



كلية العلوم
+٥٧ ٤٧١١١١ ١ ٤٧٠٠٠١٤١
FACULTE DES SCIENCES

UNIVERSITÉ IBN ZOHR

FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DES ÉTUDES DOCTORALES IBN ZOHR

Formation doctorale : Sciences, Techniques et Ingénierie

THÈSE

Présentée par

Saïd KARDELLASS

Pour l'obtention du grade de

DOCTORAT NATIONAL

Spécialité doctorale “Thermodynamique et Énergétique”

**Évaluation critique et modélisation thermodynamique
des diagrammes d'équilibres entre phases des systèmes
binaires Fe–RE (RE = Y, Ho, Tm et Lu), Ni–RE (RE = Sc, Ho,
Yb et Eu) et ternaires Ho–Ni–X (X = Fe, Ge) selon la
méthode CALPHAD**

Soutenue publiquement le 06 février 2016

Jury

M. Lahcen Bouirden,	Professeur, Faculté des Sciences–Agadir	Président du Jury
M. Najim Selhaoui,	Professeur, Faculté des Sciences–Agadir	Directeur de thèse
M. Abdelhamid Bourkba,	Professeur, Faculté des Sciences–Agadir	Rapporteur
M. Ahmed Manai,	Professeur, Faculté des Sciences Ain Chock–Casablanca	Rapporteur
M. Mohammed Kaddami,	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques–Settat	Rapporteur
Mme. Isabelle Drouelle,	Professeur, Université de Paris Sud–France	Examinatrice
M. Kamal Mahdouk,	Professeur, Faculté des Sciences–Agadir	Examineur
M. Miloud EL Hadek,	Professeur, Faculté des Sciences–Agadir	Examineur

Les travaux de cette thèse sont le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Thermodynamique & Énergétique & l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de Laboratoire de Thermodynamique et Énergétique (LTE) en collaboration avec l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO)–Université Paris Sud. Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Najim SELHAOUI pour la direction de cette thèse. Son écoute, ses conseils, sa disponibilité et son regard honnête et humain, sont les principales qualités qui ont rendu possible la présentation de ce travail. Mes remerciements vont également à Madame le Professeur Colette SERVANT Directeur de Recherches au CNRS de L'ICMMO, pour sa patience, sa pédagogie et son attention qui se sont avérées nécessaires à l'élaboration de ce travail.

Ma gratitude s'adresse aussi à Monsieur Lahcen BOUIRDEN, Professeur à l'Université Ibn Zohr, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à le remercier pour sa sympathie et pour les discussions enrichissantes.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Abdelhamid BOURKBA, Professeur à l'Université Ibn Zohr, envers Monsieur Mohammed KADDAMI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques–Settat et envers Monsieur Ahmed MANAI, Professeur à la Faculté des Sciences Ain Chock–Casablanca, de l'attention portée à ce travail en participant à ce jury en tant que Rapporteurs.

Je suis très reconnaissant envers Madame le Professeur Isabelle DROUELLE, Maître de conférence à l'université de Paris–Sud, de l'attention portée à ce travail en participant à ce jury en tant qu' Examinatrice.

Mes remerciement les plus sincères à Monsieur Kamal MAHDOUK, Professeur à l'Université Ibn Zohr, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, pour les nombreuses discussions que l'on a pu avoir ensemble et son regard critique sur mes travaux au cours de ces quatre années.

Je suis également très honoré de compter parmi les membres du jury Monsieur Miloud El HADEK, Professeur à l'Université Ibn Zohr. Je tiens à le remercier pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de thèse.

Un grand merci pour Monsieur Mohamed IDBENALI, Madame Fatima Zehra CHRIFI–ALAOUI et Monsieur Hassane ARAHMOUCH pour les éclaircissements et pour leur précieux conseils qui m'ont permis d'avancer et de mener mes travaux à terme. L'aboutissement de travail a été rendu possible grâce au soutien sans faille tout au long de ces quatre années de personnes pour qui l'amitié n'est pas un mot pris à la légère. Alors merci grandement à Anouar, Samira, Abdelah, Driss, Aissam, Hassan, Zakariae, Rachid, Radia, Jamaa, Lahoucine, Abdeljabbar, Aicha, Khadija et Rkia. J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué à faire avancer ce travail, de près ou de loin. Par leur apport direct ou indirect, formel ou informel, elles sont toutes des moteurs essentiels au développement de ce travail.

Enfin, je pense à mes proches, que ce soit ma famille ou mes amis, et à la confiance qu'ils m'ont accordé tout au long de mon parcours scientifique. Je vous en serai éternellement reconnaissant et vous dédie ce travail. Je m'excuse auprès de ceux que j'ai sans doute oubliés dans cette liste, mais que je remercie également. Pour finir, je ne manquerai pas de saluer le lecteur pour la motivation qui l'aura amené à lire le présent document et pour l'intérêt qu'il prêtera, je l'espère, à son contenu.

Table des matières

Avant-propos	i
Table des matières	ii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	x
Liste des acronymes	xiii
Liste des symboles	xv
Introduction générale	1
1 Modélisation thermodynamique de type CALPHAD	5
1.1 Introduction	5
1.2 Présentation de la méthode CALculation of PHase Diagram (CALPHAD)	6
1.3 Principe de l'optimisation	11
1.4 Logiciels de calcul	11
1.5 Procédure d'évaluation / optimisation critique des systèmes	15
1.6 Conclusions du chapitre	16
2 Modèles thermodynamiques utilisés	17
2.1 Introduction	17
2.2 Description thermodynamique des éléments purs	17
2.3 Modèles thermodynamiques utilisés pour les solutions et les composés	20
2.4 Conclusions du chapitre	37
3 Étude critique et modélisation thermodynamique des systèmes binaires Fe–Y, Fe–Ho, Fe–Lu et Fe–Tm	38
3.1 Système Fe–Y	39
3.2 Système Fe–Ho	53
3.3 Systèmes Fe–Tm et Fe–Lu	65
4 Étude critique et modélisation thermodynamique des systèmes binaires Ni–Sc, Ni–Ho, Ni–Yb et Ni–Eu	90
4.1 Système Ni–Sc	90
4.2 Système Ni–Ho	105
4.3 Systèmes Ni–Yb et Ni–Eu	119

5	Modélisation thermodynamique du système ternaire Fe–Ho–Ni	142
5.1	Introduction	142
5.2	Données de la littérature	143
5.3	Modèles thermodynamiques	147
5.4	Résultats et discussion	148
5.5	Conclusions du chapitre	151
6	Modélisation thermodynamique du système ternaire Ho–Ni–Ge	153
6.1	Introduction	153
6.2	Présentation des systèmes	153
6.3	Résultats et discussions	166
6.4	Conclusions du chapitre	174
	Conclusion générale	175
	Bibliographie	178
	Annexe	I

Liste des figures

1	Répartition du tonnage des Terres rares –ou <i>Rare earths</i> – (RE)s utilisées dans leurs principales applications [Poisson, 2012].	2
2	Courbes de démagnétisation, performances comparées des aimants industriels à base de REs [Fonseca, 2000].	3
1.1	Diagramme de phases (avec réaction eutectique) et énergies libres de Gibbs. . . .	7
1.2	Représentation schématique de la méthode CALPHAD y compris les différents chemins itératifs [Zinkevich, 2003].	8
1.3	Schéma d'utilisation du logiciel Suédois Thermo–Calc [Sundman <i>et al.</i> , 1985]. . . .	12
2.1	Énergie libre de référence de la phase c.f.c. dans un système binaire A–B dans le cas où les deux éléments A et B ont des État de référence standard –ou <i>Stable Element Reference</i> – (SER)s différents. Ce diagramme introduit la notion d'énergie de stabilité du réseau.	19
2.2	Énergie libre de Gibbs molaire d'une phase binaire idéale α , illustrant la ligne de référence.	22
2.3	Énergie libre de Gibbs molaire d'une phase ternaire α , illustrant le plan de référence. . . .	23
2.4	Influence de l'ordre du paramètre $\nu L_{A,B}^{\Phi}$ sur le terme d'énergie libre de Gibbs G . . .	25
2.5	Structure cubique centrée B2 de type CsCl, représentant l'interpénétration de deux réseaux cubiques simples.	27
2.6	(a) Espace de composition englobé par le système et (b) la surface d'énergie libre de référence décrite par l'équation (2.59) d'après Hillert et Stefansson [Hillert & Staffansson, 1970; Hillert, 2007].	31
3.1	Diagramme de phases expérimental du système Fe–Y établi par : Domagala et al. [Domagala <i>et al.</i> , 1961] (a) et Zhang et al. [Zhang <i>et al.</i> , 1992] (b).	40
3.2	Diagramme de phases Fe–Y calculé (ligne continu) avec : le modèle de Redlich–Kister (a) et le modèle de Kaptay (b), comparé aux données expérimentales : Δ de Zhang et al. [Zhang <i>et al.</i> , 1992] et $\square$ de Domagala et al. [Domagala <i>et al.</i> , 1961]. . .	47
3.3	Partie agrandie du diagramme de phases Fe–Y calculé (ligne continu) avec : le modèle de Redlich–Kister (a) et le modèle de Kaptay (b), montrant les fusions congruentes des phases : $\text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-HT}$, Fe_{23}Y_6 et Fe_3Y	48
3.4	Évolution de l'enthalpie intégrale de mélange de la phase liquide (modèle de Kaptay) avec les données expérimentales Δ de Ryss et al. [Ryss <i>et al.</i> , 1976] et celles prédites $\square$ de Miedema [Miedema, 1976].	48
3.5	Activités calculées (ligne continu) du Fe dans Y et d'Y dans Fe à $T = 1573\text{ K}$, avec : le modèle de Redlich–Kister (a) et le modèle de Kaptay (b) comparées à celles expérimentales : Δ , $\diamond$ à $T = 1573\text{ K}$ et $\square$, $\boxtimes$ à $T = 1473\text{ K}$ de Takashi et al. [Nagai <i>et al.</i> , 2010].	49

3.6	Comparaison des enthalpies de formation des phases intermétalliques par les deux formalismes à $T = 298,15$ K (∇ Redlich–Kister, $\boxtimes$ Kaptay) et à $T = 973$ K ($\diamond$ Redlich–Kister, $\square$ Kaptay) avec les données expérimentales Δ de Subramanian et Smith [Subramanian & Smith, 1984].	49
3.7	Diagramme de phases expérimental du système Fe–Ho établi par Roe et O’Keefe [Roe & O’keefe, 1970] (a) (nous avons modifié la présentation de cette figure afin de l’orienter dans le même sens que la suivante) et reporté par Okamoto [Okamoto, 1993] (b).	54
3.8	Diagramme de phases optimisé du système Fe–Ho comparé aux données expérimentales Δ de Roe et O’Keefe [Roe & O’keefe, 1970] et celles reportées par Okamoto [Okamoto, 1993] (a). Partie agrandie de ce diagramme de phases dans le côté riche en Fe (b).	59
3.9	Enthalpie intégrale de mélange calculée de la phase liquide à $T = 1850$ K.	63
3.10	Enthalpies de formation calculées des quatre phases du diagramme de phases Fe–Ho optimisé Δ comparées avec les données expérimentales $\square$ de Meschel et al. [Meschel <i>et al.</i> , 2013] et celles de prédites $\diamond$ par [Dębski <i>et al.</i> , 2014]. est la barre d’incertitude d’erreur sur Fe_2Ho selon Meschel et al. [Meschel <i>et al.</i> , 2013].	63
3.11	Diagramme de phases Fe–Ho calculé lorsque la phase liquide est suspendue.	64
3.12	Diagramme de phases expérimental du système Fe–Lu établi par Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] (a) et reporté par Okamoto [Okamoto, 1993] (b).	66
3.13	Diagramme de phases expérimental du système Fe–Tm établi par Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] (a) et reporté par Okamoto [Okamoto, 1993] (b).	70
3.14	Diagramme de phases Fe–Lu calculé sans prendre en compte le ferromagnétisme des quatre phases comparé avec les données expérimentales Δ de Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] et $\square$ d’Okamoto [Okamoto, 1993](a). Partie agrandie du diagramme de phases Fe–Lu calculé sans prendre en compte le ferromagnétisme des quatre phases dans le coin riche en Fe, montrant les équilibres invariants (b).	77
3.15	Diagramme de phases Fe–Lu calculé, montrant que $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{LT}$ n’est pas stable à partir de la température 88 jusqu’à 0°C , comparé aux données expérimentales Δ de Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] et $\square$ d’Okamoto [Okamoto, 1993].	77
3.16	Énergies libres de Gibbs standards et enthalpies de formation calculées des quatre composés Fe_pLu_q sans tenir compte de leur ferromagnétisme : ${}^0G^{298,15}$ ($\boxtimes$), ${}^0H^{298,15}$ (ligne discontinue avec $\square$, et est la barre d’incertitude d’erreur du composé Fe_2Lu [Meschel <i>et al.</i> , 2013]), ou en tenant compte de leur ferromagnétisme : ${}^0G_M^{298,15}$ (ligne en pointillée avec $\diamond$), ${}^0H_M^{298,15}$ (ligne continue avec Δ), (ligne continue avec $\times$) [Dębski <i>et al.</i> , 2014], ${}^0G_{mag}^{298,15}$ (ligne continue avec ∇). Autres données $\times$ de [De Boer <i>et al.</i> , 1988], $\star$ (ab-initio) de [Meschel <i>et al.</i> , 2013], $\odot$ de [Latini <i>et al.</i> , 2013], $\star$ de [Gozzi & Iervolino, 2005].	80
3.17	Capacités calorifiques C_p calculées des deux composés Fe_2Lu (a) et $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{LT}$ (b) (ligne en pointillés) avec les données expérimentales de [Germano & Butera, 1981; Tereshina & Andreev, 2010] (ligne en gras).	84
3.18	Diagramme de phases Fe–Tm calculé, comparé avec les données Δ de Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] et d’Okamoto [Okamoto, 1993] (a). Partie agrandie du diagramme de phases Fe–Tm calculé dans le coin riche en Fe, montrant les équilibres invariants (b).	84
3.19	Diagramme de phases Fe–Tm calculé montrant l’instabilité du composé $\text{Fe}_{17}\text{Tm}_2$ à basse température comparé aux données expérimentales Δ de Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] et d’Okamoto [Okamoto, 1993].	85

3.20	Énergies libre de Gibbs standards et enthalpies de formation calculées des quatre composés Fe_pTm_q sans tenir compte de leur ferromagnétisme : ${}^0G^{298,15}$ ($\boxtimes$), ${}^0H^{298,15}$ (ligne discontinue avec $\square$, et $ $ est la barre d'incertitude d'erreur du composé Fe_2Tm [Meschel <i>et al.</i> , 2013]), ou en tenant compte de leur ferromagnétisme : ${}^0G_M^{298,15}$ (ligne en pointillés avec $\diamond$), ${}^0H_M^{298,15}$ ($\triangle$ ligne continue), ${}^0G_{mag}^{298,15}$ (∇ ligne continue), $\div$ de [Meschel <i>et al.</i> , 2013], $\star$ de [Dębski <i>et al.</i> , 2014], $\times$ de [Dębski <i>et al.</i> , 2014; Miedema <i>et al.</i> , 1989], $\odot$ de [Gozzi & Iervolino, 2005], $\bullet$ de [De Boer <i>et al.</i> , 1988], $+$ de [Dębski <i>et al.</i> , 2014], $\ast$ de [Germano & Butera, 1981], $\wedge$ de [Germano <i>et al.</i> , 1981], γ de [Dariel <i>et al.</i> , 1974], $\square$ de [Meschel <i>et al.</i> , 2013].	86
3.21	Capacité calorifique calculée de Fe_2Tm (ligne en pointillés) comparée avec les données expérimentales de Germano et Butera [Germano & Butera, 1981] (ligne continue en gras).	88
4.1	Diagramme de phases expérimental du système Ni–Sc établi et révisé dans le domaine (a) 0 – 80 at. % Sc par [Markiv <i>et al.</i> , 1978; Maslennkov & Braslavskaya, 1984] et (b) 0 – 100 at. % Sc par Okamoto <i>et al.</i> [Okamoto, 2000] (lignes en tireté rouge) et Semenova <i>et al.</i> [Semenova & Rusetskaya, 1997] (ligne continue).	94
4.2	Diagramme de phases calculé du système Ni–Sc (ligne continue) en utilisant les paramètres thermodynamiques optimisés avec le modèle de Kaptay (a) et le modèle de Redlich–Kister (b), comparé aux données expérimentales $\square$ 0 – 80 at. % Sc par [Markiv <i>et al.</i> , 1978; Maslennkov & Braslavskaya, 1984] et $\triangle$ 0 – 100 at. % Sc d'Okamoto [Okamoto, 2000] (lignes en tireté rouge) et Semenova <i>et al.</i> [Semenova & Rusetskaya, 1997].	100
4.3	Parties agrandies des diagrammes de phases calculés du système Ni–Sc en utilisant les paramètres thermodynamiques optimisés avec le modèle de Kaptay (a) et le modèle de Redlich–Kister (b) montrant les fusions congruentes des phases Ni_7Sc_2 , Ni_2Sc et NiSc	100
4.4	Comparaison des enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide calculées à $T = 1870$ K en utilisant les paramètres thermodynamiques optimisées en se basant sur le modèle de Kaptay (ligne en pointillé verte), celui de Redlich–Kister (ligne tireté rouge) avec celles calculées en utilisant le modèle des associés selon [Zhu <i>et al.</i> , 2015] (ligne plein), expérimentales $\triangle$ d'Esin <i>et al.</i> [Esin <i>et al.</i> , 1985] et prédites $\circ$ de [Niessen <i>et al.</i> , 1988] (a). Entropies de mélange de la phase liquide calculées à $T = 1870$ K en utilisant le modèle de Redlich–Kister (ligne plein) et le modèle de Kaptay (ligne en pointillée) (b).	101
4.5	$\bullet$ Enthalpies (a) et entropies (b) de formation des composés intermétalliques calculées avec le modèle de Redlich–Kister (ligne supérieure en pointillés avec $\boxtimes$ dans (a) et (b)) et le modèle de Kaptay (ligne supérieure tiretée dans (a), continue dans (b) avec $\diamond$), comparées avec les données expérimentales $\square$ de [Selhaoui & Kleppa, 1993] ou celles prédites par [De Boer <i>et al.</i> , 1980] (ligne continue avec $\triangle$). $\bullet$ Évolution des énergies libres de Gibbs durant la formation des composés intermétalliques à $T = 988$ K : – déterminée expérimentalement par [Kononov & Polyakov, 1996] représentée par la ligne inférieure en pointillés avec ∇ ; – calculée (ligne intermédiaire en pointillés avec $+$).	101
4.6	Diagramme de phases calculé du système Ni–Sc lorsque la phase liquide est suspendue.	104
4.7	Diagramme de phases expérimental du système Ni–Ho établi par Huaiying <i>et al.</i> [Huaiying <i>et al.</i> , 1991].	105

4.8	Diagramme de phases calculé du système Ni–Ho (ligne continue) avec les données optimisées dans ce travail, comparé aux données expérimentales Δ de Huaiying et al. [Huaiying et al., 1991].	115
4.9	Partie agrandie du diagramme de phases Ho–Ni calculé dans le côté riche en Ho (a) et montrant le domaine d’homogénéité de la phase HoNi ₂ (sous-stœchiométrique en Ho) entre 0,655 à 0,667 at. Ho (b).	116
4.10	Enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide calculées à T = 1500 K et 2000 K (ligne en pointillées). Énergies libres de Gibbs de la phase liquide calculées à T = 1500 K (ligne discontinue), à T = 2000 K (ligne continue) comparées aux résultats expérimentaux * et O de [Nikolaenko & Beloborodova, 1991] (les états de référence sont : Ho liquide et Ni liquide).	117
4.11	Comparaison des enthalpies de formation et énergies libres de Gibbs calculées des neuf composés intermétalliques avec les données expérimentales. HMR calculée avec les présentes données (ligne continue avec Δ), HMR prédites à partir du modèle de Miedema [Dębski et al., 2014] (ligne en pointillée avec ∇), GMR calculée avec les présentes données (line discontinue avec $\square$). (+) donnée calculée de β Ho ₃ Ni ₂ ; ($\diamond$) donnée expérimentale de [Guo & Kleppa, 1998] avec est la faible incertitude d’erreur sur HoNi et HoNi ₅ ; ($\boxtimes$) (HMR par Calorimétrie différentielle à balayage –ou <i>Differential Scanning Calorimetry</i> – (DSC)) [Guo & Kleppa, 1998] ; (O) mesuré par le biais Mesures de Force Électromotrice –ou <i>Electromotive Force Measurements</i> – (FEM) par Gozzi et Iervolino [Gozzi & Iervolino, 2005].	117
4.12	Entropies (ligne continue) et capacités calorifiques (ligne discontinue) des composés intermétalliques du système Ho–Ni.	118
4.13	Diagramme de phases Ho–Ni calculé lorsque la phase liquide est suspendue.	118
4.14	Diagramme de phases évalué du système Ni–Yb présenté par Berezutskii et al. [Berezutskii et al., 2014] (ligne continue en gras) en comparaison avec celui expérimental de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] (ligne en pointillée).	125
4.15	Diagramme de phases évalué du système Ni–Eu présenté par Berezutskii et al. [Berezutskii et al., 2014] (ligne continue en gras) en comparaison avec celui expérimental de Tung et Nash [Tung & Nash, 1989] (ligne en pointillée).	128
4.16	Diagramme de phases calculé du système Ni–Yb pendant l’optimisation I en comparaison avec quelques points expérimentaux Δ de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973].	129
4.17	Partie agrandie du diagramme de phases calculé du système Ni–Yb pendant l’optimisation I montrant les modes de décompositions des composés intermétalliques (a) et la partie très riche en Yb (b).	130
4.18	Enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide, calculées aux températures 1000 K (ligne continue), 1500 K (ligne tiretée) et 1800 K (petits points) (a). Énergies libres de Gibbs de mélange de la phase liquide, calculées aux températures 1000 K (ligne continue), 1500 K (ligne tiretée) et 1800 K (petits points) (b).	130
4.19	Enthalpies de mélange de la phase liquide calculées à T = 1500 K (ligne continue) comparées aux celles Δ mesurées par [Berezutskii et al., 2014] avec est la barre d’incertitude d’erreur.	131
4.20	Enthalpies de formation des composés intermétalliques calculées pendant l’optimisation II (ligne continue avec $\diamond$) comparées aux différentes données expérimentales $\square$ (est la barre d’incertitude d’erreur) de Brutti et al. [Brutti et al., 2002], $\boxtimes$ de Berezutskii et al. [Berezutskii et al., 2014], Δ prédites par Miedema [Niesen et al., 1983], $\times$ de [Borzone et al., 2001], ∇ de [Di Pascasio et al., 2002], + de [Bayanov, 1973].	132

4.21	Diagramme de phases Ni–Yb calculé pendant l’optimisation I lorsque la phase liquide est suspendue.	132
4.22	Diagramme de phases calculé du système Ni–Yb pendant l’optimisation II comparé avec les données expérimentales Δ de Berezutskii et al. [Berezutskii et al., 2014] (a). Partie agrandie de ce diagramme de phases montrant le mode de décomposition du composé équi-atomique NiYb (b).	133
4.23	Enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide, calculées aux températures 1000 K (ligne continue), 1500 K (ligne tiretée) et 1800 K (petits points) comparées aux celles mesurées Δ par Berezutskii et al. [Berezutskii et al., 2014] (a). Énergies libres de Gibbs de mélange de la phase liquide, calculées aux températures 1000 K (ligne continue), 1500 K (ligne tiretée) et 1800 K (petits points) (b).	133
4.24	Activités calculées de la phase liquide selon les deux optimisations I (a) et II (b) du Ni dans Yb (ligne continue) et d’Yb dans Ni (ligne tiretée) à $T = 1600$ K dans le système Ni–Yb comparées aux données expérimentales $\square$ et Δ de [Berezutskii et al., 2014].	137
4.25	Diagramme de phases calculé du système Ni–Eu en comparaison avec quelques points expérimentaux Δ de [Berezutskii et al., 2014] (a). Zoom de la partie la plus riche en Ni montrant la réaction péritectique et l’étendue du domaine du monotectique à la base (b).	137
4.26	Enthalpies de formation des composés intermétalliques calculées pendant ce travail Δ comparés aux celles $\square$ déterminées par [Berezutskii et al., 2014; Cignini et al., 2003].	139
4.27	Enthalpies de mélange de la phase liquide calculées à $T = 1600$ K (ligne continue) comparées aux celles Δ mesurées par [Berezutskii et al., 2014] avec $ $ est la barre d’incertitude d’erreur.	139
4.28	Activités calculées du Ni dans l’Eu (ligne continue mince) et d’Eu dans Ni (ligne tiretée mince) à $T = 1600$ K dans le système Ni–Eu comparées aux données expérimentales de [Berezutskii et al., 2014] (lignes continues et tiretées en gras).	140
5.1	Diagramme de phases Fe–Ni évalué par Cacciamani et al. [Cacciamani et al., 2006] montrant les équilibres des phases stables.	143
5.2	Diagramme de phases du système Fe–Ni ré-optimisé dans ce travail selon les travaux de Cacciamani et al. [Cacciamani et al., 2010].	145
5.3	Diagramme de phases expérimental du système Fe–Ho–Ni ($\text{Ho} \leq 33,3$ at. %) à la température ambiante selon Xin et al. [Xin et al., 1993] ; a) les régions de phases : • monophasées, ● biphasées et O triphasées. b) les régions bleues : solutions solides monophasées bcc dans le coin riche en Fe et fcc ordonné autour de FeNi_3 , triangles jaunes : régions triphasées.	145
5.4	Section isotherme à 25°C du système Fe–Ho–Ni évaluée par Raghavan [Raghavan, 2001].	146
5.5	Section isotherme calculée du système ternaire Fe–Ho–Ni à $T = 300$ K (a). Comparaison avec données expérimentales de Xin et al. [Xin et al., 1993] Δ : Domaines monophasés, $\square$: domaines biphasés et $\diamond$: domaines triphasés.	150
5.6	Liquidus calculé du système Fe–Ho–Ni. La température T / K (enregistrée sur le troisième axe z) est donnée par l’équation $\text{axe } z = 967,6 + 82,51 \times z$. Les chiffres de 1 à 7 représentent la valeur de z dans cette équation, par exemple, pour $z = 1$, la température du liquidus correspond à $1050,11$ K.	151
5.7	Isoplèthe calculée avec l’équation $x_{(\text{Fe})} - x_{(\text{Ni})} = 0,0$, c’est-à-dire le long de la ligne Ho–(0,5Ni – 0,5Fe).	151

5.8	Isoplèthe calculée avec l'équation $x_{(Fe)} - x_{(Ho)} = 0,0$, c'est-à-dire le long de la ligne Ni-(0,5Ho-0,5Fe).	152
5.9	Isoplèthe calculée avec l'équation $x_{(Ni)} - x_{(Ho)} = 0,0$, c'est-à-dire le long de la ligne Fe-(0,5Ni-0,5Ho).	152
6.1	Diagramme de phases calculé du système binaire Ho-Ni en tenant compte les domaines d'homogénéité des sept phases observés par Morozkin et al. [Morozkin et al., 2015].	154
6.2	Diagramme de phase expérimental du système Ge-Ni présenté par [Nash & Nash, 1987] comparé aux données expérimentales × de [Ruttewit & Masing, 1940], □ d' [Ellner et al., 1971], ○ et △ de [Dayer & Feschotte, 1980].	155
6.3	Diagramme de phases calculé du système Ge-Ni selon liu et al. [Liu et al., 2010].	155
6.4	Zoom de la partie encadrée en vert dans le diagramme de phases publié par liu et al. [Liu et al., 2010] (a). Zoom de la partie tiretée encadrée en blue dans le même diagramme de phases (b).	156
6.5	Diagramme de phases du système Ho-Ge établit par [Eremenko et al., 1980].	157
6.6	Diagramme de phases calculé du système binaire Ge-Ho.	163
6.7	Section isotherme à $T = 1070\text{ K}$ (797 °C) du système Ho-Ni-Ge présentée par Morozkin et al. [Morozkin et al., 2015].	165
6.8	Section isotherme calculée à $T = 1070\text{ K}$ (797 °C) du système ternaire Ho-Ni-Ge.	166
6.9	Nappes de liquidus calculées à différentes températures constantes sur la projection du liquidus ternaire du système Ho-Ni-Ge (a). Lignes monovariantes impliquant la phase liquide (b).	167
6.10	Isoplèthe calculée à $x_{(Ni)}=x_{(Ho)}$	168
6.11	Isoplèthe calculée à $x_{(Ho)}=x_{(Ge)}$	169
6.12	Isoplèthe calculée à $x_{(Ge)}=x_{(Ni)}$	169

Liste des tableaux

2.1	Équations géométriques utilisées pour représenter les enthalpies libres d'excès pour les solutions de substitutions.	36
3.1	Points spéciaux du diagramme de phases Fe–Y évalué et montré dans les figures 3.1a et 3.1b comparés à ceux calculés selon les deux optimisations par les deux modèles de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948] et de Kaptay [Kaptay, 2004, 2008a,b].	40
3.2	Structures cristallographiques des phases présentes dans le système Fe–Y.	44
3.3	Températures de Curie expérimentales et moments magnétiques expérimentaux des composés intermétalliques du système Fe–Y.	45
3.4	Comparaison des enthalpies de formation calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Fe–Y.	46
3.5	Entropies de formation des composés intermétalliques du système Fe–Y à T = 973 K [Subramanian & Smith, 1984] et potentiels chimiques à T = 1573 K [Nagai <i>et al.</i> , 2010] comparés avec les propriétés calculées.	50
3.6	Paramètres thermodynamiques optimisés du système Fe–Y (J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . et J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . K ⁻¹). Comparaison entre les équations de Kaptay et de Redlich–Kister pour les phases en solution.	51
3.7	Points spéciaux du diagramme de phases Fe–Ho évalué dans la présente modélisation et montré dans les figures 3.7a et 3.7b.	55
3.8	Données des structures cristallographiques des phases du système Fe–Ho.	58
3.9	Comparaison des enthalpies $\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , entropies $\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T de formation et capacités calorifiques C_p calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Fe–Ho.	60
3.10	Températures de Curie expérimentales et moments magnétiques expérimentaux des composés intermétalliques du système Fe–Ho.	61
3.11	Paramètres thermodynamiques optimisés du système Fe–Ho (J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . et J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . K ⁻¹).	62
3.12	Équilibres invariants dans le système Fe–Ho. Comparaison entre différentes données expérimentales disponibles et celles calculées par l'optimisation en se basant sur le modèle de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948].	64
3.13	Structures cristallines des phases présentes dans les deux systèmes Fe–RE (RE = Lu ou Tm).	68
3.14	Comparaison des enthalpies $\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , entropies de formation $\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T et capacités calorifiques C_p calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Fe–Lu.	70
3.15	Comparaison des enthalpies $\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , entropies $\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T de formation et capacités calorifiques C_p calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Fe–Tm.	72

3.16	Températures de Curie expérimentales et moments magnétiques expérimentaux des composés intermétalliques du système Fe–RE (RE = Lu, Tm)	74
3.17	Paramètres thermodynamiques optimisés du système Fe–Lu (J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . et J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . K ⁻¹).	75
3.18	Réactions invariantes dans le système Fe–Lu. Comparaison entre les données expérimentales de [Kolesnichenko <i>et al.</i> , 1972b; Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993] et les valeurs calculées après l'optimisation en utilisant l'équation de Redlich–Kister et en tenant compte ou non du ferromagnétisme des quatre phases.	79
3.19	Paramètres thermodynamiques optimisés du système Fe–Tm (J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . et J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . K ⁻¹).	80
3.20	Réactions invariantes dans le système Fe–Tm. Comparaison entre les données expérimentales de [Kolesnichenko <i>et al.</i> , 1972b; Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993] et les valeurs calculées après l'optimisation en utilisant l'équation de Redlich–Kister et en tenant compte ou non du ferromagnétisme des quatre phases.	82
3.21	Comparaison de l'énergie libre de Gibbs (J. mol ⁻¹ . at ⁻¹) magnétique calculée des composés Fe _p RE _q avec la valeur calculée à partir des équations de [Dinsdale, 1991]. Évolution des enthalpies (J. mol ⁻¹ . at ⁻¹), entropies (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹) et capacités calorifiques (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹) magnétiques avec des températures < ou > à la température de Curie T _C	86
3.22	Comparaison entre les enthalpies ⁰ H _{mag} ^{298,15} , entropies ⁰ S _{mag} ^{298,15} et capacités calorifiques ⁰ C _{p mag} ^{298,15} magnétiques des composés intermétalliques Fe _p RE _q (RE = Lu, Tm) et celles calculées à partir de la formule de Dinsdale [Dinsdale, 1991].	89
4.1	Structures cristallines des phases présentes dans le système Ni–Sc.	92
4.2	Comparaison des enthalpies de formation calculées, mesurées et prédites des composés intermétalliques du système Ni–Sc.	96
4.3	Réactions invariantes dans le système Ni–Sc. Comparaison entre les différentes données expérimentales et celles calculées après l'optimisation en utilisant les deux modèles : Redlich–Kister et Kaptay.	97
4.4	Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ni–Sc (J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . et J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . K ⁻¹). Comparaison entre les équations de Kaptay et de Redlich–Kister pour les phases en solution.	102
4.5	Structures cristallines des phases présentes dans le système Ni–Ho.	108
4.6	Comparaison des enthalpies $\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , entropies $\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T de formation et capacités calorifiques C _p calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Ni–Ho.	110
4.8	Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ni–Ho (J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . et J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . K ⁻¹).	111
4.7	Températures de Curie expérimentales et moments magnétiques expérimentaux des composés intermétalliques du système Ni–Ho.	113
4.9	Réactions invariantes dans le système Ni–Ho. Comparaison entre les données expérimentales de Huaiying et al. [Huaiying <i>et al.</i> , 1991] et celles calculées après l'optimisation en utilisant le modèle de Redlich–Kister.	114
4.10	Structures cristallines des phases présentes dans les système Ni–RE (RE = Yb, Eu).	121
4.11	Réactions invariantes dans le système Ni–Yb. Comparaison entre les différentes données expérimentales et celles calculées après les deux optimisations I et II en utilisant les polynômes de Redlich–Kister.	123
4.12	Comparaison des enthalpies et entropies de formation calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Ni–Yb.	126

4.13	Enthalpies (kJ. mol^{-1}), Entropies ($\text{kJ. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) de formation et énergies libres de Gibbs (kJ. mol^{-1}) calculés des deux phases NiYb_LT et NiYb_HT à $T = 298,15 \text{ K}$.	131
4.14	Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ni-Yb ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$, et $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) selon les deux optimisations I et II.	134
4.15	Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ni-Eu ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$, et $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).	138
4.16	Comparaison des enthalpies et entropies de formation calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Ni-Eu.	139
4.17	Équilibres invariants dans le système Ni-Eu. Comparaison entre différentes données expérimentales disponibles et celles calculées par l'optimisation en se basant sur le modèle de Redlich-Kister [Redlich & Kister, 1948].	140
5.1	Structures cristallines des phases stables du système Fe-Ni selon Cacciamani et al. [Cacciamani <i>et al.</i> , 2010].	144
5.2	Paramètres thermodynamiques optimisés du système ternaire Fe-Ho-Ni ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$).	149
6.1	Données cristallographiques des composés ternaires appartenant au système Ho-Ni-Ge selon Morozkin et al. [Morozkin <i>et al.</i> , 2015].	158
6.2	Comparaison des enthalpies de formation calculées, mesurées et prédites des composés intermétalliques du système Ho-Ge.	160
6.3	Réactions invariantes calculées dans le système Ho-Ge comparées aux celles expérimentales d'[Eremenko <i>et al.</i> , 1980].	162
6.4	Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ge-Ho ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$, et $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).	163
6.5	Comparaison des enthalpies de formation ΔH_f en $\text{kJ. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ des douze composés ternaires présents dans le système ternaire Ho-Ni-Ge estimées et calculées* durant ce travail.	167
6.6	Paramètres thermodynamiques en $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$, et $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ du système binaire Ge-Ni selon [Liu <i>et al.</i> , 2010] et ceux du système ternaire Ho-Ni-Ge pendant ce travail.	170
6.7	Équilibres invariants ternaires calculés dans le système Ho-Ni-Ge durant ce travail.	173

Liste des acronymes

ADICALO Calorimétrie Adiabatique –ou *Adiabatic calorimetry*–. 56, 60, 67, 71, 72, 157

ATD Analyse Thermique Différentielle –ou *Differential Thermal Analysis*–. 9, 53, 66, 67, 91, 94, 96, 105, 106, 119, 125, 156

ATM Analyse thermomécanique –ou *Thermomechanical analysis*–. 9

ATS Analyse Thermique Simple –ou *Simple thermal analysis*–. 9

BIN Base de données SGTE de Solutions d’alliages BINaires. 12

CALPHAD CALculation of PHase Diagram. ii, iv, 3–8, 12, 16, 20, 35, 37, 39, 65, 105, 142, 144, 151, 153, 175, III

CSRO Effet d’ordonnement chimique à courte distance –ou *Chemical Short Range–Ordering Effect*–. 34

CVM Méthode Variationnelle des Amas –ou *Cluster Variation Method*–. 10

DFT Théorie de la Fonctionnelle de la Densité –ou *Density Functional Theory*–. 10

DGM Force motrice –ou *Driving force per mole component*–. 6, 7

DSC Calorimétrie différentielle à balayage –ou *Differential Scanning Calorimetry*–. vii, 43, 56, 60, 67, 71, 72, 95–97, 107, 110, 111, 115, 117, 119, 124, 126, 127, 136, 139, 140, 157, 161

EPMA Analyses Chimiques à la Microsonde Électronique –ou *Electron Probe Micro Analysis*–. 9, 43, 91, 105, 106, 119, 125, 145, 147, 156, 165

FEM Mesures de Force Électromotrice –ou *Electromotive Force Measurements*–. vii, 9, 43, 46, 60, 70–72, 107, 111, 115, 117, 126, 139, 157, 160, 161

GES *Gibbs Energy System*. 12, 13

IRSID Base de données SGTE des alliages métalliques. 12

JEEP XL^{ÉMES} Journées d’Étude des Équilibres entre Phases JEEP 2014 –ou 40th *edition of the Joint European days on Equilibrium between Phases*–. 128, 177

KEM Méthode d’Effusion de Knudsen –ou *Knudsen Effusion Method*–. 9, 43, 124, 126, 127

KTH Institut Royal de Technologie de Stockholm en Suède –ou *Royal Institute of Technology in Stockholm*–. 12

- MEB** Microscopie Électronique à Balayage –ou *Scanning Electron Microscopy*–. 9, 105, 106
- MET** Microscopie Électronique à Transmission –ou *Transmission Electron Microscopy*–. 9, 91
- MQM** Modèle Quasichimique Modifié –ou *Modified Quasichemical Model*–. 73
- PARROT** *Parameter optimizations*. 3, 13, 15
- POLY** *Equilibrium Calculations*. 13
- POST** *Processing of various phase diagrams*. 13
- PPMS** *Physical Properties Measurement System by Quantum design, USA*. 67
- RE** Terres rares –ou *Rare earths*–. iv, x, xi, 1–4, 38, 43, 53, 54, 56, 57, 67–69, 71–74, 85–88, 90, 91, 105–107, 121, 126, 153, 155, 156, 175, 177, III
- SER** État de référence standard –ou *Stable Element Reference*–. iv, 18, 19, 26
- SGTE** Groupe Scientifique Thermodata Europe –ou *Scientific Group Thermodata Europe*–. 12, 18, 147
- SM** Modèle de Solution –ou *Solution Model*–. 39, 66, 68, 69, 92, 93, 108, 109, 121, 122, 142, 147, 176, 177
- SOM** Microscopie Optique –ou *Scanning Optical Microscopy*–. 9
- SSOL** Base de données SGTE de SOLutions. 12
- SSUB** Base de données SGTE de SUBstances. 12
- TDB** Base de Données Thermodynamique –ou *Thermo DataBase*–. 13
- TM** Métaux de transition –ou *Transition metal*–. 2, 3, 175, 177, III
- TSM** Modèle comportant deux Sous-Réseaux –ou *Two Sublattices Model*–. 39, 65, 68, 69, 92, 93, 108, 109, 121, 122, 176, 177
- TSMS** Modèle comportant deux sous-réseaux avec une substitution dans chaque sous-réseau –ou *Two Sublattices Model with Substitution in each sublattice*–. 39, 65, 68, 73, 92
- XRD** Diffraction par ray-X –ou *X-Ray Diffraction*–. 53, 56, 66, 67, 91, 105–107, 119, 125, 126, 128, 145, 147, 154, 156, 165

Liste des symboles

a_i Activité de l'espèce i , $a_i = \exp[\mu_i / (R \times T)]$. 9

β_0 Moment magnétique moyen par atome. 18–20

C_p Capacité calorifique à pression constante. v, x, xi, 9, 20, 26, 63, 72, 78, 83–85, 87, 110, 115, 148

δ Force motrice. 6

G Énergie libre de Gibbs. iv, 5–9, 12, 13, 16, 17, 20, 25, 30, 53, 73, 115, 120, III

H Enthalpie de formation. 9, 13, 115

H_p Enthalpie partielle. 9

k_B Constante de Boltzmann, qui, multipliée par le nombre d'Avogadro $N_{Avogadro}$, donne la constante molaire des gaz parfaits, $k_B \times N_{Avogadro} = R$. 21, 22, 26, 29, 30

$L_{i,j}^v$ Paramètre d'interaction binaire entre i et j d'ordre v . 24

μ_i Potentiel chimique du constituant i . 9

N_{Av} Nombre d'Avogadro. 24

n_i Nombre de moles. 6, 13, 15, 22

n_{Va}^s Nombre des lacunes dans le sous-réseau s. 28

n_{ws} Densité électronique. 34, 35

P Pression. 5, 6, 13, 15

Φ Phase : liquide, fcc_A1, bcc_A2, hcp_A3, 20–22, 25, 29, 32, 35–37, 147

R Constante des gaz parfaits. 18, 19, 22, 24, 26, 30, 32, 147, 148

S Entropie. 5, 13, 26, 29, 30, 115, 129, I

T Température thermodynamique, telle que : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15^{\circ}C$ où $\theta(^{\circ}C)$ étant l'échelle Celsius. 5, 6, 13, 15, 18–20, 22, 24, 26, 30, 32, 35, 47, 112, 115, 129, 147, 148, 176, I, II

T_C Température de Curie. xi, 2, 18, 20, 43, 86–88, 144, III

T_N Température de Néel. [18](#), [20](#)

τ Température de Curie T_C pour les phases ferromagnétiques bcc_A2 et température de Néel T_N pour les phases fcc_A1. [18](#), [19](#), [25](#)

U Énergie interne. [5](#)

v Ordre de développement du polynôme de Redlich–Kister. [24](#)

V Volume. [5](#)

x_i Fraction molaire du constituant i . [22](#), [35](#)

x_i^Φ Fraction molaire du composé i dans la phase Φ . [22](#), [24](#), [29](#)

Introduction générale

Les diagrammes de phases ont été toujours une source importante d'informations pour le développement et la conception de nouveaux matériaux. Cela a conduit à des améliorations considérables dans les techniques expérimentales qui, à présent, ont atteint un très haut niveau de précision. Toutefois, en considérant les demandes croissantes de matériaux de haute technologie qui sont généralement très complexes, il est important que des prévisions théoriques guident le travail expérimental. Une telle possibilité est d'appliquer les principes de la physico-chimie afin de pouvoir calculer les équilibres polyphasés des systèmes multi-constitués. Une telle approche s'avère très puissante dans la définition des expérimentations, généralement coûteuses, à réaliser et permet également d'en réduire le nombre.

Le recours à la modélisation numérique est l'approche qui permet de répondre au besoin actuel de caractériser des systèmes thermodynamiques complexes. Elle a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique.

Les terres rares REs représentent le groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). On distingue les terres cériques, légères (lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd) et samarium (Sm)) et des terres yttriques, plus lourdes (les autres REs). Les REs forment le plus grand groupe d'éléments ayant un comportement chimique cohérent [Chakhmouradian & Wall, 2012]. Cette particularité résulte de leur configuration électronique. Tout au long de la série des lanthanides, soit du La (numéro atomique 57) au Lu (numéro atomique 71), les électrons sont ajoutés à la couche électronique interne 4f plutôt qu'à une couche externe. Les électrons 4f sont ainsi protégés par les électrons se trouvant dans les couches externes 5s et 5p et, par conséquent, ne participent pas aux liaisons chimiques. À cause de ce blindage, le rayon ionique des REs diminue progressivement avec l'augmentation du numéro atomique (de 102 pm pour (La) à 86 pm pour (Lu)), un effet connu sous le nom de « contraction des lanthanides » [Schijf, 1992]. Ces quinze dernières années, les REs sont devenues indispensables à l'élaboration de produits de hautes technologies critiques en matière d'énergie ou d'application militaire [Buschow, 1984a; Geusic *et al.*, 1964; Ohno & Abe, 1987; Sato *et al.*, 2002]. Au départ, elles constituaient un très faible marché, mais le développement des technologies propres dans les années 1990, à l'initiative des pays développés, a conduit à une explosion de la demande (alliages métalliques pour les batteries, aimants permanents pour les éoliennes, luminophores pour l'éclairage de basse énergie) [Buschow, 1984b; Croat *et al.*, 1984; Paul-Boncour *et al.*, 1987; Sagawa, 2001; Savitsky *et al.*, 1983]. En 2011, la Chine diminue brutalement ses quotas d'exportation des REs, mettant dans une situation délicate l'industrie basée sur celles-ci qui réalise brutalement, mais un peu tard, que la Chine est en position de monopole (elle en fournit 97 %) [Hatch, 2012]. Pékin, qui a en fait mesuré le danger des dégâts environnementaux créés par leur extraction intensive, souhaite elle aussi trouver des approvisionnements extérieurs. Par ailleurs, elle veut profiter de sa croissance interne pour assurer la fourniture des meilleurs produits finis sur son marché et prendre définitivement une position de leader mondial sur les

produits de technologie propre comme les véhicules électriques (aimants NdFeB avec la composition $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), les véhicules hybrides (batteries à l'Hydruure de Métal Nickel NiMH), les éoliennes (aimants NdFeB), et les ampoules fluorescentes de basse énergie (yttrium, europium et terbium), mais aussi de nombreux autres produits contenant des composants à base de REs comme les avions à réaction, les équipements militaires, le contrôle de la pollution des moteurs à combustion, l'imagerie médicale, la radiothérapie et d'autres équipements électriques ou électroniques comme les condensateurs céramiques, les supraconducteurs, les ordinateurs et les smartphones [Bao *et al.*, 2008; Hou, 2005; Zhou & Gao, 2011] (voir figure 1).

Cependant, les REs étant des sous-produits de ressources minières, l'obtention d'un produit pur est un processus extrêmement long, gourmand en ressources naturelles, polluant et souvent associé à des éléments radioactifs (le thorium qui fait partie des actinides, ...). En effet, les produits chimiques utilisés dans les étapes de raffinage du minerai ont été responsables de maladies, d'intoxications, de pollution de rivières et de destruction de terrains agricoles.

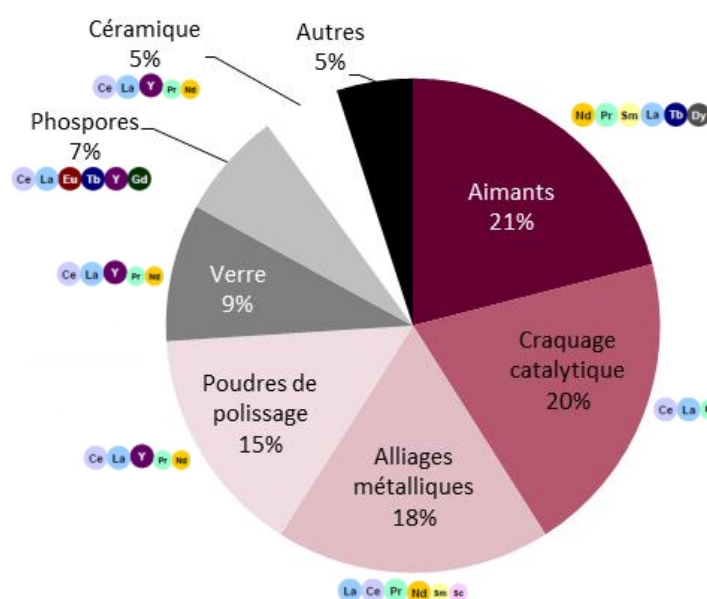


FIGURE 1 – Répartition du tonnage des REs utilisées dans leurs principales applications [Poisson, 2012].

Parmi les matériaux qui ont trouvé un développement et un progrès remarquables au cours de ces dernières années sont les matériaux magnétiques à base de RE-Métaux de transition –ou *Transition metal*– (TM). Ces composés forment des matériaux largement utilisés dans le domaine des aimants permanents de hautes performances comme ceux les plus commercialisés actuellement Nd-Fe-B et SmCo_5 ($T_C > 700^\circ\text{C}$) dont les produits d'énergie volumique sont supérieurs à $0,16 \text{ MJ/m}^3$ pour des champs coercitifs de l'ordre de 800 kA/m contre des valeurs ne dépassant pas 30 à 50 kJ/m^3 pour les ferrites ou les alliages Al-Ni-Co (voir figure 2) [Fonseca, 2000]. Cela a permis une miniaturisation mise à profit dans de nombreux dispositifs (par exemple dans l'audiovisuel pour la mise au point d'écouteurs miniatures avec les baladeurs).

L'origine de ces propriétés magnétiques exceptionnelles est due principalement à la coexistence de deux types complémentaires de magnétisme : le magnétisme localisé caractéristique des électrons 4f des REs et le magnétisme itinérant des électrons 3d des TMs tels que le fer et le nickel. Les REs apportent ainsi leur forte anisotropie magnéto-cristalline grâce aux interactions entre leur moment orbital et le champ cristallin et les métaux 3d apportent quant à eux leur forte aimantation et une température de Curie élevée (supérieures à $350 - 500^\circ\text{C}$) grâce aux interactions d'échange importantes entre les éléments 3d. Ces composés magnétiques peuvent présenter des propriétés d'aimants permanents exceptionnelles. En plus de la combinaison des deux comportements magnétiques des éléments 4f et 3d, le rayon atomique des éléments de

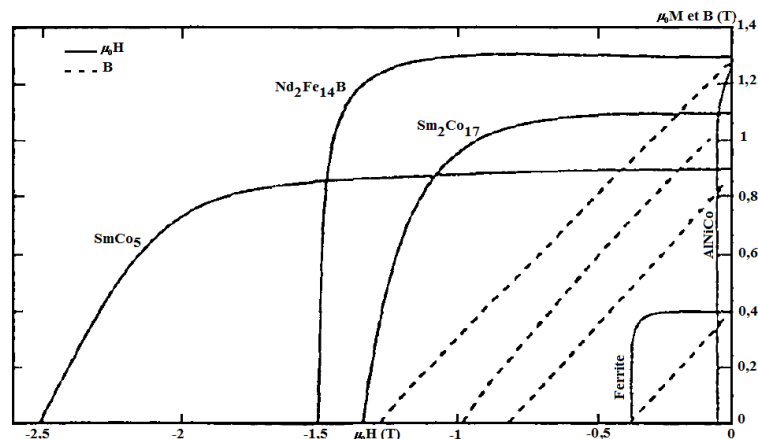


FIGURE 2 – Courbes de démagnétisation, performances comparées des aimants industriels à base de REs [Fonseca, 2000].

REs est beaucoup plus important que celui des TMs ce qui est favorable à la formation d'une série de composés intermétalliques dont les plus intéressants sont décrits dans une structure hexagonale ou rhomboédrique, et où de tels composés magnétiques peuvent présenter des propriétés d'aimants permanents exceptionnelles [Younsi, 2011].

Les composés RE–TM ont fait l'objet de nombreuses études, soit dans un but pratique comme l'amélioration des propriétés magnétiques [Bessais & Djega-Mariadassou, 2001; Bessais *et al.*, 2002, 2004; Teteau *et al.*, 2007], soit d'un point de vue plus fondamental tel que la détermination des composés existants, leurs domaines de stabilité et leurs structures cristallographiques afin d'approfondir la compréhension du magnétisme de ces composés [Huang *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2010]. Les propriétés les plus étudiées sont par exemple les interactions d'échange [Burzo, 1999; Duc *et al.*, 1993; Hu *et al.*, 1994; Li & Morrish, 1997; Radwanski *et al.*, 1987], l'anisotropie magnéto cristalline [Franse *et al.*, 1994]. Ces composés sont notamment de bons candidats à l'apparition d'une anisotropie perpendiculaire, très recherchée pour augmenter la densité de stockage dans les systèmes d'enregistrement magnétique.

Le recyclage de métaux à base de REs à partir de déchets d'aimants permanents devient inévitable pour maintenir l'équilibre entre l'offre et la demande. Puisque le processus de recyclage des matériaux magnétiques n'a pas été encore établi, la recherche fondamentale sur le comportement thermodynamique des matériaux magnétiques à base de REs et sur les réactions chimiques entre les matériaux magnétiques et le milieu solvant est essentielle pour comprendre et améliorer le processus de recyclage des REs.

Dans cette optique, une approche moderne réside dans l'utilisation de la méthode de calcul de diagramme de phase CALPHAD [Kaufman & Bernstein, 1970]. Pour concevoir un processus efficace de recyclage pour les alliages de REs, une base de données thermodynamiques contenant les paramètres du modèle, qui décrit les propriétés thermodynamiques des phases en présence en fonction de la température et de la composition doit être développée. Cette base de données thermodynamiques avec un logiciel de minimisation d'énergie libre de Gibbs comme Thermo-Calc [Sundman *et al.*, 1985] par le biais du module *Parameter optimizations* (PARROT) [Jansson, 1984] nous aidera dans le traitement des phases utiles et la proposition des variables de processus, qui sont autrement obtenues par essais et expériences qui représentent un investissement conséquent en argent et temps. Le mot logiciel laisse supposer que le calcul se suffit à lui-même, alors que la détermination des équilibres complexes nécessite une assistance permanente d'un bon thermodynamicien. Selon [Azzaoui, 2000], pour éviter cette nuance, Bonnier [Bonnier, 1986] parle de calcul « assisté par ordinateurs ».

Notre travail a pour objectif de rassembler et d'évaluer d'une manière critique toutes les

données thermodynamiques et les diagrammes de phases disponibles pour les huit systèmes binaires Fe–RE (RE = Y, Ho, Tm et Lu) et Ni–RE (RE = Sc, Ho, Yb et Eu) et les deux systèmes ternaires Ho–Ni–X (X = Fe, Ge). Les énergies libres de Gibbs de toutes les phases seront représentées par des équations de modèles appropriés. Les paramètres de ces modèles seront obtenus par une procédure d’optimisation à l’aide du logiciel Suédois Thermo–Calc. La base de données des propriétés thermodynamiques préparée dans ce travail peut être intégrée à d’autres systèmes binaires et multi–composants pour fournir une base de données multi–composante complète pour la conception de processus de recyclage des REs et d’autres applications.

Outre cette introduction générale, la structure de cette thèse consiste en six chapitres, brièvement décrits ci–dessous, suivis d’une conclusion générale et des perspectives.

Le premier chapitre (1) expose l’approche CALPHAD, utilisée pour la modélisation des diagrammes de phases. La présentation du principe et le logiciel de calcul qui a été employé pour la modélisation de nos systèmes y sont exposés.

Le second chapitre (2) rappelle en détail les différents modèles thermodynamiques auxquels nous nous sommes intéressés pendant l’optimisation des différentes phases des systèmes que nous avons considérés dans le cadre de cette thèse.

Dans le troisième chapitre (3) nous avons présenté et discuté les résultats de la modélisation des diagrammes de phases des systèmes binaires à base de Fer : Fe–RE (RE = Y, Ho, Lu et Tm) par la méthode CALPHAD.

Ensuite, le quatrième chapitre (4) traite, d’une manière détaillée, des calculs thermodynamiques des diagrammes de phases des systèmes binaires à base de Nickel : Ni–RE (RE = Sc, Ho, Yb et Eu) réalisés au cours de ce travail.

Ces deux derniers chapitres font aussi l’objet de plusieurs comparaisons de données expérimentales / calculs thermodynamiques.

Le cinquième chapitre (5) est dédié à la modélisation thermodynamique du diagramme de phase ternaire Fe–Ho–Ni. Peu de systèmes ternaires à base de trois ou deux systèmes de REs ou partie de ces systèmes ont été publiés. Dans le cadre de cette thèse, nous avons eu l’opportunité d’avoir la connaissance expérimentale d’un système ternaire avec deux systèmes binaires à base de REs que nous avons optimisés. Ce système ternaire Fe–Ho–Ni est complexe et seule une petite partie de ce système a été étudiée expérimentalement et à une seule température.

Enfin, le sixième chapitre (6) propose une description thermodynamique du système ternaire Ho–Ni–Ge. Pour atteindre cet objectif, une description thermodynamique complète du système binaire Ge–Ho est proposée. L’assemblage des différentes bases de données ainsi obtenues permet d’atteindre l’objectif de ce chapitre et de comparer les résultats de la description thermodynamique aux données expérimentales récemment publiées.

Les principaux résultats proposés dans ce manuscrit sont synthétisés et discutés en conclusion et les perspectives les plus prometteuses pour la poursuite de ce travail sont présentées.

Chapitre 1

Modélisation thermodynamique de type CALPHAD

Sommaire

1.1 Introduction	5
1.2 Présentation de la méthode CALPHAD	6
1.2.1 Sélection des données	8
1.2.2 Sélection des modèles thermodynamiques	10
1.3 Principe de l'optimisation	11
1.4 Logiciels de calcul	11
1.5 Procédure d'évaluation / optimisation critique des systèmes	15
1.6 Conclusions du chapitre	16

1.1 Introduction

Le vocable **CALPHAD** est un acronyme pour "CALculation of PHase Diagram". L'acronyme **CALPHAD** désigne aussi une revue scientifique et une conférence internationale annuelle pour l'optimisation des logiciels et des bases de données pour améliorer la compréhension de plusieurs caractéristiques des systèmes physiques dépendant de la thermodynamique (diffusion des espèces, géochimie, ciments, etc.). Il s'agit d'une méthode qui permet d'obtenir une description mathématique d'un diagramme de phases et des données thermodynamiques qui sont en relation avec ce diagramme. Cette modélisation se concentre alors sur l'évaluation de la grandeur fondamentale qui est l'énergie libre de Gibbs **G** des différentes phases d'un système (élément pur, système binaire, système ternaire, ...) et son évolution en fonction de la température, de la concentration et de la pression.

Du point de vue thermodynamique, la topologie d'un diagramme de phases est complètement déterminée par des considérations énergétiques. Plus particulièrement, lorsque les variables considérées sont la température et la pression, c'est l'énergie libre de Gibbs, $G = U + P \times V - T \times S$, qui gouverne la stabilité d'une phase. Une phase stable est le résultat de la minimisation de cette énergie. C'est donc l'énergie libre de Gibbs qui détermine complètement le diagramme de phases par un processus de minimisation à température et pression constantes. Une fois les énergies libres de Gibbs déterminées, il est possible de connaître les phases présentes dans le système et leurs proportions dans les conditions souhaitées en minimisant l'énergie libre de Gibbs du système. Cela représente un atout considérable, car une bonne description permet

d'obtenir, par interpolation ou extrapolation, des informations très importantes qui peuvent être très difficiles, voir impossibles, à obtenir expérimentalement. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'il s'agit des systèmes complexes qu'on trouve couramment dans l'industrie qui peuvent contenir facilement une dizaine d'éléments.

En pratique, pour décrire l'énergie libre de Gibbs G , un modèle mathématique paramétrique est assigné à chacune des phases faisant partie du système. Les paramètres de chaque modèle sont alors optimisés de façon à reproduire le diagramme des phases et les données thermodynamiques du système en minimisant l'énergie libre de Gibbs de tout le système. Le calcul consiste alors à mener un ajustement des moindres carrés qui minimise les erreurs quadratiques par rapport aux données disponibles. En cela, la méthode CALPHAD, est alors une méthode semi-empirique. Elle offre de nombreux avantages comme la rationalisation d'un plan d'expériences (limitation du nombre d'expériences et de leurs coûts), l'étude de systèmes multi-constitués par extrapolation des sous-systèmes simples, mais aussi la facilité de calcul de sections isothermes ou isoplèthes. L'issue de l'optimisation nous donne un ensemble de données mutuellement cohérentes.

La méthode CALPHAD, qui prévaut dans ce domaine et qui est utilisée au laboratoire, fut introduite par Larry Kaufman [Kaufman & Bernstein, 1970]. Elle est très bien décrite dans de nombreux ouvrages tels que celui de Saunders et Miodownik [Saunders & Miodownik, 1998] et Lukas et al. [Lukas et al., 2007]. Dans ce dernier ouvrage, on y trouve de nombreuses informations sur celle-ci, des bases de la thermodynamique à un exemple concret de modélisation. Notons que l'histoire de la méthode CALPHAD est publiée par Spencer [Spencer, 2008] dans un article récent.

L'objectif de ce chapitre n'est donc pas d'établir un état de l'art de cette méthode mais plutôt d'en donner le principe et de présenter le logiciel de calcul qui a été utilisé pour la modélisation de nos systèmes.

1.2 Présentation de la méthode CALPHAD

La caractérisation thermodynamique d'un système se ramène à l'étude de fonctions potentielles des différentes phases de ce système. L'enthalpie libre G (ou énergie libre de Gibbs) est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est celle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression (P), la température (T) et la composition (nombre de moles n_i de chaque constituant i) sont les variables de contrôle du système. La détermination des équilibres entre phases se fait par minimisation de l'enthalpie libre du système polyphasé comme l'illustre la figure 1.1.

À la température T , la solution solide primaire α et stable de 0 at. % B jusqu'à la composition x_1 . Puis, les deux phases α et β sont en équilibre jusqu'à x_2 . Au-delà de x_2 , la solution solide primaire β est stable. Ces domaines de stabilité sont dûs à la minimisation de l'enthalpie libre du système sur le domaine de composition à la température T . Ainsi dans chacune des zones riches en A ou B, c'est respectivement l'enthalpie libre de la phase α ou β qui est la plus faible ce qui correspond à la stabilité de la solution solide primaire concernée. Dans la zone centrale, la minimisation de l'enthalpie libre G conduit à établir la tangente commune aux deux fonctions enthalpiques. Les deux points de tangence délimitent l'intervalle de composition pour lequel l'équilibre entre α et β est observé.

La notion du **Force motrice –ou Driving force per mole component– (DGM)**, δ , est importante pour comprendre la relation entre la stabilité d'une phase et son enthalpie libre. La DGM est l'affinité qu'a une espèce chimique de réagir face à un processus interne. D'après la deuxième loi de la thermodynamique, ce processus interne tend à s'approcher de l'équilibre. Pour une phase, la DGM est la distance la plus courte entre la surface de l'énergie libre de la phase et

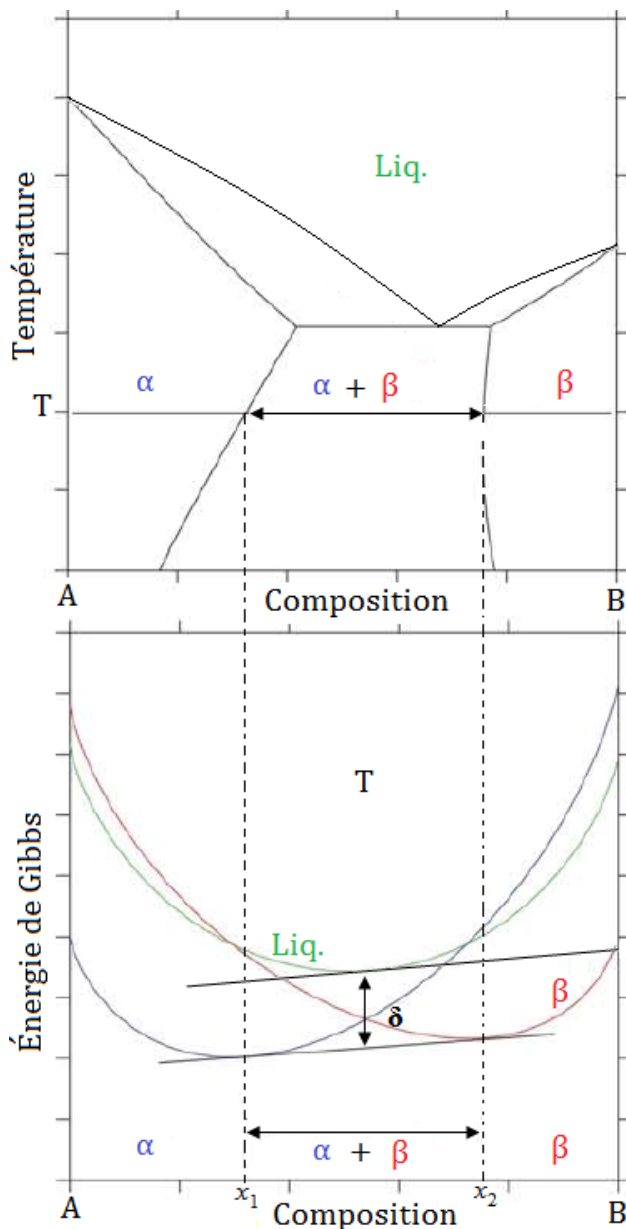


FIGURE 1.1 – Diagramme de phases (avec réaction eutectique) et énergies libres de Gibbs.

le plan qui joint les potentiels chimiques des composants du système à l'état d'équilibre. Ce plan est appelé plan des tangentes communes car c'est le plan tangent aux surfaces des énergies libres de Gibbs des phases stables. La DGM d'une phase stable est nulle. Pour une phase instable, celle-ci est d'autant plus négative que la phase est instable.

Ce concept est illustré sur la figure 1.1, pour laquelle on considère un système binaire A-B incluant une réaction eutectique.

Un logiciel peut donc suivre l'évolution de cette grandeur en fonction de la température et de la composition et tracer ainsi, dans tout l'espace défini par l'utilisateur, les limites de phases.

La description thermodynamique d'un système ne se résume pas à son diagramme de phases qui n'est qu'une cartographie des équilibres qui y surviennent. La caractérisation complète du système n'est établie qu'avec la description de toutes ses grandeurs thermodynamiques. Cela est possible à partir de sa modélisation car celle-ci consiste justement à décrire, pour toutes ses phases, l'énergie libre de Gibbs G qui contient toute l'information thermodynamique.

Selon la méthode CALPHAD, elle est réalisée grâce à des formalismes mathématiques à coefficients ajustables déterminés à partir d'informations expérimentales (et parfois de calculs *ab-initio*) telles des températures de transformation, des limites de solubilité, des enthalpies

de formation ou des capacités calorifiques. La modélisation s'effectue par une optimisation de ces paramètres de façon à obtenir la meilleure restitution possible de l'ensemble des informations expérimentales (diagramme de phases et données thermodynamiques) prises en compte dans le calcul. Les résultats de la modélisation sont ensuite décrits par une banque de données qui contient, pour toutes les phases considérées, la déclaration du modèle utilisé ainsi que les valeurs numériques obtenues pour les différents coefficients. L'organigramme simplifié de la figure 1.2 décrit les différentes étapes de cette méthode [Zinkevich, 2003].

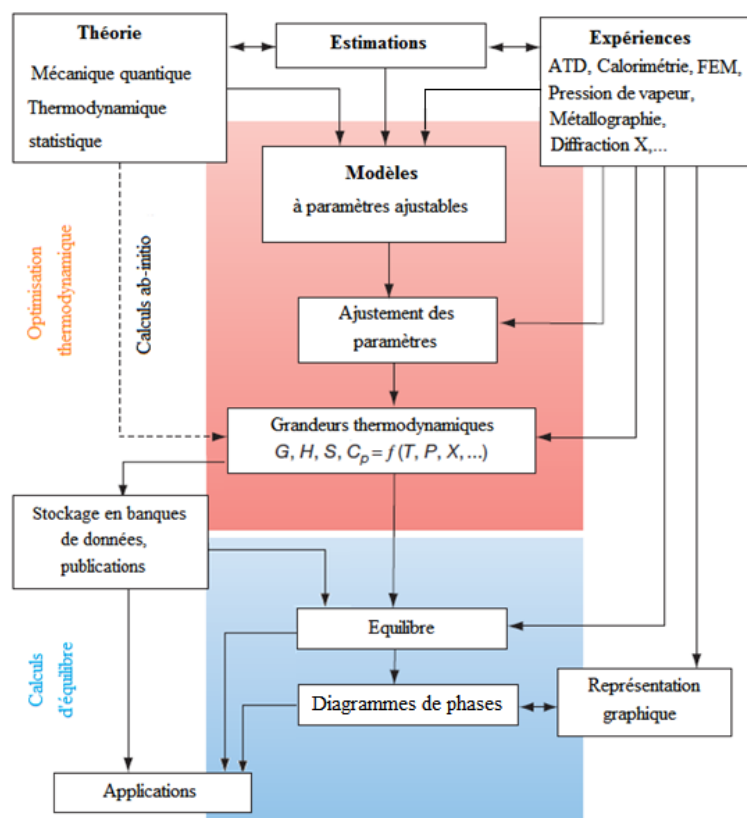


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de la méthode CALPHAD y compris les différents chemins itératifs [Zinkevich, 2003].

Il est possible de distinguer deux types d'utilisation de la méthode CALPHAD. La première consiste à créer des bases de données thermodynamiques à partir de données expérimentales. Cela s'appelle l'optimisation de diagrammes de phases. La deuxième utilisation se place du côté des personnes qui se servent des bases de données afin de calculer les équilibres qui prennent place au sein d'un système. Pour calculer un diagramme de phases, il est nécessaire d'utiliser des données expérimentales fiables et de modéliser chaque phase avec le modèle adéquat. Nous allons aborder les paramètres intervenants dans le choix des données expérimentales, et dans celui des modèles thermodynamiques. Cela permettra de comprendre en quoi consiste la modélisation d'un système.

1.2.1 Sélection des données

La modélisation thermodynamique d'un système nécessite des informations sur la présence des différentes phases dans le système. De plus, CALPHAD est une méthode semi empirique qui nécessite des données expérimentales d'entrée pour l'optimisation des variables apparaissant dans les modèles de l'énergie libre de Gibbs G des phases constitutives. Ainsi, la recherche documentaire est la première étape de la modélisation thermodynamique d'un système.

La détermination expérimentale d'un système peut passer par de nombreuses caractérisations, dont la nature dépend principalement du système. Elles dépendent par exemple de l'état

physique des éléments ou composés d'intérêt (solide, liquide, gaz) dans la plage de température ou de pression d'intérêt mais aussi du caractère réfractaire ou volatil des éléments, etc.

Les informations expérimentales qui peuvent être utiles pour la modélisation thermodynamique d'un système peuvent être divisées en catégories suivantes :

a) **Données du diagramme de phases**

Elles comprennent les données relatives aux équilibres de phases dans un système ; telles que les températures des réactions invariantes, de la phase gazeuse, du liquidus, du solidus, de limites de solubilité ainsi que les compositions d'invariants, des lignes de conjugaison ou conodes (tie-lines), la pression ... etc.

Les techniques expérimentales utilisées sont nombreuses. Les plus fréquemment rencontrées sont :

- les mesures d'analyses thermiques (*Analyse Thermique Simple –ou Simple thermal analysis– (ATS)*, *Analyse Thermique Différentielle –ou Differential Thermal Analysis– (ATD)*, ...);
- les mesures de la résistivité et de la dilatométrie (*Analyse thermomécanique –ou Thermomechanical analysis– (ATM)*);
- les analyses métallographiques (*Microscopie Optique –ou Scanning Optical Microscopy– (SOM)*, *Microscopie Électronique à Balayage –ou Scanning Electron Microscopy– (MEB)* ou *Microscopie Électronique à Transmission –ou Transmission Electron Microscopy– (MET)*);
- les *Analyses Chimiques à la Microsonde Électronique –ou Electron Probe Micro Analysis– (EPMA)*;
- les analyses structurales (rayons X, neutrons, ...), ...

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des équilibres entre phases dans un système multiconstitué et les calculs fondamentaux ont été détaillés dans un ouvrage publié par Lukas et al. [*Lukas et al., 2007*]. Les valeurs des paramètres ajustables de l'énergie libre de Gibbs G sont optimales lorsque le calcul des différents équilibres d'un système restitue au mieux les données diagrammatiques.

b) **Données thermodynamiques**

Elles contiennent les informations thermodynamiques telles que l'enthalpie intégrale de mélange, l'enthalpie de transformation, l'enthalpie de formation H , l'enthalpie partielle H_p , l'activité a_i , le potentiel chimique μ_i , la capacité calorifique C_p , etc. Ce type de données présente alors l'avantage d'être relié directement aux grandeurs qui sont modélisées ; l'énergie libre de Gibbs G ou sa composante enthalpique H .

Ces données peuvent être obtenues soit par des techniques d'équilibres en phase gazeuse (*Méthode d'Effusion de Knudsen –ou Knudsen Effusion Method– (KEM)*), soit par des techniques potentiométriques (*FEM*). De plus, la calorimétrie permet d'obtenir des informations d'enthalpie de formation ou de réaction ainsi que des chaleurs spécifiques.

c) **Données cristallographiques**

Les informations relatives à la structure cristalline des phases constitutives telles que le groupe d'espace, l'occupation de sites, ... etc. sont très importantes dans le choix des modèles thermodynamiques appropriés pour chaque phase.

d) **Mesures physiques**

Il s'agit des données relatives à la chaleur spécifique ou au magnétisme.

e) **Données calculées**

Les informations telles que l'enthalpie de formation ou l'enthalpie de mélange des différents constituants stables et méta-stables peuvent également être obtenues à l'aide des calculs théoriques de type premier principe *ab-initio*, de structure électronique dans le cadre de la **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité** –ou *Density Functional Theory*– (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965] ou de l'approche de Miedema [Miedema *et al.*, 1980]. Ils sont très utiles dans la modélisation thermodynamique d'un système. La DFT permet de calculer rapidement et avec précision les propriétés électroniques et magnétiques de divers composés lorsqu'elle est couplée avec une approche de pseudo-potentiels et avec l'utilisation de bases de fonctions en ondes planes. En ce qui concerne les limites de phases, les calculs fondamentaux tels que la **Méthode Variationnelle des Amas** –ou *Cluster Variation Method*– (CVM) peuvent être utilisés comme guide pour la forme de limites de phases méta-stables [De Fontaine, 1979; Gratias *et al.*, 1982; Kikuchi & de Fontaine, 1978; Kikuchi, 1951]. Dans cette méthode, Kikuchi [Kikuchi, 1951] a traité les phénomènes de transition ordre-désordre. Cette méthode et la méthode Monté Carlo ont été ensuite utilisées dans les calculs *ab-initio* [van de Walle & Ceder, 2002].

L'examen détaillé de la littérature donne un bon aperçu sur le système à étudier. Cependant, il n'est pas surprenant que l'on puisse trouver des contradictions entre les différentes études expérimentales en termes de températures des réactions invariantes, des limites de solubilité des différentes phases, de la présence de phases intermétalliques dans un système binaire ou ternaire, etc. Dans ce cas, ces données doivent être choisies en fonction de leur crédibilité :

- la pureté des éléments de départ utilisés. Parfois, une très petite quantité d'impuretés peut modifier sensiblement les résultats (soit stabiliser une phase hors-équilibre ou créer une barrière de nucléation à la précipitation d'une phase d'équilibre) ;
- la technique de préparation de l'échantillon, le temps et les températures de recuit c'est-à-dire atteinte de l'équilibre thermodynamique, les techniques de caractérisation, le type d'appareillages utilisés, les conditions expérimentales ;
- l'écart-type des résultats obtenus par le même groupe de recherche ;
- l'accord entre les données obtenues à partir de différents groupes de recherche.

Les premiers essais de l'optimisation peuvent aussi aider à détecter les informations contradictoires et à sélectionner les données appropriées pour l'optimisation. Selon la précision et la fiabilité de l'information expérimentale, on peut attribuer des poids différents aux mesures différentes lors de l'optimisation. Les données expérimentales qui sont plus importantes et fiables peuvent avoir des poids plus élevés tandis que les données moins fiables peuvent avoir un poids plus faible, qui dans certains cas peut être nul.

Une fois le jeu de données expérimentales sélectionné, il convient de choisir les modèles thermodynamiques adaptés aux phases à modéliser.

1.2.2 Sélection des modèles thermodynamiques

Une bonne optimisation d'un système est synonyme d'un choix de modèles cohérents avec la physique qui leur est associée. Pour cela, il est tout d'abord indispensable de connaître la

nature de la phase à modéliser, c'est-à-dire ses données cristallographiques, le fait qu'elle soit stoechiométrique, ordonnée ... etc. Ensuite, il est essentiel de lui associer le bon modèle. Nous détaillerons, en chapitre 2, les différents modèles disponibles pour modéliser une phase en fonction de sa nature. Il est également utile, lors de l'optimisation d'un système, de s'intéresser à la compatibilité de celle-ci avec d'autres optimisations mettant en jeu des éléments et des phases communs. Cela permet la mutualisation d'optimisations et par conséquent la construction de bases de données permettant d'extrapoler des équilibres dans des systèmes multi-constitués. Les modèles choisis ont des paramètres ajustables, et le rôle de l'optimisation est de déterminer les valeurs de ces paramètres.

1.3 Principe de l'optimisation

L'optimisation consiste à ajuster les paramètres des modèles par une méthode de moindres carrés. Il s'agit de déterminer les valeurs des termes d'interactions et des énergies de formation des composés à partir des données expérimentales. L'optimisation d'un système (et/ou l'exécution de calculs) s'opère par le biais de modules spécialisés de logiciels tels que Thermo-Calc [Sundman *et al.*, 1985], Pandat [Cao *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2002], Factsage [Bale *et al.*, 2002] ou MTDATA [Davies *et al.*, 2002], ... etc.

Une bonne optimisation repose, d'une part, sur de nombreuses données expérimentales de bonne précision du système considéré ; et d'autre part sur le choix de modèles appropriés. Il existe une infinité d'optimisations d'un système, celles-ci étant dépendantes, entre autres, du jeu de données expérimentales choisi et du poids accordé aux différentes mesures, mais aussi des modèles choisis et de leur nombre de paramètres. On s'accorde à dire qu'une optimisation correcte met en jeu le minimum de paramètres.

On considère que l'optimisation est terminée lorsqu'on a réussi à décrire toutes les données expérimentales sélectionnées de manière satisfaisante, avec le minimum de paramètres. La méthodologie de l'optimisation a été décrite en détail par Hari Kumar et al. [Kumar & Wolants, 2001] et plus récemment par Schmid-Fetzer et al. [Schmid-Fetzer *et al.*, 2007].

1.4 Logiciels de calcul

Avec les besoins croissants pour analyser le comportement thermodynamique des systèmes, prévoir les relations entre phases ou évaluer les propriétés thermodynamiques pour des compositions et températures bien définies, de nombreux logiciels de calculs sont disponibles qui couvrent plusieurs aspects pour des applications spécifiques [Kattner *et al.*, 2000].

Les demandes de la part des utilisateurs concernant l'obtention d'informations relatives :

- ① à la tabulation des propriétés thermodynamiques des substances, de leurs capacités calorifiques, de leurs enthalpies, de leurs enthalpies libres de formation ou de transformation, des constantes d'équilibre, des pressions partielles, ..., en fonction de la température ou/et de la pression et de leurs compositions ;
- ② aux calculs des propriétés thermodynamiques des mélanges métalliques, d'oxydes, de sels, de composés semi-conducteurs, etc ..., telles que l'activité, les potentiels chimiques, les pressions partielles des différents constituants en fonction de la température et/ou de la pression et de la composition ;
- ③ pour des systèmes polyconstitués et polyphasés, au calcul des compositions de phases en équilibre, des fractions de phases ou des fractions volumiques, ceci en fonction de la température ;

- ④ aux applications telles que les chemins de solidification, des isothermes, isoplèthes ou fraction des phases en cours de solidification.

Parmi ces logiciels, citons Thermo-Calc (incluant Parrot) [Sundman *et al.*, 1985], Pandat (PanOptimizer) [Cao *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2002], FactSage (OptiSage) [Bale *et al.*, 2002]. Les logiciels Thermo-Calc, Pandat et FactSage ont été décrits en détail dans une issue spéciale du Journal CALPHAD [26 (2) (2002) 141 – 312]. Pour ce présent travail, le programme Thermo-Calc a été principalement utilisé.

Thermo-Calc [Sundman *et al.*, 1985] est un logiciel puissant et flexible pour une variété de calculs thermodynamiques et de diagrammes de phases basés sur une puissante minimisation de l'énergie libre de Gibbs G . Il a gagné la réputation d'être l'un des meilleurs logiciels pour ces calculs. Le logiciel Thermo-Calc a été initialement développé par les Suédois en 1981 notamment par le professeur Bo Sundman de l'Institut Royal de Technologie de Stockholm en Suède –ou *Royal Institute of Technology in Stockholm*– (KTH). Dans tous les continents du monde (sauf l'antarctique) un grand nombre de chercheurs l'utilise (plusieurs centaines). Il est conçu pour l'optimisation des solutions multiconstituées pouvant contenir jusqu'à 20 éléments. Les solutions peuvent être métalliques, aqueuses, des sels fondus, des amorphes ou des gaz. Thermo-Calc [Sundman *et al.*, 1985] peut utiliser plusieurs bases de données thermodynamiques différentes, en particulier celles développées par Groupe Scientifique Thermodata Europe –ou *Scientific Group Thermodata Europe*– (SGTE) [Sundman, 1994]. Les bases de données générales pour les composés et les solutions incluent :

Base de données SGTE de SUBstances (SSUB) : données pour 5000 composés condensés ou espèce gazeuse ;

Base de données SGTE de SOLutions (SSOL) : c'est une base générale de données de différents systèmes couvrant 78 éléments et 600 phases en solution ;

Base de données SGTE de Solutions d'alliages BINaires (BIN) .

D'autres bases de données, plus spécifiques, existent aussi et portent sur les alliages métalliques (**Base de données SGTE des alliages métalliques (IRSID)**), les aciers, ou les céramiques. Cependant pour les systèmes vierges de toute investigation, l'utilisateur du logiciel Suédois Thermo-Calc peut élaborer sa propre base en optimisant les paramètres thermodynamiques. L'utilisation du programme s'articule autour de trois modules principaux comme l'indique la figure 1.3.

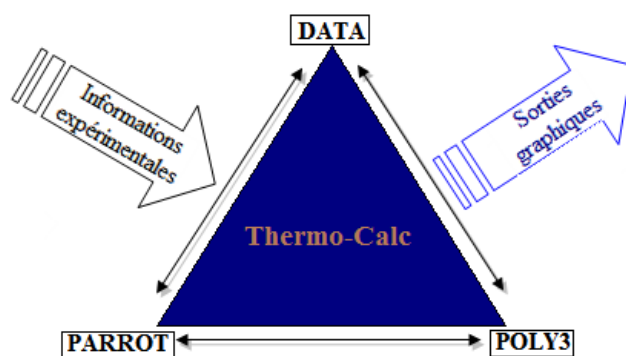


FIGURE 1.3 – Schéma d'utilisation du logiciel Suédois Thermo-Calc [Sundman *et al.*, 1985].

Dans Thermo-Calc [Sundman *et al.*, 1985], la partie nécessaire à la modélisation *Gibbs Energy System* (GES) est séparée de la partie qui traite le calcul des équilibres, ceci laisse à l'utilisateur la liberté, soit de choisir l'un des modèles parmi ceux déjà incorporés dans Thermo-Calc, soit d'introduire un nouveau formalisme adéquat au problème à traiter.

Le coté interactif de Thermo–Calc réside aussi dans l'explication de toutes les instructions auxquelles l'utilisateur peut accéder en tapant "Help".

Thermo–Calc [Sundman *et al.*, 1985] consiste en plusieurs modules pour des buts spécifiques et des tâches différentes que l'utilisateur pourrait être intéressé à effectuer. Le module *Base de Données Thermodynamique –ou Thermo DataBase– (TDB)* est utilisé pour la récupération de bases de données ou des fichiers de données. Le module *GES* est utilisé pour l'inscription des informations du système et les données thermodynamiques. Le module *Equilibrium Calculations (POLY)* peut calculer divers équilibres hétérogènes complexes en fixant les conditions (T , P , n_i , ...) qui ramènent l'optimisation à la variance 1. Il permet aussi le calcul des grandeurs thermodynamiques (H , S , G , ...) dans les mêmes conditions imposées. Tandis que le module *Processing of various phase diagrams (POST)*, permet de tracer, soit sur l'écran graphique, les diagrammes de phases, les grandeurs thermodynamiques en fonction de la température et/ou de la pression, soit d'élaborer des fichiers post-script d'extension *.ps*. Le module *PARROT* fournit un outil puissant et flexible pour l'optimisation des données et l'évaluation des données expérimentales, à partir duquel les fonctions d'énergie libre de Gibbs G peuvent être calculées en optimisant les données expérimentales par la méthode des moindres carrés. L'utilisateur a le choix du système d'axes, pourvu que soient choisies deux grandeurs liées.

Pour traiter un maximum de solutions, le logiciel Suédois Thermo–Calc dispose de plusieurs modèles. Parmi ces derniers, il y a ceux qui reposent sur un fondement théorique et ceux qui utilisent des pondérations géométriques ou des développements polynômiaux :

- Modèle de la solution idéale de substitution,
- Modèle de la solution régulière,
- Modèle d'association [Sommer, 1978],
- Modèle d'Inden [Inden, 1975] pour les solutions magnétiques ordonnées,
- Modèle de Pitzer [Pitzer, 1973] pour les solutions aqueuses,
- Modèle de Kappor-Frohberg [K Kapoor *et al.*, 1974] pour les amorphes,
- Modèle des sous réseaux de Temkin [Temkin, 1945] généralisé par Hillert [Hillert & Staffansson, 1970],
- Pondération géométrique de Muggianu [Muggianu *et al.*, 1975],
- Pondération géométrique de Kohler [Kohler, 1960],
- Développement polynomial de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948].

Le choix de modèles à utiliser par l'opérateur dépend de plusieurs facteurs qui sont :

- Les constituants purs du système ;
- Le diagramme de phases expérimental ;
- Les données thermodynamiques expérimentales.

La meilleure approche pour une optimisation avec le module *PARROT* est de créer un fichier "set-up" contenant toutes les informations de phases, avec les variables des paramètres du modèle qui seront calculées. Ceci est un fichier texte avec une extension *.tcm* et il est exécuté avec la commande "macro" dans Thermo–Calc [Sundman *et al.*, 1985]. Des informations supplémentaires peuvent être introduites dans ce fichier pour une référence future, les changements de modèle thermodynamique peuvent également être indiqués.

Exemple d'un fichier "set-up" de la phase HoNi₂

- ❶ PHASE HONI2 % 2 .333 .667 !;
- ❷ CONSTITUENT HONI2 : HO : HO,NI : !;
- ❸ PARAMETER G(HONI2, HO : HO ;0) 2.98150E + 02 +GHSERHO# +v50# ; 6.00000E + 03 N
REF : 0 !
- ❹ PARAMETER G(HONI2, HO : NI ;0) 2.98150E + 02 +.333*GHSERHO# +.667*GHSERNI#+
v19# +v20#*T ; 6.00000E + 03 N REF : 0 !
- ❺ PARAMETER G(HONI2, HO : HO, NI ;0) 2.98150E + 02 +v40# +v41# *T ; 6.00000E + 03 N
REF : 0 !

Description

- ❶ La phase solide HoNi₂ est introduite. Le premier chiffre indique le nombre de sous-réseaux appliqué à cette phase. Les deux derniers indiquent la teneur atomique respective de chaque sous-réseau. Le symbole % désigne le calcul séquentiel.
- ❷ Cette ligne insère les éléments présents dans chaque sous-réseau.
- ❸ Cette ligne introduit le paramètre enthalpique v50 (= 10⁴ J. mol⁻¹. at⁻¹).
- ❹ Cette ligne introduit les variables, enthalpique v19 (= -43922,998 J. mol⁻¹. at⁻¹.) et entropique v20 (= 4,7 J. mol⁻¹. K⁻¹) qui doivent être optimisées pour la description de la phase HoNi₂ riche en nickel.
- ❺ Cette ligne introduit le paramètre d'interaction ${}^vL_{i:j,k}^{\Phi}$, ici ${}^0L_{Ho:Ho,Ni}^{HoNi_2}$, avec : le paramètre d'excès v est de degré 0, v40 = -32000 J. mol⁻¹. at⁻¹ et v41 = 8 J. mol⁻¹. K⁻¹.

Pour la construction du fichier "set-up" il est important d'avoir au départ une description réaliste des phases inconnues (mode de substitution, nombre de sous réseaux) afin d'obtenir les résultats les plus satisfaisants possibles avec Thermo-Calc, et les plus proches du domaine expérimental. Les données expérimentales sont résumées dans le fichier d'extension *.pop* [Lukas *et al.*, 2007]. Les données sont saisies dans des blocks "Equilibrium". Chaque block a son propre ensemble de données qui lui est associé. Toutes les données nécessaires pour optimiser les phases ont aussi été ajoutées.

Exemple de block correspondant à un équilibre eutectique : Fe₁₇Lu₂_HT + Fe₂₃Lu₆ ⇌ Liq

- ❶ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 2 1
- ❷ CHANGE_STATUS_PHASE Liq Fe₁₇Lu₂_HT Fe₂₃Lu₆ = FIX 1
- ❸ SET-CONDITION P = 1E5
- ❹ EXPERIMENT X(LIQ,LU) = 0.175 : 0.01

Description

-  La commande `CREATE_NEW_EQUILIBRIUM`, ❶, définit le numéro de l'équilibre ainsi que son incrément. C'est ensuite ce numéro qui sera utilisé pour faire appel à cet équilibre lors de l'optimisation sous le module `PARROT`. Ce numéro est suivi par un chiffre qui désigne le code d'initialisation. Le chiffre "1" signifie que tous les constituants sont pris en compte dans les calculs de Thermo-Calc mais que l'ensemble des phases sont "suspendues", c'est-à-dire qu'elles ne rentrent pas dans les calculs.
-  La commande `CHANGE_STATUS_PHASE`, ❷, permet de choisir les phases, qui interviennent dans l'équilibre de phase calculé. Ainsi, les phases qu'interviennent dans l'équilibre, et qu'étaient auparavant suspendues, sont sélectionnées pour être intégrées dans les calculs. L'opération consistant à suspendre la totalité des phases puis à entrer les phases intervenant dans l'équilibre, a pour but de simplifier les calculs.
-  La commande `SET-CONDITION`, ❸, définit les conditions expérimentales de l'équilibre, température, pression et composition.
-  La commande `EXPERIMENT`, ❹, permet d'introduire les données expérimentales. Les fichiers d'extension `.pop` sont ensuite compilés par le module `PARROT` avec le fichier "set-up" pour donner un fichier `*.PAR` utilisé pour l'optimisation.

1.5 Procédure d'évaluation / optimisation critique des systèmes

Dans le présent mémoire, la majorité des informations expérimentales mentionnées le long des chapitres 3, 4, 5 et 6 est sélectionnée. Pour tous les systèmes, l'optimisation des différents paramètres thermodynamiques a été effectuée de la même manière en trois étapes, en tenant compte ou non du magnétisme des différentes phases présentes, comme suit :

1. Obtenir un ensemble de paramètres du modèle pour toutes les phases présentes dans le système étudié en une seule opération en supposant d'abord la phase non-stœchiométrique comme un composé stœchiométrique ;
2. Une fois que tous les équilibres ont été calculés avec succès, le modèle de la phase stœchiométrique a ensuite été changé en un modèle non stœchiométrique avec les sous-réseaux appropriés, les paramètres des autres phases étant fixés ;
3. Une optimisation de tous les paramètres thermodynamiques de toutes les phases a été réalisée simultanément en tenant compte de toutes les données sélectionnées pour assurer le bon ajustement.

Deux types de calcul sont possibles :

- I — Calcul des équilibres entre phases, en choisissant un bon point d'initialisation, ce choix se fait en fixant des conditions d'équilibres (T , P , n_i , ...) jusqu'à ce que le degré de liberté soit nul ;
- II — Calcul des grandeurs thermodynamiques : ces calculs se font dans le module `POLY_3` et peuvent être sauvegardés dans plusieurs fichiers d'extension `*.PL3`.

Afin d'éviter l'apparition d'une lacune de miscibilité inversée dans la phase liquide pendant le calcul de nos systèmes, des contraintes thermodynamiques sont imposées durant l'optimisation : avec le formalisme de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948], la courbure de liquidus est positive [Kumar & Wollants, 2001; Lupis, 1983] par imposition d'une contrainte additionnelle $d^2G/dx^2 \geq 0$ dans le domaine de composition $0 \leq x(\text{Y, Ho, Tm, Lu, Sc, Yb, Eu ou Ni}) \leq 1$ et tous les cinquante degrés à partir de la température du liquidus jusqu'à la température 6000 K, et avec le modèle récent de Kaptay [Kaptay, 2004, 2008a,b], l'enthalpie et l'entropie doivent être du même signe.

Compte tenu qu'aucune donnée expérimentale thermodynamique n'a encore été publiée sur le système ternaire Fe–Ho–Ni (Ho $\leq$ 33,3 at. %), nous avons seulement pu déterminer l'extension des composés binaires le long de l'axe du binaire Fe–Ni, en optimisant les termes rendant compte de la substitution du Ni dans les composés binaires Fe–Ho et de la substitution du Fe dans les composés binaires Ho–Ni.

1.6 Conclusions du chapitre

La méthode CALPHAD est un outil puissant de description des propriétés thermodynamiques des équilibres des systèmes binaires et n-aires. Elle permet de déterminer et de proposer des modèles pour décrire les différentes phases en équilibre dans un système à partir de travaux expérimentaux et théoriques. Une base de données est ensuite générée pour stocker les paramètres de ces modèles pour chaque système. Ces bases de données peuvent être utilisées avec différents logiciels de calculs des propriétés thermodynamiques (Thermo–Calc, Pandat, FactSage, MTDATA ...etc.) pour tracer les diagrammes de phases et calculer les propriétés thermodynamiques de ces systèmes et les explorer pour des systèmes d'ordres plus élevés.

Chapitre 2

Modèles thermodynamiques utilisés

Sommaire

2.1 Introduction	17
2.2 Description thermodynamique des éléments purs	17
2.2.1 Contribution magnétique	18
2.2.2 Stabilité du réseau	19
2.3 Modèles thermodynamiques utilisés pour les solutions et les composés	20
2.3.1 Modélisation de l'énergie libre de Gibbs	20
2.3.2 Modèles des solutions de substitution désordonnées	21
2.3.3 Évaluation de la contribution magnétique de l'énergie libre de Gibbs	24
2.3.4 Modèles des solutions interstitielles désordonnées	25
2.3.5 Description thermodynamique des composés stœchiométriques	26
2.3.6 Modèle des phases ordonnées; modèle en sous-réseaux	27
2.3.7 Estimation des propriétés thermodynamiques de formation	33
2.3.8 Description du modèle de Kaptay	35
2.3.9 Pondérations géométriques utilisées pour estimer les fonctions thermodynamiques ternaires à partir des binaires	35
2.4 Conclusions du chapitre	37

2.1 Introduction

Le choix des formalismes thermodynamiques [Hillert, 1996, 2001] à utiliser pour la description d'une phase dépend essentiellement de considérations d'ordre structural. Nous présentons dans ce chapitre, avec les notations adoptées par Thermo-Calc [Sundman *et al.*, 1985], les modèles [Ansara *et al.*, 1997] retenus pour la caractérisation des différentes phases de nos systèmes.

2.2 Description thermodynamique des éléments purs

Devant l'absence de toute échelle absolue d'enthalpie, contrairement à l'entropie, il est important qu'un état de référence soit défini dans la description de l'énergie libre de Gibbs G.

Celui couramment utilisé provient du formalisme développé par le [SGTE](#) qui recense et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans des bases de données telle que celle de Dinsdale [[Dinsdale, 1991](#)] qui a été retenue dans cette étude. Selon le [SGTE](#), l'énergie libre de Gibbs d'un élément i pur (Fe, Ni, Y, Ho, Lu, Tm, Sc, Ho, Yb ou Eu) ${}^0G_i^{\text{SER}}(T)$, référée à l'enthalpie de son état stable [SER](#) à 298,15 K, ${}^0H_i^{\text{SER}}(T)$ est symbolisée en $G_i^{\Phi}(T)$, cette quantité est donnée en fonction de la température par l'équation :

$$\begin{aligned} G_i^{\Phi} &= {}^0G_i^{\text{SER}}(T) - {}^0H_i^{\text{SER}}(298,15 \text{ K}) \\ &= f(T) \\ &= a + b \times T + c \times T \times \ln T + d \times T^2 + e \times T^3 + f \times T^{-1} + g \times T^7 + h \times T^{-9} \end{aligned} \quad (2.1)$$

L'état [SER](#) est l'état de l'élément dans sa structure cristallographique stable à une température de 298,15 K et sous une pression de 10^5 Pa. Les coefficients a , b , c et d , ... etc. de cette expression ont été tirés de la base de données de Dinsdale [[Dinsdale, 1991](#)]. Il existe par ailleurs des contributions additionnelles tenant compte de la pression [[Murnaghan, 1944](#)] ou des effets magnétiques [[Hillert & Jarl, 1978](#); [Inden, 1976, 1981](#)]. La dépendance en pression des phases condensées est en général ignorée.

2.2.1 Contribution magnétique

Les travaux d'Inden [[Inden, 1976, 1981](#)] ont conduit Hillert et Jarl [[Hillert & Jarl, 1978](#)] à définir la contribution magnétique à l'énergie libre de Gibbs molaire de la manière suivante :

$${}^{\text{mag}}G^{\Phi} = R \times T \times \ln(\beta_0 + 1) \times g(\tau) \quad (2.2)$$

Dans cette expression :

β_0 : le moment magnétique moyen par atome exprimé en magnéton de Bohr μ_B ,

$g(\tau)$: calculé à partir de la fraction de l'enthalpie magnétique totale provenant de l'ordre à courte distance des spins des atomes,

$\tau = \frac{T}{T^*}$ avec T^* étant la température magnétique critique c'est-à-dire :

- la température de Curie T_C pour les matériaux ferromagnétiques : c'est la transition de l'état magnétique ordonné (ferromagnétique) à l'état désordonné (paramagnétique). Elle représente la mesure directe des interactions d'échange entre les atomes magnétiques, ces interactions dépendent principalement des distances inter-atomiques ;
- la température de Néel T_N pour les matériaux antiferromagnétiques : température au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique. Au-dessus de cette température, l'énergie thermique est suffisante pour rompre l'ordre magnétique microscopique de la matière.

$g(\tau)$ et donné par :

$$g(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] \left(\frac{1}{D} \right) \quad \text{pour } \tau \leq 1 \quad (2.3)$$

$$g(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] \left(\frac{1}{D} \right) \quad \text{pour } \tau > 1 \quad (2.4)$$

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (2.5)$$

p étant la fraction de l'enthalpie magnétique totale provenant de l'ordre à courte distance. Sa valeur dépend de la structure considérée. Pour la structure cubique centrée, $p = 0,40$ ($D = 1,5828482$) alors que pour les structures compactes, cubiques à faces centrées (A2) et hexagonale compacte (A3), $p = 0,28$ ($D = 2,342456517$).

Les autres propriétés thermodynamiques peuvent être définies de la même manière comme suite :

$$^{mag}S^{\Phi} = -R \times \ln(\beta_0 + 1) \times f(\tau) \quad (2.6)$$

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{2\tau^3}{3} + \frac{2\tau^9}{27} + \frac{2\tau^{15}}{75} \right) \right] \left(\frac{1}{D} \right) \quad \text{pour } \tau \leq 1 \quad (2.7)$$

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{2\tau^{-5}}{5} + \frac{2\tau^{-15}}{45} + \frac{2\tau^{-25}}{125} \right] \left(\frac{1}{D} \right) \quad \text{pour } \tau > 1 \quad (2.8)$$

$$^{mag}H^{\Phi} = R \times T \times \ln(\beta_0 + 1) \times h(\tau) \quad (2.9)$$

$$h(\tau) = 1 - \left[-\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{2} + \frac{\tau^9}{15} + \frac{\tau^{15}}{40} \right) \right] \left(\frac{1}{D} \right) \quad \text{pour } \tau \leq 1 \quad (2.10)$$

$$h(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{2} + \frac{\tau^{-15}}{21} + \frac{\tau^{-25}}{60} \right] \left(\frac{1}{D} \right) \quad \text{pour } \tau > 1 \quad (2.11)$$

$$^{mag}C_p^{\Phi} = R \times \ln(\beta_0 + 1) \times c(\tau) \quad (2.12)$$

$$c(\tau) = \left[\frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(2\tau^3 + \frac{2\tau^9}{3} + \frac{2\tau^{15}}{5} \right) \right] \left(\frac{1}{D} \right) \quad \text{pour } \tau \leq 1 \quad (2.13)$$

$$c(\tau) = \left[2\tau^{-5} + \frac{2\tau^{-15}}{3} + \frac{2\tau^{-25}}{5} \right] \left(\frac{1}{D} \right) \quad \text{pour } \tau > 1 \quad (2.14)$$

2.2.2 Stabilité du réseau

Nous verrons par la suite qu'il est également nécessaire de décrire les éléments purs dans des structures communes où ils sont instables ou métastables, c'est-à-dire les changements d'état de référence. La figure 2.1 illustre l'exemple où l'élément B cristalliserait dans un autre état que celui de A à l'état SER (p. ex. c.c.). Dans ce cas, l'énergie libre de Gibbs de B sous forme c.f.c. est plus élevée et la différence entre cette énergie et celle dans l'état SER est appelée énergie de stabilité du réseau. Cette énergie peut s'exprimer par une équation du même type que l'équation (2.1).

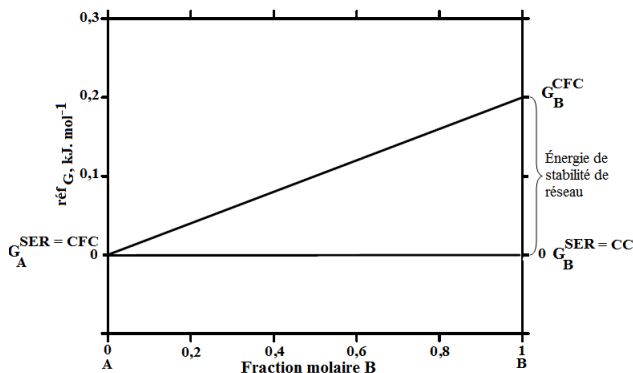


FIGURE 2.1 – Énergie libre de référence de la phase c.f.c. dans un système binaire A–B dans le cas où les deux éléments A et B ont des SERs différents. Ce diagramme introduit la notion d'énergie de stabilité du réseau.

2.3 Modèles thermodynamiques utilisés pour les solutions et les composés

Dans l'approche CALPHAD, les différentes phases sont décrites par l'utilisation de différents modèles thermodynamiques. Cette partie a pour but de décrire le formalisme mathématique utilisé pour la description des phases.

2.3.1 Modélisation de l'énergie libre de Gibbs

Le calcul des équilibres entre phases dans un système multiconstitué nécessite la minimisation de l'énergie libre de Gibbs totale G , de toutes les phases qui existent dans cet équilibre :

$$G = \sum_{i=1}^{n_p} n_i \times G_i^\Phi = \text{minimum} \quad (2.15)$$

où n_p représente le nombre total de phases du système, n_i est le nombre de moles, et G_i^Φ est l'énergie libre de Gibbs partielle du constituant i dans la phase Φ .

Une description thermodynamique d'un système exige l'attribution des fonctions thermodynamiques pour chaque phase Φ . Les contributions à l'énergie libre de Gibbs G^Φ d'une phase peuvent être écrites comme :

$$G^\Phi = G_T^\Phi(T, x) + G_P^\Phi(P, T, x) + G_m^\Phi(T_C, \beta_0, T, x) \quad (2.16)$$

👉 $G_T^\Phi(T, x)$: contribution de la température et de la composition,

👉 $G_P^\Phi(P, T, x)$: contribution de la pression,

👉 $G_m^\Phi(T_C, \beta_0, T, x)$: contribution magnétique qui fait intervenir une expression utilisant la température de Curie T_C (ou de Néel T_N) et le nombre de Bohr β_0 qui représente le moment magnétique moyen par atome.

La dépendance de la température dans le terme $G_T^\Phi(T, x)$ est généralement exprimée comme une série entière de T :

$$G_T^\Phi(T, x) = a + b \times T + c \times T \times \ln(T) + \sum_n d_n \times T^n \quad (2.17)$$

a , b , c , et d_n sont des coefficients, et n est un nombre entier prenant en général les valeurs 2, 3, -1 et 7 ou -9. L'entropie absolue ainsi que la capacité calorifique sont obtenues respectivement à partir des dérivées premières et secondes de $G_T^\Phi(T, x)$ par rapport à la température.

L'optimisation des valeurs expérimentales de mesures de C_P détermine alors les coefficients c , d_n ($d_n = d, e, f$ et g ou h). Cette expression est valable pour un domaine de température fixé. Dans les différentes équations des modèles suivants qui décrivent la dépendance de concentration, les coefficients de G peuvent avoir une telle dépendance de la température. En général, les deux premiers termes sont suffisants pour décrire l'évolution thermodynamique du système lorsqu'aucune donnée sur les capacités calorifiques n'est accessible [Grimvall, 1999]. La dépendance de la pression est généralement ignorée.

La dépendance de l'énergie libre de Gibbs d'une phase Φ s'exprime par :

$$G_T^\Phi(T, x) = {}^{ref} G^\Phi + {}^{id} G^\Phi + {}^{ex} G^\Phi \quad (2.18)$$

avec :

- $^{ref}G^\Phi$: Enthalpie libre de référence de la phase Φ , Cette enthalpie libre désigne la somme des enthalpies libres des différents constituants i purs représentatifs de la situation avant mélange. Pour un système ternaire, la somme est effectuée sur A, B et C.
- $^{id}G^\Phi$: Enthalpie libre de mélange idéal qui désigne une absence d'interactions énergétiques entre les constituants i . L'unique contribution est alors l'entropie de configuration correspondant au désordre maximal. Pour un système ternaire, la somme est effectuée sur A, B et C.
- $^{ex}G^\Phi$: Enthalpie libre d'excès de mélange. Ce terme définit l'écart de l'enthalpie libre de mélange par rapport au mélange idéal. Elle tient compte les interactions énergétiques répulsives (enthalpie de mélange $H^{mél} > 0$) ou attractives (enthalpie de mélange $H^{mél} < 0$) entre les différents constituants. Elle considère évidemment aussi les contributions entropiques différentes de l'entropie de configuration idéale.

Alors que les deux premiers termes, $^{ref}G^\Phi$ et $^{id}G^\Phi$, sont parfaitement définis suivant le type de solution, le terme d'excès, $^{ex}G^\Phi$, peut se décrire suivant différents modèles qui impliquent un formalisme thermodynamique ainsi qu'une détermination des coefficients ajustables appropriés. Depuis que Hildebrand [Hildebrand, 1929] a présenté son modèle de "solution régulière" pour décrire les interactions de différents éléments dans une solution aléatoire, plusieurs modèles ont été proposés pour les phases qui dévient de cette régularité pour décrire l'énergie libre de Gibbs d'excès. Par la suite, nous allons montrer comment modéliser la dépendance en température et en composition de différentes phases (solutions de substitution, solutions d'insertion, composés stœchiométriques, ...).

2.3.2 Modèles des solutions de substitution désordonnées

Le modèle de substitution désordonné (les sites de la structure ont les mêmes taux d'occupations) est utilisé pour des phases comme la phase gazeuse ou la phase liquide et les solutions solides de substitution où les constituants peuvent se mélanger aléatoirement sur n'importe quel site dans la phase [Saunders & Miodownik, 1998].

Solutions idéales

La plus simple description du comportement de solution est le modèle de solution idéale. Les hypothèses principales de ce modèle sont : (a) les constituants mélangés ont même structure cristalline, (b) le mélange est purement aléatoire, (c) l'énergie de mélange (d'interactions) est nulle.

L'entropie due à la configuration peut être facilement calculée et elle est liée à la probabilité d'échanges des composants. L'entropie de configuration S^{conf} est donnée par :

$$S^{conf} = k_B \times \ln(\omega_p) \quad (2.19)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et ω_p est le nombre de configurations dans lesquelles les constituants peuvent être disposés pour un état donné. Pour un système multiconstituant, il est égal au nombre de permutations données par :

$$\omega_p = \frac{N!}{\prod_{i=1}^e n_i!} \quad (2.20)$$

où

$$N = \sum_{i=1}^e n_i \quad (2.21)$$

n_i est le nombre de constituants de i ($i = 1, 2, \dots, e$), et N est le nombre total de constituants dans la phase Φ . Pour une mole d'éléments, N est égal au nombre d'Avogadro. En utilisant la formule de Stirling, S^{conf} est maintenant égale à :

$$S^{conf} = k_B \times \sum_{i=1}^e n \times \ln \left(\frac{n_i}{N} \right) \quad (2.22)$$

L'entropie molaire idéale de mélange de la phase Φ est alors donnée par :

$$^{id}S^{\Phi} = -N \times k_B \times \sum_{i=1}^e x_i^{\Phi} \times \ln x_i^{\Phi} \quad (2.23)$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i et e est le nombre d'espèces chimiques. Avec l'hypothèse que l'énergie d'interaction est égale à zéro, il est possible de substituer les atomes sans modifier l'énergie de cet état et $^{id}G^{\Phi}$ est alors donnée par :

$$^{id}G^m = -T \times ^{id}S^{\Phi} = R \times T \times \sum_{i=1}^e x_i^{\Phi} \times \ln x_i^{\Phi} \quad (2.24)$$

où R est la constante des gaz parfaits. L'énergie libre de Gibbs molaire d'une solution idéale Φ sera alors :

$$G_m^{\Phi} = \sum_{i=1}^e x_i^{\Phi} \times {}^0G_i^{\Phi} + R \times T \times \sum_{i=1}^e x_i^{\Phi} \times \ln x_i^{\Phi} \quad (2.25)$$

avec ${}^0G_i^{\Phi}$ définissant l'énergie libre de Gibbs des éléments purs i dans la structure cristalline étudiée Φ .

La première sommation des termes de l'équation (2.25) représente la moyenne des références pour les constituants et cette sommation peut être considérée ainsi comme le cadre de référence pour le mélange. Pour une solution binaire il peut être considéré comme une ligne de référence. Cela est illustré sur la figure 2.2.

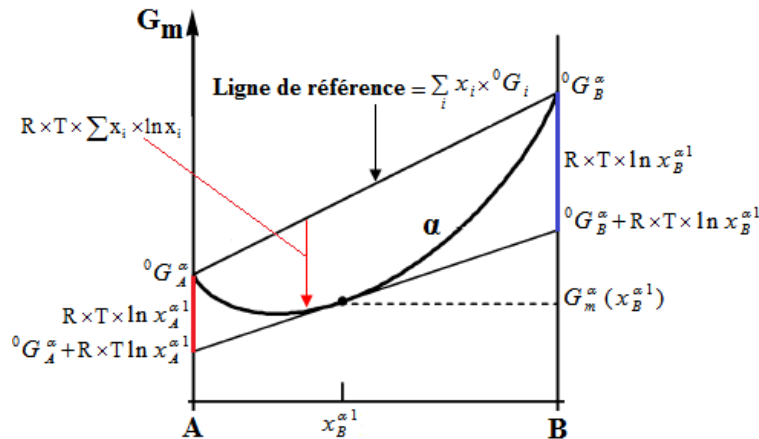
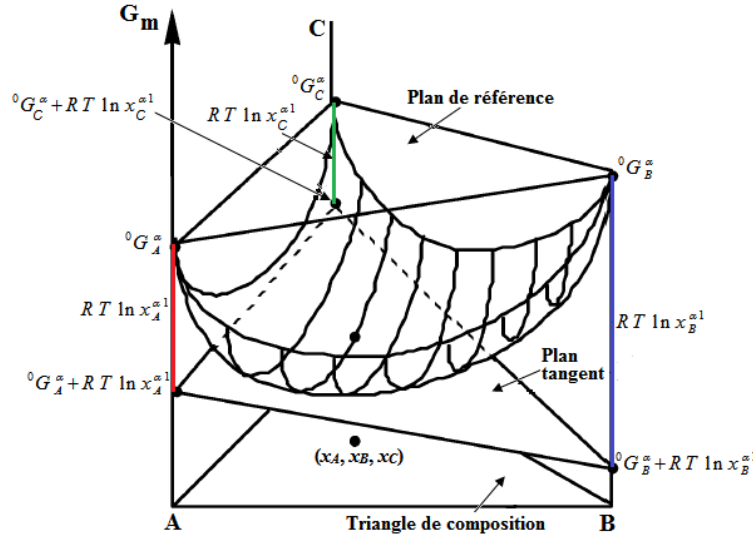


FIGURE 2.2 – Énergie libre de Gibbs molaire d'une phase binaire idéale α , illustrant la ligne de référence.

Les termes de la deuxième sommation sont négatifs parce que toutes les fractions molaires sont inférieures à l'unité. Ils représentent la distance entre la courbe de G^m et la ligne de référence. La figure 2.3 montre la même situation pour une solution idéale ternaire. Le triangle ci-dessus représente le plan de référence $\sum_{i=1}^e x_i^{\Phi} \times {}^0G_i^{\Phi}$.


 FIGURE 2.3 – Énergie libre de Gibbs molaire d'une phase ternaire α , illustrant le plan de référence.

Pour le cas des gaz, le mélange idéal est souvent supposé et cette hypothèse peut souvent être tout à fait raisonnable. Cependant, dans les phases condensées, il y a toujours une certaine interaction entre les constituants.

Solutions régulières et non-régulières

Le modèle de solution non idéale le plus simple est le modèle de solution régulière. Les hypothèses pour ce modèle sont : (a) distribution aléatoire des atomes, (b) le nombre de plus proches voisins (de coordination) est égal à z pour tous les constituants, (c) uniquement les interactions entre plus proches voisins sont prises en compte, (d) l'énergie de liaison E_{ij} est indépendante de la composition et de la température [Lupis, 1983].

Sous ces hypothèses, l'énergie totale E_{tot} d'une solution dans un système binaire A-B est égale à :

$$E_{tot} = \omega_{AA} \times E_{AA} + \omega_{BB} \times E_{BB} + \omega_{AB} \times E_{AB} \quad (2.26)$$

où ω_{AA} , ω_{BB} et ω_{AB} sont respectivement les nombres de liaisons du type A-A, B-B et A-B, E_{AA} , E_{BB} et E_{AB} , les énergies de liaison correspondantes.

Avec l'hypothèse de la distribution aléatoire des atomes et le nombre de coordination de la solution qui est égale à z pour tous les constituants, le nombre de chaque type de liaison peut être calculé comme suit :

$$\begin{aligned} \omega_{AA} &= \frac{1}{2} \times N \times z \times x_A^2 \\ \omega_{BB} &= \frac{1}{2} \times N \times z \times x_B^2 \\ \omega_{AB} &= \frac{1}{2} \times N \times z \times x_A \times x_B \end{aligned} \quad (2.27)$$

où x_A , x_B sont les fractions molaires de A et B, et N est le nombre total des particules dans la solution. À partir des équations (2.25) et (2.26), l'enthalpie de mélange $H^{mél}$ peut être calculée comme suit :

$$H^{mél} = \frac{N \times z}{2} \times x_A \times x_B \times (2 \times E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) \quad (2.28)$$

et d'une manière générale elle s'écrit comme :

$$H^{mél} = x_A \times x_B \times \Omega \quad (2.29)$$

où :

$$\Omega = \frac{N \times z}{2} \times (2 \times E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) \quad (2.30)$$

Ω est appelé le paramètre de la solution régulière. Pour une mole d'atomes, ce paramètre est obtenu pour $N = N_{Av}$. Si l'énergie des liaisons dépend de la température, il y aura aussi une entropie de mélange d'excès. L'énergie libre de Gibbs de mélange d'excès peut être écrite comme :

$$^{ex}G^m = x_A \times x_B \times \Omega \quad (2.31)$$

où Ω est maintenant un paramètre d'interaction dépendant de la température, généralement exprimé sous la forme : $(a + b \times T)$. Ω dans ce cas n'est pas un paramètre de solution régulière. Lorsque cette énergie en excès dans le cas général, pour un système multiconstituant, est ajoutée à l'énergie idéale dans l'équation (2.24), l'énergie libre de Gibbs molaire totale de la solution est obtenue par :

$$G_m^\Phi = \sum_{i=1}^e x_i^\Phi \times {}^0G_i^\Phi + R \times T \times \sum_{i=1}^e x_i^\Phi \times \ln x_i^\Phi + \sum_{i=1}^e \sum_{j>i} x_i^\Phi \times x_j^\Phi \times \Omega_{ij} \quad (2.32)$$

Bien que très simple et directe, le modèle de solution régulière peut être utilisé pour obtenir une meilleure compréhension des caractéristiques topologiques générales des diagrammes de phases.

Dans le modèle de solution régulière, l'énergie de liaison est supposée être indépendante de la composition. Cette hypothèse est trop basique lors de la modélisation des systèmes réels. Cela a conduit à l'élaboration du modèle de solution sous-régulière [Kaufman & Bernstein, 1970], où les énergies d'interaction sont supposées être modifiées linéairement avec la composition. Cela conduit à l'expression suivante pour l'énergie libre de Gibbs molaire d'excès de mélange $^{ex}G_m^\Phi$:

$$^{ex}G_m^\Phi = x_i^\Phi \times x_j^\Phi \times (\Omega_{ij}^i \times x_i^\Phi + \Omega_{ij}^j \times x_j^\Phi) \quad (2.33)$$

Une dépendance de composition plus complexe de Ω peut également être utilisée. Généralement cela se fait en utilisant des séries de développement pour Ω . La méthode la plus courante est basée sur les polynômes de Redlich-Kister [Redlich & Kister, 1948] et l'équation (2.32) devient alors :

$$G_m^\Phi = \sum_{i=1}^e x_i^\Phi \times {}^0G_i^\Phi + R \times T \times \sum_{i=1}^e x_i^\Phi \times \ln x_i^\Phi + \sum_{i=1}^e \sum_{j>i} x_i^\Phi \times x_j^\Phi \times \sum_{v=1}^e L_{i,j}^v \times (x_i^\Phi - x_j^\Phi)^v \quad (2.34)$$

$L_{i,j}^v$ est un paramètre d'interaction binaire en fonction de la valeur de v . Comme Ω_{ij} , peut être dépendant de la température et s'écrit comme $(a + b \times T)$ avec a et b des coefficients ajustables du développement à optimiser, en utilisant les données expérimentales disponibles. L'équation (2.34) devient égale au modèle de solution régulière, équation (2.32), lorsque $v = 0$ et au modèle sous-régulière quand $v = 1$. En modifiant l'ordre de développement du paramètre v , il est possible de modifier la contribution du terme d'énergie libre de Gibbs d'excès selon la figure 2.4.

2.3.3 Évaluation de la contribution magnétique de l'énergie libre de Gibbs

Les matériaux ont des comportements magnétiques différents. Cependant, on pourra toujours les classer dans l'une ou l'autre des familles suivantes : Les diamagnétiques, les paramagnétiques, les ferromagnétiques ou les antiferromagnétiques.

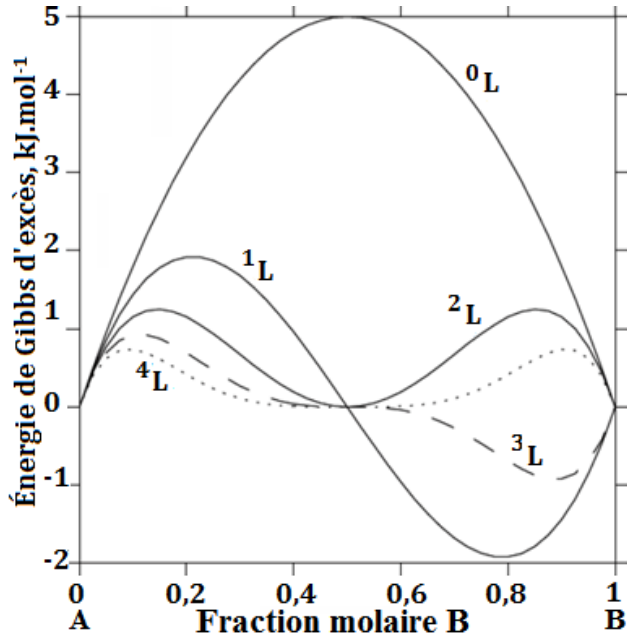


FIGURE 2.4 – Influence de l'ordre du paramètre $v_{L,A,B}^{\Phi}$ sur le terme d'énergie libre de Gibbs G .

Chaque matériau est caractérisé par sa susceptibilité magnétique, son aimantation et l'orientation de ses moments magnétiques et ceci pour chaque état ou chaque transformation magnétique. Lorsqu'au moins un des éléments constituant la solution présente des propriétés magnétiques, une contribution supplémentaire doit être introduite. Elle prend la même forme que celle définie pour les éléments purs par l'équation (2.2). Pour les éléments qui présentent une transformation ferromagnétique comme le fer ou le nickel, l'état de référence choisi est l'état paramagnétique.

La température magnétique critique et le moment magnétique moyen varient avec la composition, pour un système binaire A–B, de la manière suivante :

$$T_c = x_A^{\Phi} \times T_{cA}^{\Phi} + x_B^{\Phi} \times T_{cB}^{\Phi} + x_A^{\Phi} \times x_B^{\Phi} \times [{}^0T_{cA,B}^{\Phi} + (x_A^{\Phi} - x_B^{\Phi}) \times {}^1T_{cA,B}^{\Phi}] \quad (2.35)$$

$$\beta_0 = x_A^{\Phi} \times \beta_{0A}^{\Phi} + x_B^{\Phi} \times \beta_{0B}^{\Phi} + x_A^{\Phi} \times x_B^{\Phi} \times [{}^0\beta_{0A,B}^{\Phi} + (x_A^{\Phi} - x_B^{\Phi}) \times {}^1\beta_{0A,B}^{\Phi}] \quad (2.36)$$

avec T_{ci}^{Φ} la température magnétique critique de l'élément i dans la structure Φ , β_{0A}^{Φ} son moment magnétique moyen par atome. Ces grandeurs sont issues de la description des éléments purs A et B. Les termes ${}^nT_{cA,B}$ et ${}^n\beta_{0A,B}$ traduisent l'interaction magnétique des deux éléments A et B. Ils sont déduits de la connaissance expérimentale de la température de Curie en fonction de la composition pour les matériaux ferromagnétiques [Dupin, 1995].

Par conséquent, pour les phases présentes dans les systèmes binaires à base du Fer : Fe–Y, Fe–Ho, Fe–Lu et Fe–Tm, la valeur de p choisie dans l'expression de $g(\tau)$ est 0,28 dans la base de données à optimiser. Par contre, nous avons négligé la contribution magnétique de l'énergie libre de Gibbs des composés intermétalliques présentes dans les systèmes binaires à base du Nickel : Ni–Sc, Ho–Ni, Ni–Yb et Ni–Eu en raison des températures de Curie de ces composés très faibles par rapport à 298,15 K. Au dessus de cette température, les composés intermétalliques se trouvent dans un état paramagnétique. De plus, les fonctions thermodynamiques des éléments purs sont données dans une gamme de températures supérieures à 298,15 K [Dinsdale, 1991].

2.3.4 Modèles des solutions interstitielles désordonnées

La différence entre les modèles de solutions de substitution et ceux de solutions d'insertion réside dans l'entropie de désordre. Dans une solution d'insertion les gros atomes se permutent

entre eux, mais les petits permutent leurs positions avec des interstices vacants. Une telle solution est saturée en atomes interstitiels lorsque $x = 0,5$. Si on considère que dans la solution il existe n_B atomes d'insertion dans le réseau des atomes A, il existe donc $n_A - n_B$ sites interstitiels vides, le nombre de permutations des atomes B avec les sites vacants est :

$$\frac{(n_B + n_A - n_B)!}{n_B! \times (n_A - n_B)!} = \frac{n_A!}{n_B! \times (n_A - n_B)!} \quad (2.37)$$

L'entropie de désordre s'écrit donc sous la forme :

$$S = k_B \times \ln \left(\frac{n_A!}{n_B! \times (n_A - n_B)!} \right) \quad (2.38)$$

En utilisant l'approximation de Stirling on obtient :

$$S = k_B \times (n_A \times \ln n_A - n_B \times \ln n_B - (n_A - n_B) \times \ln (n_A - n_B)) \quad (2.39)$$

Cette formule s'écrit en faisant apparaître la fraction molaire x du constituant B :

$$S = -n \times k_B \times \left(x \times \ln \left(\frac{x}{1-2x} \right) - (1-x) \times \ln \left(\frac{1-x}{1-2x} \right) \right) \quad (2.40)$$

Pour une mole d'alliage, l'entropie de désordre s'écrit sous la forme :

$$S = -R \times \left(x \times \ln \left(\frac{x}{1-2x} \right) - (1-x) \times \ln \left(\frac{1-x}{1-2x} \right) \right) \quad (2.41)$$

2.3.5 Description thermodynamique des composés stœchiométriques

Comme les éléments purs, l'enthalpie libre des composés stœchiométriques est uniquement dépendante de la température. En prenant l'hypothèse de Kopp-Neumann [Grimvall, 1999], c'est-à-dire que la capacité calorifique¹ d'un composé est la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs : $C_p = \sum_i a_i \times C_{pi}$, l'enthalpie libre molaire (par mole d'atomes) d'un composé ${}^0G_{comp}(T)$ est définie de la manière suivante :

$${}^0G_{comp}(T) - {}^0H_{comp}^{SER}(298,15 \text{ K}) = a + b \times T + \sum_i a_i \times G_i^{SER}(T) \quad (2.42)$$

avec

$${}^0H_{comp}^{SER}(298,15 \text{ K}) = \sum_i a_i \times {}^0H_i^{SER}(T) \quad (2.43)$$

où a_i est la fraction molaire de l'élément i dans une mole de composé noté *comp* et ${}^0H_i^{SER}(T_0)$ est l'enthalpie d'un mélange des éléments purs dans leur état SER pour obtenir la composition du composé considéré à $T_0 = 298,15 \text{ K}$.

Dans cette description, $(a + b \times T)$ est l'enthalpie libre de formation du composé *comp* formé à partir des éléments purs dans leur état SER. a représente l'enthalpie de formation du composé *comp* et la signification du paramètre b est décrite dans Annexe. Dans ce travail, l'énergie libre de Gibbs des différents composés stœchiométriques binaires avec la formulation $A_p B_q$ présents

1. La capacité calorifique C_p d'un élément i est reliée à son enthalpie libre par l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 \left[{}^0G_i^{SER} - {}^0H_i^{SER} \right]}{\partial T^2} = -\frac{C_p}{T} \quad \Rightarrow \quad C_p = -c - 2 \times d \times T - 6 \times e \times T^2 - 2 \times f \times T^{-2}$$

dans les différents systèmes binaires, notée ${}^0G_{A_pB_q}(T)$, a été exprimée comme une fonction linéaire de la température :

$${}^0G_{A_pB_q} = \frac{p}{p+q} \times {}^0G_A + \frac{q}{p+q} \times {}^0G_B + a + b \times T + {}^{mag}G_{A_pB_q} \quad (2.44)$$

Dans le cas d'un système ternaire A–B–C, l'énergie libre de Gibbs des composés stœchiométriques ternaires avec la formulation $A_pB_qC_r$, notée ${}^0G_{A_pB_qC_r}(T)$, est donnée par la formule suivante :

$${}^0G_{A_pB_qC_r} = \frac{p}{p+q+r} \times {}^0G_A + \frac{q}{p+q+r} \times {}^0G_B + \frac{r}{p+q+r} \times {}^0G_C + a + b \times T + {}^{mag}G_{A_pB_qC_r} \quad (2.45)$$

où 0G_A , 0G_B et 0G_C sont les énergies libres de Gibbs des corps purs ; a et b sont des paramètres à déterminer. ${}^{mag}G_{A_pB_qC_r}$ est la contribution magnétique à l'énergie libre de Gibbs décrite par l'équation (2.2).

2.3.6 Modèle des phases ordonnées ; modèle en sous-réseaux

Le modèle des solutions désordonnées est probablement le modèle le plus simple pour décrire le comportement thermodynamique d'une solution. L'énergie libre de Gibbs des états de référence dans ce modèle est basée sur l'hypothèse du mélange aléatoire des constituants sur le réseau simple, modèle qui n'est pas approprié d'appliquer pour les solutions qui montrent un ordre important, comme les composés intermétalliques ou ioniques et les liquides ioniques. Les différents éléments constituant ces phases adoptent préférentiellement des sites cristallographiques différents. Elles sont généralement traitées par le modèle en sous-réseaux. Ce modèle repose sur le fait que chaque site cristallographique différent de la structure considérée doit être décrit avec un sous-réseau (figure 2.5). Il est alors possible d'utiliser le modèle des solutions régulières qui suppose le mélange aléatoire au sein de chaque sous-réseau. L'idée du modèle des sous-réseaux provient de Temkin [Temkin, 1945] pour les solutions ioniques, avec l'hypothèse que deux sous-réseaux existent dans le cristal ionique. L'entropie de configuration est décrite pour les cations et les anions séparément. Le modèle a ensuite été utilisé pour les systèmes métalliques par Hillert et al. [Hillert & Staffansson, 1970; Hillert *et al.*, 1977] et adapté pour plusieurs sous-réseaux par Sundman et Ågren [Sundman & Ågren, 1981].

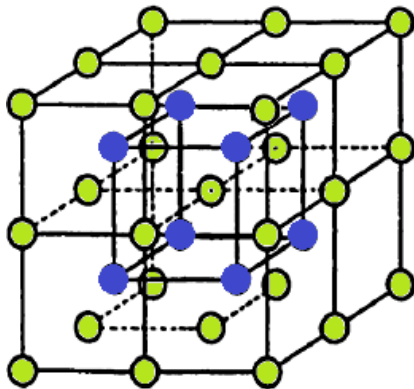


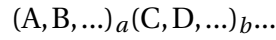
FIGURE 2.5 – Structure cubique centrée B2 de type CsCl, représentant l'interpénétration de deux réseaux cubiques simples.

Une phase intermétallique est souvent non-stœchiométrique (existence d'un domaine d'homogénéité), elle peut présenter un domaine de composition bien étendu. Considérons une telle phase $A_{1-d}B_{1+d}$. Les sous-réseaux normalement occupés par les atomes A et B seront appelés, respectivement, le sous-réseau A et le sous-réseau B. La déviation à la stœchiométrie (où $d = 0$) peut se produire par la formation de défauts tels que les atomes d'antistructure (les atomes A

occupent les sites de B et/ou l'inverse), les lacunes, les atomes occupant des sites interstitiels, etc. Généralement, un type de défauts sera prédominant pour des solutions avec un excès de A et un autre type sera prédominant pour des solutions ayant un excès de B.

La puissance du modèle des sous-réseaux réside dans le fait que la plupart des autres modèles, comme le modèle de solutions de substitution, sont des cas particuliers du modèle. D'autre part, le modèle peut être appliqué plus particulièrement à une structure cristalline ordonnée complexe, comme la phase sigma, ou utilisé pour décrire les relations ordre $\rightleftharpoons$ désordre entre les phases similaires comme γ'/γ dans les superalliages à base de Ni [De Keyzer, 2008]. Il traite donc beaucoup de phases différentes avec des structures différentes. Ceci facilite le développement de logiciels et de bases de données parce que beaucoup de types de solutions peuvent être traités comme des cas d'un formalisme général.

Selon le modèle de multiples sous-réseaux, une phase intermétallique peut être schématisée comme suit :



Chaque sous-réseau est symbolisé par une paire de parenthèses. Elles contiennent, pour chaque sous-réseau, les espèces présentes sur le site cristallographique associé au sous-réseau. Ces espèces peuvent être des atomes, des charges (ions, ...) ou des lacunes; dépendant du type de la phase considérée. Le premier sous-réseau contient les espèces A, B, ..., alors que le deuxième sous-réseau contient les espèces C, D, ..., et ainsi de suite. a, b, ... représente le nombre de sites par maille unitaire sur le premier et le second sous-réseau etc.

Définition de la fraction de sites

Les fractions molaires dans une phase sont généralement définies par la relation suivante :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j} = \frac{n_i}{n} \quad (2.46)$$

où n_i et n_j sont les nombres de moles des éléments i et j , respectivement, et n est le nombre total de moles dans la phase. Le nombre des espèces est c . Il est commode d'introduire une variable de composition similaire pour chaque sous-réseau si la phase est composée de deux ou plusieurs sous-réseaux :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n^s} \quad (2.47)$$

l'exposant s désigne le sous-réseau considéré, y_i^s représente donc la fraction de sites de l'espèce i du sous-réseau, n_i^s est le nombre des espèces i du sous-réseau s et n^s est le nombre total de sites du sous-réseau s . Chaque sous-réseau s présente la condition : $\sum_i y_i^s = 1$ Cela peut être généralisé en incluant les sites vacants, qui sont importants à considérer dans le cas des phases interstitielles ou si les défauts interstitiels dans la phase sont importants tels que l'équation (2.47) devient :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n_{Va}^s + \sum_i n_i^s} \quad (2.48)$$

où n_{Va}^s est le nombre total de sites vacants dans le sous-réseau s . On peut alors définir la fraction de sites vacants et obtenir la relation :

$$y_{Va}^s = 1 - \sum_i y_i^s \quad (2.49)$$

Il est souvent commode de considérer les sites vacants dans un sous-réseau comme un constituant et de les inclure dans la somme pour le sous-réseau dans l'équation (2.48), mais pas dans

la somme pour toute la phase dans l'équation (2.46). On définit aussi a^s , la fraction de site correspondant au sous-réseau s par :

$$a^s = \frac{n^s}{n} \quad (2.50)$$

où les a^s sont données par le nombre de sites dans la maille élémentaire, donc : $\sum_{s=1}^q a^s = 1$. q représente le nombre de sous-réseaux et n représente le nombre total de sites. Les fractions de sites peuvent être disposées dans une matrice $l \times c$ s'il existe l sous-réseaux et c constituants :

$$\begin{pmatrix} y_1^1 & y_2^1 & y_3^1 & \dots & y_c^1 \\ y_1^2 & y_2^2 & y_3^2 & \dots & y_c^2 \\ \vdots & & & & \vdots \\ y_1^l & \dots & & & y_c^l \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

Chaque ligne représente un sous-réseau et chaque colonne un constituant. Comme la plupart des constituants n'entrent pas dans tous les sous-réseaux, de nombreux composants sont nuls. La composition globale de la phase ainsi décrite est reliée aux fractions de sites (à partir d'une matrice donnée Y) comme suit :

$$x_i^\Phi = \frac{n_i}{\sum_{i \neq Va} n_i} = \frac{\sum_{s=1}^q a^s \times y_i^s}{\sum_{s=1}^q a^s \times (1 - y_{Va}^s)} \quad (2.52)$$

où x_i^Φ est la fraction molaire de l'élément i dans la phase Φ avec $\sum_{i \neq Va} x_i^\Phi = 1$.

Énergie libre de Gibbs molaire

Le modèle en sous-réseaux définit l'énergie libre de Gibbs d'une mole de sites de la phase Φ , ${}^0G_{ms}^\Phi$, par une équation similaire à celle employée pour les solutions de substitution :

$${}^0G_{ms}^\Phi = {}^{ref}G^\Phi + {}^{id}G^\Phi + {}^{ex}G^\Phi \quad (2.53)$$

① Entropie idéale de mélange

Pour calculer l'entropie idéale de mélange S d'une phase avec le modèle des sous-réseaux, on peut appliquer l'hypothèse de mélange aléatoire des éléments sur chaque sous-réseau et les contributions des différents sous-réseaux sont additionnées. En effet, le nombre d'arrangements possibles des espèces présentes sur le sous-réseau s est :

$$\frac{n^s!}{\prod_{i=1}^{e^s} n_i^s!} \quad (2.54)$$

D'où le nombre total d'arrangements possibles sur tous les sites :

$$\omega_p = \prod_{s=1}^q \frac{n^s!}{\prod_{i=1}^{e^s} n_i^s!} \quad (2.55)$$

L'entropie de configuration est égale à $S = k_B \times \ln \omega_p$, avec k_B la constante de Boltzmann.

$$S = -k_B \times \sum_{s=1}^q \sum_{i=1}^{e^s} [\ln(n_i^s!) - \ln(n^s!)] \quad (2.56)$$

Le remplacement de n_i^s et n^s par $y_i^s \times a^s \times n$ et $a^s \times n$ et l'utilisation de l'approximation de Stirling : $\ln a! = a \ln a - a$, conduisent à :

$$S = -k_B \times n \times \sum_{s=1}^q a^s \times \sum_{i=1}^{e^s} y_i^s \times \ln(y_i^s) \quad (2.57)$$

$^{id}G^\Phi$ est liée à l'entropie idéale S par la relation : $^{id}G^\Phi = -T \times S$, donc :

$$^{id}G^\Phi = R \times T \times \sum_{s=1}^q a^s \times \sum_{i=1}^{e^s} y_i^s \times \ln(y_i^s) \quad (2.58)$$

② Énergie de Gibbs des états de références

L'énergie libre de Gibbs des états de référence $^{ref}G^\Phi$ est effectivement définie par les end-members². Envisageons le cas le plus simple, considéré par Hillert et Stefansson [Hillert & Staffansson, 1970], un sous-réseau (1) contenant les éléments A et B, il est représenté par $(A,B)_m$, où m est la multiplicité du sous-réseau. Si on considère deux sous-réseaux, on peut alors écrire $(A,B)_m(C,D)_n$, les éléments C et D étant sur le second sous-réseau (2) de multiplicité n . C'est une phase quaternaire mais sa composition peut seulement varier avec deux degrés de liberté au lieu de trois en raison de contraintes stœchiométriques ($y_A + y_B = 1$ et $y_C + y_D = 1$). Toutes les compositions possibles peuvent donc être représentées sur un plan tout comme un système ternaire.

Comme le montre la figure 2.6a, un schéma carré est la forme naturelle et chaque coin est un end-member. Les end-members sont des composés définis formés quand chaque sous-réseau est occupé par un seul type d'élément. Ils peuvent être soit réels, soit hypothétiques. Perpendiculaire à ce plan, nous pouvons tracer l'énergie libre de Gibbs G .

La figure 2.6b représente la surface de référence en fonction de la répartition sur les sites pour des valeurs particulières des énergies de formation des end-members définis par le modèle. Toutefois, pour des valeurs quelconques des énergies libres de Gibbs des end-members, cette surface n'est pas plane [Saunders & Miodownik, 1998]. La surface dans la figure 2.6b peut être représentée par l'équation :

$$^{ref}G^\Phi = y_A \times y_C \times {}^0G_{A:C} + y_B \times y_C \times {}^0G_{B:C} + y_A \times y_D \times {}^0G_{A:D} + y_B \times y_D \times {}^0G_{B:D} \quad (2.59)$$

où ${}^0G_{A:C}$ représente l'énergie libre de Gibbs du membre extrême (end-member) AC et les autres grandeurs ont une définition équivalente.

Une notation alternative de ces quantités serait ${}^0G_{ij}^{st}$, où i est le constituant sur le sous-réseau s et j le constituant sur le sous-réseau t . De cette façon, un plus grand nombre de sous-réseaux peuvent facilement être ajoutés.

Quand l'équation (2.59) est généralisée, le principe suggéré par Hillert et Stefansson [Hillert & Staffansson, 1970] rend nécessaire de considérer chaque composé possible et multiplier son énergie libre de Gibbs par la fraction de ce composé, c'est-à-dire le produit des fractions de sites correspondantes, par exemple $y_i^s y_j^t$ dans le cas de deux sous-réseaux. Comme autre alternative, l'information contenue dans l'exposant et l'indice peut être représentée par une rangée (ou occupation de sites) I , qui définit un constituant pour chaque sous-réseau.

En utilisant cette notation, on peut écrire l'équation (2.59) sous la forme générale suivante :

$$^{ref}G^\Phi = \sum_I P_I(Y) \times {}^0G_I \quad (2.60)$$

2. Le terme anglais "end-members" utilisé en l'absence d'un équivalent français adéquat, désigne les composés obtenus en associant un des quatre éléments sur chaque sous-réseau, par exemple : $A_m D_n$.

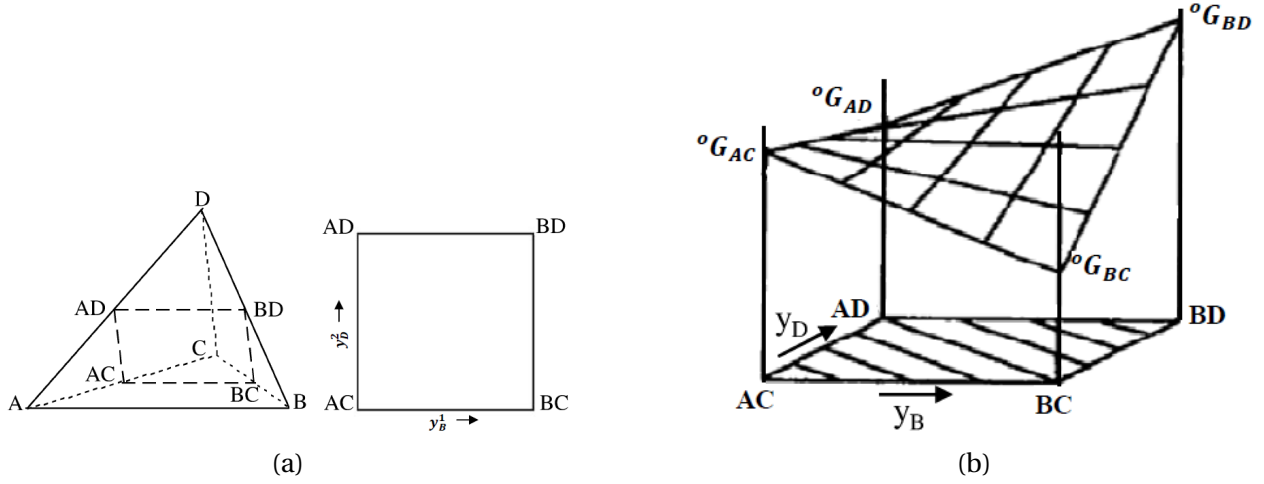


FIGURE 2.6 – (a) Espace de composition englobé par le système et (b) la surface d'énergie libre de référence décrite par l'équation (2.59) d'après Hillert et Staffansson [Hillert & Staffansson, 1970; Hillert, 2007].

où 0G_I représente l'énergie libre de Gibbs du composé défini par I qui peut bien sûr dépendre de la température et de la pression, et $P_I(Y)$ représente le produit correspondant de fractions de sites à partir de la matrice Y .

③ Énergie libre de Gibbs d'excès

La méthode pour décrire l'énergie libre de Gibbs d'excès peut, à nouveau, être mieux montrée en utilisant un système à deux sous-réseaux $(A,B)_1(C,D)_1$ avant la généralisation à un système multi-constituant. Dans cet alliage les interactions A–C, A–D, B–C et B–D sont contrôlées par l'énergie libre de Gibbs des composés AC, AD, BC et BD.

Le mélange sur les sous-réseaux contrôle les interactions A–B et C–D et la forme la plus simple d'interaction est le format de solution régulière telle que :

$${}^{ex}G^{\Phi} = y_A^1 \times y_B^1 \times L_{A,B:*}^0 + y_C^2 \times y_D^2 \times L_{C,D:*}^0 \quad (2.61)$$

où $L_{A,B:*}^0$ et $L_{C,D:*}^0$ désignent les paramètres de la solution régulière pour le mélange sur les sous-réseaux, sans tenir compte de l'occupation de sites de l'autre sous-réseau.

Un modèle sous-régulier peut être introduit pour décrire la dépendance de la composition des paramètres d'interaction, en tenant en compte de l'occupation du site de l'autre sous-réseau :

$${}^{ex}G^{\Phi} = y_A^1 \times y_B^1 \times y_C^2 \times L_{A,B:C}^0 + y_A^1 \times y_B^1 \times y_D^2 \times L_{A,B:D}^0 + y_A^1 \times y_C^2 \times y_D^2 \times L_{A:C,D}^0 + y_B^1 \times y_C^2 \times y_D^2 \times L_{B:C,D}^0 \quad (2.62)$$

Avec le développement polynomial du type Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948], utilisant des fractions de sites, ces paramètres peuvent être ajoutés tels que :

$$\begin{aligned} L_{A,B:C}^0 &= \sum_v L_{A,B:C}^v \times (y_A^1 - y_B^1)^v \\ L_{A,B:D}^0 &= \sum_v L_{A,B:D}^v \times (y_A^1 - y_B^1)^v \\ L_{A:C,D}^0 &= \sum_v L_{A:C,D}^v \times (y_C^2 - y_D^2)^v \\ L_{B:C,D}^0 &= \sum_v L_{B:C,D}^v \times (y_C^2 - y_D^2)^v \end{aligned} \quad (2.63)$$

Il est clair que cela peut être étendu à n'importe quel nombre de sous-réseaux et de constituants et l'équation (2.53) peut être généralisée en utilisant la notation de l'équation (2.60) :

$${}^{ex}G^{\Phi} = \sum_{I1} P_{I1}(Y) \times {}^0L_{I1} \quad (2.64)$$

où (I1) représente une rangée du premier ordre, où un seul sous-réseau contient deux constituants, alors que les sous-réseaux restants sont occupés par un seul constituant. La sommation étant prise sur tous les (I1) différents. Le type de rangée qui a été introduit dans l'équation (2.60) peut ensuite être notée I0 et considéré de l'ordre zéro. L'équation (2.61) est générale dans le cas des solutions régulières, mais peut être étendue pour inclure les interactions d'ordre supérieur, comme dans l'équation (2.63), en introduisant les rangées IZ appropriées, mais avec une restriction supplémentaire que la rangée ne doit contenir aucun des constituants plus d'une fois dans chaque sous-réseau [Saunders & Miodownik, 1998]. De cette façon, l'énergie libre de Gibbs d'excès peut être écrite comme :

$${}^{ex}G^{\Phi} = \sum_{Z>0} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \times L_{IZ} \quad (2.65)$$

${}^{ex}G^{\Phi}$ représente l'enthalpie libre d'excès de la phase Φ . Elle fait apparaître des termes d'interactions entre les éléments pour une occupation donnée des sous-réseaux. Cette occupation est indiquée par l'indice des termes d'interactions L_{IZ} .

L'énergie libre de Gibbs molaire totale de la phase en incluant, l'énergie libre de référence, l'entropie idéale et les termes d'excès devient :

$${}^0G_{ms}^{\Phi} = \sum_{I0} P_{I0}(Y) \times {}^0G_{I0} + R \times T \times \sum_{s=1}^q a^s \times \sum_{i=1}^{e^s} y_i^s \times \ln(y_i^s) + \sum_{Z>0} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \times L_{IZ} \quad (2.66)$$

Cette enthalpie libre est liée à l'enthalpie libre molaire atomique ${}^0G_{ms}^{\Phi}$ par la relation suivante :

$${}^0G_{ma}^{\Phi} = \frac{{}^0G_{ms}^{\Phi}}{\sum_{s=1}^q a^s \times (1 - y_{Va}^s)} \quad (2.67)$$

Si la description de la phase Φ ne fait pas intervenir de lacunes ${}^0G_{ma}^{\Phi} = {}^0G_{ms}^{\Phi}$

Notations

Comme d'habitude, La notation utilisée pour indiquer l'occupation des sous-réseaux est la suivante : les deux points (:) séparent les éléments qui ne sont pas dans le même sous-réseau alors que la virgule (,) sépare deux éléments interagissant sur le même sous-réseau. Par exemple, $G_{A,B:C}$ désigne l'énergie libre de Gibbs d'une phase modélisée par deux sous-réseaux, dont les éléments A, B occupent le premier sous-réseau, alors que C occupe le deuxième. Un astérisque " * " au lieu d'un nom d'élément signifie que le sous-réseau peut être occupé par n'importe quel élément dans le système.

Cas particuliers

Cas d'un composé défini

L'un des cas limites décrit par le modèle des sous-réseaux est celui où chaque sous-réseau est occupé par un seul élément. Ce cas correspond à celui d'un composé stœchiométrique. Les

termes $^{ref}G^{\Phi}$ et $^{id}G^{\Phi}$ sont alors nuls et l'enthalpie libre molaire totale est égale à l'enthalpie libre molaire du composé considéré.

Cas d'une solution de substitution

L'autre cas limite consiste à ne considérer qu'un seul sous-réseau. Il correspond alors aux solutions de substitution. Les fractions de sites du seul sous-réseau sont alors égales aux fractions molaires. Les énergies libres de Gibbs des membres extrémaux, « end-membres » en anglais, d'une solution solide sont celles des éléments purs. Les équations obtenues sont identiques aux équations des solutions de substitution.

Modèle en deux sous-réseaux

Dans cette section, nous considérons les modèles utilisés pour décrire les phases non stœchiométriques de nos systèmes binaires étudiés dans les deux chapitres 3 et 4.

Dans le cas du système Fe–Y, nous avons modélisé les phases Fe_{23}Y_6 (extension de part et d'autre de la composition stœchiométrique jusqu'à environ 0,206 at. Y comme limite supérieure) et Fe_2Y (sous-stœchiométrique en Y) qui ont un domaine d'homogénéité, en utilisant la formule $(\text{Fe},\text{Y})_{0,794}(\text{Fe},\text{Y})_{0,206}$ et $(\text{Fe})_{0,667}(\text{Fe},\text{Y})_{0,333}$, respectivement.

En ce qui concerne le système Fe–Lu, le composé $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$ (isotypique avec $\text{Ni}_{17}\text{Th}_2$ possède deux variétés allotropiques) qui a un domaine d'homogénéité sous-stœchiométrique en Lu, a été traité avec la formule $(\text{Fe})_{0,895}(\text{Fe},\text{Lu})_{0,105}$.

Pour le système Ni–Sc, la phase de Laves Ni_2Sc , de type Franck–Kasper [Frank & Kasper, 1958, 1959; Joubert & Crivello, 2012; Shoemaker & Shoemaker, 1988], est cubique, isotypique avec Cu_2Mg ; selon différents auteurs, sa gamme de composition est comprise entre environ 0,270 et 0,360 at. Sc, elle a été traitée avec la formule $(\text{Ni}\%,\text{Sc})_{0,667}(\text{Ni},\text{Sc}\%)_{0,333}$. Afin d'éviter la formation des composés hypothétiques $(\text{Ni})_{0,667}(\text{Ni})_{0,333}$ et $(\text{Sc})_{0,667}(\text{Sc})_{0,333}$ durant le calcul du diagramme de phases, 20 kJ/mol. at. % ont été optimisés par essais et erreurs et ajouté aux GHSERNi et GHSERSc. L'énergie libre de Gibbs (exprimée en J. mol⁻¹. at⁻¹.) de l'antistructure $(\text{Sc})_{0,667}(\text{Ni})_{0,333}$ du composé stœchiométrique $(\text{Ni})_{0,667}(\text{Sc})_{0,333}$ a été modélisée selon la loi d'additivité de Bragg–Williams [Bragg & Williams, 1934; Williams, 1935] dans les sous-réseaux, comme :

$${}^0G_{B_p A_q} = \frac{p}{p+q} \times {}^0G_B + \frac{q}{p+q} \times {}^0G_A + 40,000 - a - b \times T \quad (2.68)$$

Dans le cas du système Ho–Ni, le composé HoNi_2 (sous-stœchiométrique en Ho) qui a une gamme d'homogénéité a été traité avec la formule $(\text{Ho})_{0,333}(\text{Ho},\text{Ni})_{0,667}$.

Finalement, en ce qui concerne le système Ge–Ho, la phase Ge_3Ho_5 de type Si_3Mn_5 qui présente un domaine de solubilité a été traitée par la formule $(\text{Ge}\%,\text{Ho})_{0,375}(\text{Ge},\text{Ho}\%)_{0,625}$.

2.3.7 Estimation des propriétés thermodynamiques de formation

L'emploi du modèle en sous-réseau nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques des composés stables ou métastables. Celles-ci peuvent être obtenues à partir de procédures d'optimisation utilisant toutes les informations expérimentales disponibles et discutées dans le chapitre 1. Toutefois, peuvent également être utilisés des modèles d'estimation de l'enthalpie de formation des composés binaires pour différentes compositions stœchiométriques tels le modèle de Miedema et al. [Miedema *et al.*, 1980, 1989].

Récemment, Zhang et Liu [Zhang & Liu, 2002], ont introduit quelques facteurs de correction afin d'avoir une meilleure prévision des enthalpies de formation des composés. Ils ont proposé que la différence de la taille atomique réduise la surface de contact entre les différents atomes

des composés abaissant la densité du paquet du réseau cristallin. Ils ont proposé l'équation suivante :

$$\Delta_f H = f(c) \times \frac{S(c) \times V_B^{\frac{2}{3}}}{\left(n_{ws}^{-\frac{1}{3}}\right)_{av}} \times \left[-P \times (\Delta\Phi^*)^2 + Q \times \left(\Delta n_{ws}^{\frac{1}{3}}\right)^2 \right] \quad (2.69)$$

où $f(c)$ est une fonction de composition d'alliage, qui prend en considération l'Effet d'ordonnement chimique à courte distance –ou *Chemical Short Range-Ordering Effect*– (CSRO) sur les enthalpies de formation des composés intermétalliques, elle s'exprime comme suit :

$$f(c) = c_A^S \times c_B^S \times \left[1 + \gamma \times (c_A^S \times c_B^S)^2 \right] \quad (2.70)$$

$$S(c) = 1 - \frac{c_B^2 \left| V_A^{\frac{2}{3}} - V_B^{\frac{2}{3}} \right|}{\left(c_A^S \times V_A^{\frac{2}{3}} + c_B^S \times V_B^{\frac{2}{3}} \right)} \quad (2.71)$$

où $V_A^{\frac{2}{3}}$ et $V_B^{\frac{2}{3}}$ sont les surfaces spécifiques des atomes de soluté et solvant, respectivement. γ est le paramètre du CSRO (= 8 pour les composés intermétalliques). c_A^S et c_B^S sont les concentrations des surfaces spécifiques des atomes de soluté et du solvant, respectivement, ils peuvent être calculées par :

$$c_A^S = \frac{c_A \times V_A^{\frac{2}{3}}}{c_A \times V_A^{\frac{2}{3}} + c_B \times V_B^{\frac{2}{3}}} \quad (2.72)$$

$$c_B^S = \frac{c_B \times V_B^{\frac{2}{3}}}{c_A \times V_A^{\frac{2}{3}} + c_B \times V_B^{\frac{2}{3}}} \quad (2.73)$$

P et Q : constantes numériques qui dérivent de l'analyse des enthalpies de formation expérimentales.

$\Delta\Phi^*$: différence d'électronégativité optimisée entre les composants A et B.

Très récemment, Sun et al. [Sun et al., 2010] ont repris les équations des enthalpies de formation des systèmes binaires ordonnés et désordonnés :

$$f_{AB} = 2 \times p \times V_B^{\frac{2}{3}} \times V_B^{\frac{2}{3}} \times \frac{\left(\frac{q}{p}\right) \left(\Delta n_{ws}^{\frac{1}{3}}\right)^2 - (\Delta\Phi)^2 - a \times \left(\frac{r}{p}\right)}{\left(\Delta n_{ws}^{\frac{1}{3}}\right)_A^{-1} - \left(\Delta n_{ws}^{\frac{1}{3}}\right)_B^{-1}} \quad (2.74)$$

① Cas des alliages désordonnés : Liquide

$$\Delta H_{AB} = f_{AB} \times \frac{x_A \times [1 + \mu_A \times x_B \times (\Phi_A - \Phi_B)] \times x_B \times [1 + \mu_B \times x_A \times (\Phi_B - \Phi_A)]}{x_A \times V_A^{\frac{2}{3}} \times [1 + \mu_A \times x_B \times (\Phi_A - \Phi_B)] + x_B \times V_B^{\frac{2}{3}} \times [1 + \mu_B \times x_A \times (\Phi_B - \Phi_A)]} \quad (2.75)$$

② Cas des alliages ordonnés : composés intermétalliques

$$\left(\Delta H_{AB} \right)_{ordre} = \Delta H_{AB} + \left(\frac{\gamma^{\frac{1}{2}} \times V_A^{\frac{2}{3}} \times V_B^{\frac{2}{3}} \times \Delta H_{AB}^{\frac{3}{2}}}{f_{AB} \left(x_A \times V_A^{\frac{2}{3}} \times [1 + \mu_A \times x_B \times (\Phi_A - \Phi_B)] + x_B \times V_B^{\frac{2}{3}} \times [1 + \mu_B \times x_A \times (\Phi_B - \Phi_A)] \right)} \right)^2 \quad (2.76)$$

où x_i , V_i , $(n_{ws})_i$ ($i = A, B$) et Φ sont la fraction molaire, le volume molaire, la densité électronique aux frontières des cellules de Wigner–Seitz (WS) et le potentiel chimique d'électron de chaque constituant, respectivement. p , q , r , a , γ et μ_i sont des paramètres empiriques, avec $\frac{q}{p} = 9,4$, $a = 0,73$ pour les alliages liquides, 1 pour les alliages solides si l'un des constituants est un élément de transition ou 0 dans les autres cas. La description de tous ces paramètres est très bien décrite dans [Miedema *et al.*, 1989].

Dans cette étude nous avons calculé l'enthalpie de formation de certains composés binaires à titre de comparaison par le biais du logiciel de calcul de Miedema [Dębski *et al.*, 2014] disponible sur le lien <http://www.entall.imim.pl/calculator/>.

2.3.8 Description du modèle de Kaptay

Pendant les procédures d'optimisation par la méthode CALPHAD [Kaufman & Bernstein, 1970], l'énergie libre de Gibbs des phases est décrite par les polynômes de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948] sous la forme :

$$L_{A,B}^{\Phi} = \sum_{v=0}^{\lambda} \lambda L_{A,B}^{\Phi} (x_A^{\Phi} - x_B^{\Phi})^v \quad \text{avec} \quad \lambda L_{A,B}^{\Phi} = {}^v a + {}^v b \times T \quad (2.77)$$

${}^v a$ et ${}^v b$ étant habituellement de signe opposé. En conséquence, l'énergie libre de Gibbs d'excès changera de signe à une certaine haute température. D'où l'apparition d'une lacune de miscibilité inversée dans ces phases. Pour résoudre ce problème Kaptay [Kaptay, 2004, 2008a,b] propose l'équation suivante :

$${}^i L_{A,B}^{\Phi} = h_{0i} \times \exp\left(-\frac{T}{t_{0i}}\right) \quad (2.78)$$

où h_{0i} et $\frac{h_{0i}}{t_{0i}}$ ($i = 0, 1, 2, \dots$) représente la partie enthalpique (J. mol^{-1}) et entropique ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) à la température $T = 0 \text{ K}$ de ${}^i L_{A,B}^{\Phi}$, respectivement. t_{0i} doit être toujours positif.

$$t_{0i} = \frac{h_{0i}}{s_{0i}} \quad (2.79)$$

Par identification de h_{0i} avec ${}^v a$ et t_{0i} avec $\frac{{}^v a}{{}^v b}$, l'équation (2.78) devient l'équation (2.80) avec l'entropie d'excès $s_{0i} = {}^v b$.

$$\lambda L_{A,B}^{\Phi} = a_{\lambda} \times \exp\left(-\frac{b_{\lambda}}{a_{\lambda}} \times T\right) \quad (2.80)$$

En général h_{0i} et s_{0i} ont le même signe et par conséquent t_{0i} est souvent positif. Cette condition de même signe est nécessaire pour ne pas calculer la lacune de miscibilité inversée.

2.3.9 Pondérations géométriques utilisées pour estimer les fonctions thermodynamiques ternaires à partir des binaires

Différentes équations empiriques basées sur des pondérations géométriques [Ansara *et al.*, 1978; Ansara, 1972] des enthalpies libres d'excès des systèmes binaires constitutifs ont été suggérées pour décrire les enthalpies libres d'excès des systèmes polyconstitués [Chartrand & Pelton, 2000], par exemple les équations de Muggianu [Muggianu *et al.*, 1975], de Kohler [Kohler

& Findenegg, 1993], de Toop [Toop, 1965], de Hillert [Hillert, 1980] et de Chou [Chou, 1995]. Pour un système ternaire, l'enthalpie libre d'excès peut être exprimée sous une forme générale comme suit :

$${}^{ex}G^{\Phi} = \alpha \times \left({}^{ex}G_{12}^{\Phi}\right)_p + \beta \times \left({}^{ex}G_{13}^{\Phi}\right)_q + \gamma \times \left({}^{ex}G_{23}^{\Phi}\right)_r \quad (2.81)$$

où les valeurs de α , β , γ et p , q , r sont indiquées dans le tableau 2.1.

Un autre type d'équation du type géométrique symétrique a été suggéré par Colinet [Colinet, 1967], dont l'expression est la suivante :

$${}^{ex}G^{\Phi} = \frac{1}{2} \times \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{x_i}{1-x_j} \times \left({}^{ex}G_{ij}^{\Phi}\right)_{x_j} \quad (2.82)$$

TABLEAU 2.1 – Équations géométriques utilisées pour représenter les enthalpies libres d'excès pour les solutions de substitutions.

Équation	α	p	β	q	γ	r	Référence
Muggianu	$\frac{x_1 \times x_2}{v_{12} \times v_{23}^*}$	$x_1 + \frac{x_3}{2}$	$\frac{x_1 \times x_3}{v_{12} \times v_{32}}$	$x_1 + \frac{x_2}{2}$	$\frac{x_2 \times x_3}{v_{21} \times v_{31}}$	$x_2 + \frac{x_1}{2}$	[Muggianu <i>et al.</i> , 1975]
Kohler	$(x_1 + x_2)^2$	$\frac{x_1}{x_2}$	$(x_1 + x_3)^2$	$\frac{x_1}{x_3}$	$(x_2 + x_3)^2$	$\frac{x_2}{x_3}$	[Kohler & Findenegg, 1993]
Toop	$\frac{x_2}{1-x_1}$	x_1	$\frac{x_3}{1-x_1}$	x_1	$(1-x_1)^2$	$\frac{x_2}{x_3}$	[Toop, 1965]
Hillert	$\frac{x_2}{1-x_2}$	x_1	$\frac{x_3}{1-x_1}$	x_1	$\frac{x_2 \times x_3}{v_{23}^* \times v_{32}}$	v_{23}^*	[Hillert, 1980]

$$* v_{23} = \frac{1+x_2-x_3}{2}$$

Les équations de Kohler, Muggianu, Chou et Colinet sont adaptées dans le cas où les propriétés thermodynamiques des systèmes binaires constitutifs ne sont pas très différentes, par contre les équations de Toop et de Hillert qui sont asymétriques, sont bien adaptées aux systèmes qui présentent des propriétés très différentes.

Hillert [Hillert, 1980] a montré que l'équation de Muggianu [Muggianu *et al.*, 1975] et l'équation de Guggenheim [Guggenheim, 1937] qui est aussi souvent appelée polynôme de Redlich-Kister [Redlich & Kister, 1948] étaient équivalentes. Il a également montré qu'en supposant que les systèmes binaires constitutifs se comportaient comme des solutions régulières ou sous régulières, les équations de Kohler [Kohler & Findenegg, 1993] et de Toop [Toop, 1965] se réduisaient à une équation du type Redlich-Kister [Redlich & Kister, 1948] mais avec un terme en plus.

Wang *et al.* [Zhi-chang *et al.*, 1990a,b] ont présenté un formalisme appelé le modèle des trois facteurs (three-factor model), plus tard généralisé en modèle des facteurs multiples (multi-factor model). Pour un système ternaire, il exprime n'importe quelle fonction d'excès, par exemple l'enthalpie libre d'excès, de la manière suivante :

$${}^{ex}G^{\Phi} = \sum_{l=1}^{l'} \beta_{AB}^{(l)} \times f_{AB}^{(l)} \times {}^{ex}G_{AB}^{\Phi} (x_A^l, x_B^l) + \sum_{m=1}^{m'} \beta_{AC}^{(m)} \times f_{AC}^{(m)} \times {}^{ex}G_{AC}^{\Phi} (x_A^m, x_C^m) + \sum_{n=1}^{n'} \beta_{BC}^{(n)} \times f_{BC}^{(n)} \times {}^{ex}G_{BC}^{\Phi} (x_B^n, x_C^n) \quad (2.83)$$

où ${}^{ex}G_{ij}^{\Phi}$ est la valeur de l'enthalpie libre d'excès dans le système binaire $i-j$ à la composition x_i^{Φ} et x_j^{Φ} . β_{ij}^s est un nombre ($0 \leq \beta_{ij}^s \leq 1$) qui remplit la condition suivante : $\sum_{s=1}^{s'} \beta_{ij}^s = 1$.

Les équations géométriques mentionnées précédemment sont compatibles avec l'équation (2.83). Cette dernière n'a toutefois pas encore été appliquée à des systèmes multi-constitués.

Des informations polynômiales sont également obtenues à partir de la thermodynamique statistique si les énergies de liaison sont indépendantes de la composition ou si elles varient linéairement avec elle, comme par exemple dans le modèle des solutions régulières [Hildebrand, 1927, 1929], la théorie de l'atome central (central atom theory) [Lupis *et al.*, 1970], le modèle de l'atome entouré [Hicter *et al.*, 1967; Mathieu *et al.*, 1965a,b] ou le modèle de l'ion entouré [Schmid-Fetzer & Gröbner, 2001] ce dernier étant appliqué à des mélanges de sels.

Toutefois, la seule contribution des interactions binaires n'est en général pas suffisante pour rendre compte de l'enthalpie libre d'excès d'une solution ternaire. L'introduction d'un paramètre d'interaction ternaire entre les éléments A, B et C, conduit finalement à l'expression suivante de l'enthalpie libre d'excès :

$$L_{A,B,C}^{\Phi} = x_A^{\Phi} \times {}^0L_{A,B,C}^{\Phi} + x_B^{\Phi} \times {}^1L_{A,B,C}^{\Phi} + x_C^{\Phi} \times {}^2L_{A,B,C}^{\Phi} \quad (2.84)$$

Dans la présente description, l'extrapolation du terme d'excès dans les solutions ternaires à partir des descriptions binaires se fait par le modèle de Redlich–Kister–Muggianu [Muggianu *et al.*, 1975] qui, lorsque celles-ci sont faites par un polynôme de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948], se ramène à :

$${}^{ex}G^{\Phi} = \sum_i \sum_{j>i} x_i \times x_j \times \sum_{v=0}^v {}^vL_{i,j}^{\Phi} \times (x_i^{\Phi} - x_j^{\Phi})^v \quad (2.85)$$

La prise en compte de paramètres d'interactions purement ternaires se traduit par l'adjonction d'un terme donné suivant Hillert [Hillert, 1980] dans les cas les plus complexes par :

$$+ x_i \times x_j \times x_k \times \left({}^0L_{i,j,k}^{\Phi} \times x_i + {}^1L_{i,j,k}^{\Phi} \times x_j + {}^2L_{i,j,k}^{\Phi} \times x_k \right) \quad (2.86)$$

Selon Schmid–Fetzer et Gröbner [Schmid-Fetzer & Gröbner, 2001] si la solution ternaire est régulière, il existe une contribution de l'enthalpie libre d'excès ternaire où les trois paramètres ternaires ${}^0L_{i,j,k}^{\Phi}$, ${}^1L_{i,j,k}^{\Phi}$ et ${}^2L_{i,j,k}^{\Phi}$ sont égaux, on obtient ainsi la relation :

$$+ x_i \times x_j \times x_k \times {}^0L_{i,j,k}^{\Phi} \quad (2.87)$$

Les paramètres ternaires sont calculés à partir du lissage des informations expérimentales ternaires. Notons que dans le cas du système ternaire Fe–Ho–Ni, aucun paramètre ternaire n'a été utilisé compte tenu du manque de données expérimentales.

2.4 Conclusions du chapitre

L'utilisation des modèles associés à la méthode CALPHAD nécessite une connaissance des données cristallographiques et expérimentales de chaque phase prise en compte dans le calcul. Ce chapitre nous a permis d'introduire les différents modèles utiles à la description thermodynamique des systèmes étudiés au cours de la thèse et de comprendre la relation entre la stabilité thermodynamique d'une phase et son enthalpie libre.

Chapitre 3

Étude critique et modélisation thermodynamique des systèmes binaires Fe–Y, Fe–Ho, Fe–Lu et Fe–Tm

Sommaire

3.1	Système Fe–Y	39
3.1.1	Introduction	39
3.1.2	Évaluation des données expérimentales	39
3.1.3	Résultats et discussion	43
3.1.4	Conclusion	53
3.2	Système Fe–Ho	53
3.2.1	Introduction	53
3.2.2	Diagramme d'équilibre Fer–Holmium	53
3.2.3	Structures cristallines	56
3.2.4	Données thermodynamiques et magnétiques	56
3.2.5	Résultats et discussion	57
3.2.6	Conclusion	65
3.3	Systèmes Fe–Tm et Fe–Lu	65
3.3.1	Introduction	65
3.3.2	Évaluation des données à partir de la littérature	66
3.3.3	Procédure d'optimisation	73
3.3.4	Résultats et discussion	75
3.3.5	Comparaison des résultats calculés des systèmes Fe–RE (RE = Lu, Tm)	85
3.3.6	Conclusion	88

3.1 Système Fe–Y

3.1.1 Introduction

Nous présenterons dans ce chapitre l'évaluation thermodynamique que nous avons effectuée sur l'ensemble des domaines de composition et de température du système binaire Fer–Yttrium par le biais de la technique CALPHAD. Le terme d'excès de l'énergie libre de Gibbs des phases en solution présentes dans ce système (liquide, bcc_A2, fcc_A1 et hcp_A3) a été évalué par la dépendance exponentielle de la température d'énergie d'interaction de Kaptay [Kaptay, 2004, 2008a,b] et comparé avec les résultats de la dépendance linéaire de la température de l'équation polynômiale de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948] en utilisant un *Modèle de Solution –ou Solution Model– (SM)*. Les deux composés intermétalliques Fe_{23}Y_6 et Fe_2Y dans ce système binaire qui ont un domaine d'homogénéité, sont traités par un *Modèle comportant deux sous-réseaux avec une substitution dans chaque sous-réseau –ou Two Sublattices Model with Substitution in each sublattice– (TSMS)* [Hillert & Staffansson, 1970; Sundman & Ågren, 1981]. Les autres composés sont considérés stœchiométriques et par conséquent traités par un *Modèle comportant deux Sous-Réseaux –ou Two Sublattices Model– (TSM)*.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre 2, les énergies de Gibbs de référence des éléments purs utilisées dans ce travail sont celles publiées par Dinsdale [Dinsdale, 1991].

3.1.2 Évaluation des données expérimentales

Le système Fe–Y a été étudié complètement par divers investigateurs. Le premier a été récapitulé et évalué d'une manière critique par Gschneider [Gschneider, 1961] et plus tard par Kubaschewski [Kubaschewski, 1982]. Les deux études conviennent à l'acceptation du diagramme de phases proposé par Domagala et al. [Domagala et al., 1961] (voir la figure 3.1a). Cependant, Gschneider [Gschneider, 1961] considère que la technique expérimentale utilisée par Domagala et al. [Domagala et al., 1961] n'est pas adaptée comme le montre la forme du liquidus tracé par une ligne discontinue. Ensuite, Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] a fait des révisions mineures sur les phases stœchiométriques pour mettre le diagramme de phases en accord avec des résultats cristallographiques plus récents.

La dernière évaluation a été effectuée par Zhang et al. [Zhang et al., 1992] (voir la figure 3.1b). Dans le travail de ce dernier, quatre composés intermédiaires Fe_3Y (Be_3Nb –type, rhomboédrique), Fe_{23}Y_6 (D8_a , $\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$ –type, cubique), Fe_{17}Y_2 ($\text{Ni}_{17}\text{Th}_2$ –type, hexagonal ou $\text{Zn}_{17}\text{Th}_2$ –type, rhomboédrique) et Fe_2Y (C15 , MgCu_2 –type, cubique), ont été analysés et les trois premiers composés se naissent selon des fusions congruentes. Selon Subramanian et Smith [Subramanian & Smith, 1984], ni Gschneider [Gschneider, 1961] ni Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] n'ont confirmé l'existence à l'équilibre d'une phase stœchiométrique Fe_5Y , homogène avec la structure Cu_5Ca , qui avait été rapportée par Farkas et Bauer [Farkas & Bauer, 1959] et par Nassau et al. [Nassau et al., 1960]. Les raisons du rejet semblent tout à fait justifiées, et Taylor et Poldy [Taylor & Poldy, 1972] ont été incapables de trouver expérimentalement la phase. De plus, Subramanian et Smith [Subramanian & Smith, 1984] ont noté que le comportement des alliages à base d'Yttrium est généralement similaire à celui des lanthanons lourds, et chacun des systèmes binaires Fe–Gd [Savitskii et al., 1970], Fe–Tb [Dariel et al., 1976], Fe–Dy [Van der Goot & Buschow, 1970], Fe–Ho [O'Keefe et al., 1967, 1968; Roe & O'Keefe, 1970], Fe–Er [Buschow & Van der Goot, 1969b; Meyer, 1969], Fe–Tm [Kolesnichenko et al., 1972a] et Fe–Lu [Kolesnichenko et al., 1972a] ont les mêmes phases intermédiaires que celles du système Fe–Y montrées dans les figures 3.1a et 3.1b sans l'existence d'aucun composé de type Fe_5Ln . Tenhover [Tenhover, 1981] a préparé des phases méta-stables comme alliages amorphes par la technique de trempe ultra-rapide (splat cooling) du liquide du système Fe–Y avec 32 at. % Y. Il a prouvé que la cristallisation

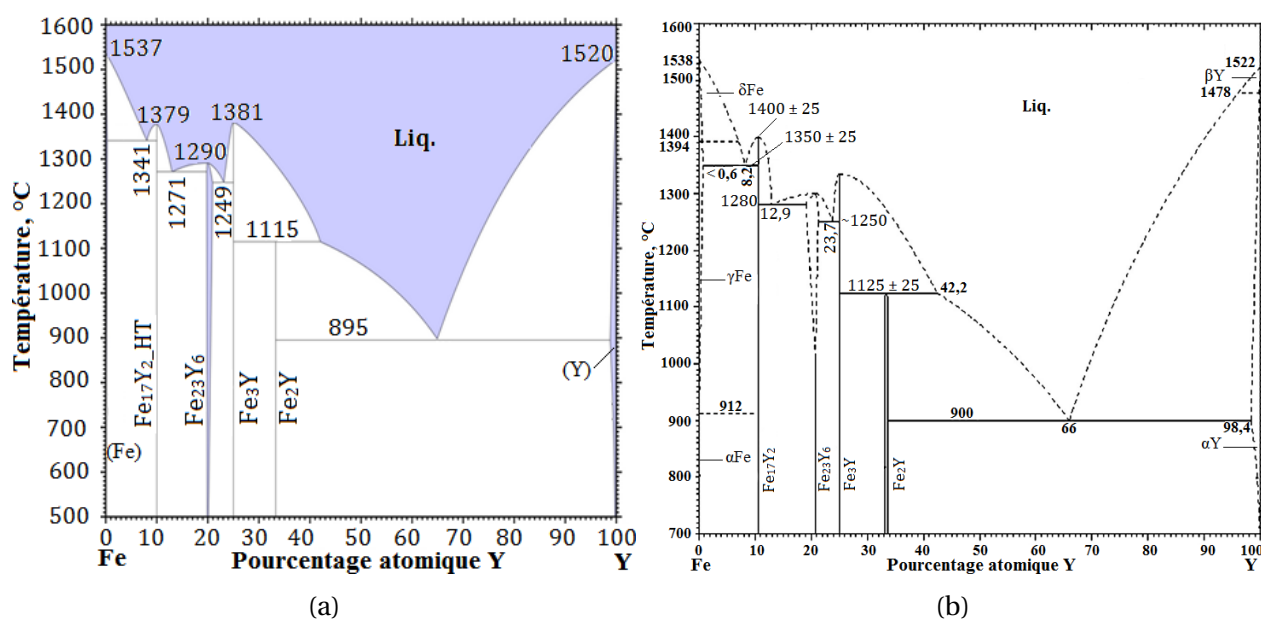


FIGURE 3.1 – Diagramme de phases expérimental du système Fe–Y établi par : Domagala et al. [Domagala *et al.*, 1961] (a) et Zhang et al. [Zhang *et al.*, 1992] (b).

de cet alliage vitreux se produit selon deux étapes différentes : Y (hcp_A3) et Fe₂Y.

Des points spéciaux du diagramme de phases Fe–Y évalué et montré dans les figures 3.1a et 3.1b sont récapitulés dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 – Points spéciaux du diagramme de phases Fe–Y évalué et montré dans les figures 3.1a et 3.1b comparés à ceux calculés selon les deux optimisations par les deux modèles de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948] et de Kaptay [Kaptay, 2004, 2008a,b].

Réaction	Compositions respectives des phases at. % Y			Température, °C	Type de la réaction	Référence
$\text{Liq} \rightleftharpoons \delta\text{Fe}$	0	0	–	1538	Fusion	[Kubuschewski, 1982]
	0	0	–	1537	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	0	0	–	1538	–	Ce travail ^{R–K}
	0	0	–	1538	–	Ce travail ^K
$\delta\text{Fe} + \text{Liq} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe}$	0,479	7,30	0	1394	Catatéctique	[Kubuschewski, 1982]
	0,00	–	0,479	1391	–	Ce travail ^{R–K}
	0,479	–	–	1390	–	Ce travail ^K
$\gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{Fe}$	–	0	–	912	Allotropique	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
$\gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-HT}$	0	0	10,5	912	Catatéctique	[Kubuschewski, 1982]

$\text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-HT} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-LT}$	10,5	10,5	–	912	Allotropique	[Kubuschewski, 1982]
	10,5	10,5	–	911	–	Ce travail ^{R–K}
	10,5	10,5	–	911	–	Ce travail ^K
$\text{Liq} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-HT}$	8,20	< 0,60	10,50	1350 ± 25	Eutectique	[Kubuschewski, 1982]
	–	0,00	10,50	1341	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	5,63	–	–	1360	–	Ce travail ^{R–K}
	–	–	–	–	–	Ce travail ^K
$\text{Liq} \rightleftharpoons \delta\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-HT}$	–	–	–	–	–	Ce travail ^{R–K}
	7,19	–	10,5	1390	Eutectique	Ce travail ^K
$\delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-HT}$	–	–	–	–	–	Ce travail ^{R–K}
	–	–	10,5	1339	–	Ce travail ^K
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-HT}$	10,50	10,50	–	1400 ± 25	Congruent	[Kubuschewski, 1982]
	10,50	10,50	–	1379	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	10,50	10,50	–	1403 ± 25	–	Ce travail ^{R–K}
	10,50	10,50	–	1399	–	Ce travail ^K
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-HT} + \text{Fe}_{23}\text{Y}_6$	12,90	10,50	20,60	1280	Eutectique	[Kubuschewski, 1982]
	14,00	10,50	20,60	1271	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	18,15	10,50	20,60	1332	–	Ce travail ^{R–K}
	17,90	10,50	20,60	1365	–	Ce travail ^K
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{23}\text{Y}_6$	20,60	20,60	–	1300	Congruent	[Kubuschewski, 1982]
	–	–	–	1290	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	20,75	20,75	–	1333	–	Ce travail ^{R–K}
	20,75	20,75	–	1368	–	Ce travail ^K
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{23}\text{Y}_6 + \text{Fe}_3\text{Y}$	23,70	20,69	25,0	1250	Eutectique	[Kubuschewski, 1982]
	23,70	20,70	25,0	1249	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	20,70	20,75	–	1332	–	Ce travail ^{R–K}

	21,60	20,75	–	1367	–	Ce travail ^K
Liq $\rightleftharpoons$ Fe ₃ Y	25	25,0	–	1335	Congruent	[Kubuschewski, 1982]
	25	–	–	1381	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	25	–	–	1350	–	Ce travail ^{R–K}
	25	25,0	–	1374	–	Ce travail ^K
Liq + Fe ₃ Y $\rightleftharpoons$ Fe ₂ Y	42,30	25,0	33,33	1125 $\pm$ 25	Peritectique	[Kubuschewski, 1982]
	42,40	–	–	1115	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	44,27	–	–	1136	–	Ce travail ^{R–K}
	48,18	–	–	1124	–	Ce travail ^K
Liq $\rightleftharpoons$ Fe ₂ Y + α Y	65,9	33,33	98,40	900	Eutectique	[Kubuschewski, 1982]
	66,0	33,33	98,40	895	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	63,65	33,33	98,40	845	–	Ce travail ^{R–K}
	61,18	33,33	98,40	873	–	Ce travail ^K
Liq $\rightleftharpoons$ β Y	–	100	–	1522	Fusion	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
Liq + β Y $\rightleftharpoons$ α Y	92 – 94	99,1	99	1478	Catatéctique	[Kubuschewski, 1982]
	100	100	–	1520	–	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
	97,60	–	–	1577	–	Ce travail ^{R–K}
	97,84	–	–	1476	–	Ce travail ^K

Selon des études cristallographiques, Zarechnyuk et Kripyakevich [Zarechnyuk & Kripyakevich, 1964] ont trouvé que la phase la plus riche en Fe dans le système Fe–Y avait la stœchiométrie idéale de Fe₁₇Y₂ avec la structure du type Ni₁₇Th₂. Une étude ultérieure effectuée par Buschow [Buschow, 1966] a montré que la phase est dimorphique de forme de type Ni₁₇Th₂ à haute température et de forme de type Zn₁₇Th₂ à basse température, mais aucune température du transformation allotropique n’a été établie expérimentalement. Cependant, dans le diagramme de phases publié par Zhang et al. [Zhang *et al.*, 1992], figure 3.1b, la température de la transformation polymorphique Fe₁₇Y₂_LT $\rightleftharpoons$ Fe₁₇Y₂_HT est donnée à T = 912 °C en coïncidence avec la transformation α Fe $\rightleftharpoons$ γ Fe.

Kripyakevich et al. [Kripyakevich *et al.*, 1965] et Kharchenko et al. [Kharchenko *et al.*, 1977] ont rapporté indépendamment que Fe₄Y a une stœchiométrie idéale avec Fe₂₃Y₆ et serait isomorphe de Mn₂₃Th₆. Van Vucht [Van Vucht, 1966] et Buschow [Buschow, 1971] ont confirmé l’existence de la phase stœchiométrique Fe₃Y avec une structure de type Ni₃Pu. La phase la plus riche en yttrium est Fe₂Y qui est une phase de Laves avec une structure cristalline de type Cu₂Mg [Beaudry *et al.*, 1960; Dwight, 1961b; Nassau *et al.*, 1960]. Les structures cristallines des

phases solides présentes dans ce système sont citées dans le tableau 3.2. La solubilité d'Yttrium dans Fer est très basse (moins de 0,1 at. %) et celle du Fer dans l'Yttrium est environ de 2–3 at. % à 900 °C [Zhang *et al.*, 1992].

Pendant l'optimisation du système Fe–Y, nous avons ajouté la contribution magnétique aux propriétés thermodynamiques des quatre phases intermétalliques qui sont ferromagnétiques à basse température. Dans le tableau 3.3, les températures de Curie et les moments magnétiques expérimentaux sont énumérés.

Van Mal *et al.* [Van Mal *et al.*, 1976] ont estimé les enthalpies de formation des quatre phases intermédiaires en se basant sur la théorie de Miedema [Boom *et al.*, 1983; Miedema, 1976] (voir le tableau 3.4). Watson et Bennett [Watson & Bennett, 1981, 1984] ont développé un modèle simple de la théorie des bandes d'électrons pour prédire l'ordre de grandeur de la chaleur de formation des alliages entre les métaux de bandes d et/ou f.

Les enthalpies de formation des phases présentes dans le système Fe–Y prédites par la théorie de Miedema [Miedema, 1976] sont à l'ordre de $-2,0 \text{ kJ. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$. En contraste, le modèle de Watson–Bennett [Watson & Bennett, 1981] prévoit des enthalpies de formation des mêmes phases à l'ordre de $-13 \text{ kJ. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$. Les énergies libres de Gibbs, enthalpies et entropies de formation des composés intermétalliques Fe_{17}Y_2 , Fe_{23}Y_6 , Fe_3Y et Fe_2Y ont été déterminées à partir des techniques potentiométriques FEM de cellules électrolytiques avec électrolytes solides dans la gamme de température allant de $T = 893 \text{ K}$ à $T = 1271 \text{ K}$ et à $T = 973 \text{ K}$ par Subramanian et Smith [Subramanian & Smith, 1984] en se rapportant aux solides purs αFe et αY comme des états de référence standards (voir les tableaux 3.4 et 3.5).

Une valeur interpolée de $-5,3 \text{ kJ. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$, pour un alliage équiatomique à la température $T = 973 \text{ K}$, a été obtenue par Subramanian et Smith [Subramanian & Smith, 1984] à partir des données du tableau 3.4. Cette valeur diffère à celles prédites par un facteur d'environ $2 \text{ kJ. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$, mais, dans le sens opposé, la valeur $-2 \text{ kJ. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ étant plus petite et la valeur de Watson et Bennett [Watson & Bennett, 1984] étant plus grande. Ce dernier, a souligné que le désaccord entre les enthalpies de formation des phases dans ce système rend la valeur interpolée $-5,3 \text{ kJ. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ très faible et moins sûre pour qu'elle soit comparée avec les valeurs plus négatives -8 et $-9 \text{ kJ. gm}^{-1} \cdot \text{atom}^{-1}$ des phases Fe_{23}Y_6 et Fe_3Y . Ainsi, les données expérimentales favorisent celles prédites par Watson et Bennett [Watson & Bennett, 1984].

Selon [Subramanian & Smith, 1984], les chaleurs spécifiques du composé Fe_2Y ont été mesurées et les désaccords observés sont discutés par [Dariel *et al.*, 1974] au voisinage du température de Curie T_C .

Li et Xhing [Li & Xing, 1993] ont mesuré la solubilité d'Y dans la solution solide αFe par le biais d'EPMA. Les échantillons ont été recuits à $T = 600, 700, 800$ et 880 °C pendant 1440, 720, 480 et 240 h, respectivement.

Ryss *et al.* [Ryss *et al.*, 1976] ont mesuré les enthalpies de mélange du liquide du système Fe–Y par le biais de DSC à hautes températures à $T = 1873 \text{ K}$.

Nagai *et al.* [Nagai *et al.*, 2010] ont réussi à mesurer la pression de vapeur des métaux de REs et celle dans les alliages cités dans [Han *et al.*, 2009a,b]. Les activités d'Y dans le Fe et du Fe dans l'Y ont été déterminées à l'intervalle de température $1473 - 1573 \text{ K}$ par le biais de la spectrométrie de masse à haute température couplée à des cellules d'effusion de Knudsen KEM en considérant les éléments purs Y et Fe comme substances de référence et les potentiels chimiques d'Y et du Fe dans le même intervalle de température.

3.1.3 Résultats et discussion

Les paramètres thermodynamiques optimisés pour les deux formalismes de la dépendance de température de l'énergie libre de Gibbs d'excès (Redlich–Kister et Kaptay) utilisés dans ce

TABLEAU 3.2 – Structures cristallographiques des phases présentes dans le système Fe–Y.

Phase	Composition at. % Y	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Désignation Strukturbericht	Type	Référence
$\delta\text{Fe}^{(a)}$	0	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2	W	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
$\gamma\text{Fe}^{(b)}$	0	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
$\alpha\text{Fe}^{(c)}$	0	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2	W	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
$\text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-HT}$	10,50	hP^*	$P6_3/mmc$	–	$\text{Ni}_{17}\text{Th}_2$	[Kubuschewski, 1982]
$\text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{-LT}$	10,50	hR^*	$R\bar{3}m$	–	$\text{Zn}_{17}\text{Th}_2$	[Buschow, 1966; Chuang <i>et al.</i> , 1986a]
Fe_{23}Y_6	20,6	$cF116$	$Fm\bar{3}m$	$D8_a$	$\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$	[Bayer & Wallace, 1984; Buschow, 1966] [Kripyakevich <i>et al.</i> , 1965]
Fe_3Y	25	hR^*	$R\bar{3}m$	...	Ni_3Pu	[Buschow, 1966; Van Vucht, 1966]
Fe_2Y	33,3	$cF24$	$Fd\bar{3}m$	c15	Cu_2Mg	[Buschow, 1966; Krasnikova & Litvintsev, 1982]
$\beta\text{Y}^{(d)}$	100	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2	W	[Gschneider, 1961]
$\alpha\text{Y}^{(e)}$	100	$hP2$	$P6_3/mmc$	A3	W	[Gschneider, 1961]

^(a) De 1538 à 1394 °C

^(b) De 1394 à 912 °C

^(c) Au dessous de 912 °C

^(d) De 1522 à 1478 °C

^(e) Au dessous de 1478 °C

TABLEAU 3.3 – Températures de Curie expérimentales et moments magnétiques expérimentaux des composés intermétalliques du système Fe–Y.

Phase	Température de Curie, °C	Moment magnétique, μ_B (mol. at.) ⁻¹	Références
Fe ₁₇ Y ₂	–	1,79	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	–	2,06	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	27	1,97	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	60	2,06	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	55	2,01	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	64	1,79	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	47	2,07	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	51	2,01	[Inoue & Shimizu, 1985]
	–	2,04	[Inoue & Shimizu, 1985]
Fe ₂₃ Y ₆	–	1,9	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	207	1,65	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	212	1,53	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	211	1,91	[Inoue & Shimizu, 1985]
	–	1,97	[Inoue & Shimizu, 1985]
	–	1,93	[Inoue & Shimizu, 1985]
Fe ₃ Y	–	1,67	[Inoue & Shimizu, 1985]
	–	1,63	[Inoue & Shimizu, 1985]
	276	1,63	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	256	1,67	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
Fe ₂ Y	262	–	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	272	1,44	[Shenoy <i>et al.</i> , 1983]
	272	1,45	[Buschow, 1976]
	272	2,96	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	262	1,45	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	277 (15)	–	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	279	3,01	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	–	2,9	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	–	1,44	[Villars <i>et al.</i> , 2003]

TABLEAU 3.4 – Comparaison des enthalpies de formation calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Fe–Y.

Composés intermétalliques	Enthalpies de formation, kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹ .	Technique utilisée	Température, K	Référence
Fe ₁₇ Y ₂	-6,38 ± 0,31	FEM	973	[Subramanian & Smith, 1984]
	-9,47	Optimisation ^{R-K}	973	Ce travail
	-8,76	Optimisation ^K	973	Ce travail
	–	Prédiction	298,15	[Boom <i>et al.</i> , 1983]
	-5,99	Optimisation ^{R-K}	298,15	Ce travail
	-5,28	Optimisation ^K	298,15	Ce travail
Fe ₂₃ Y ₆	-8,09 ± 0,49	FEM	973	[Subramanian & Smith, 1984]
	-11,69	Optimisation ^{R-K}	973	Ce travail
	-12,65	Optimisation ^K	973	Ce travail
	–	Prédiction	298,15	[Boom <i>et al.</i> , 1983]
	-12,05	Optimisation ^{R-K}	298,15	Ce travail
	-12,97	Optimisation ^K	298,15	Ce travail
Fe ₃ Y	-8,97 ± 0,54	FEM	973	[Subramanian & Smith, 1984]
	-12,49	Optimisation ^{R-K}	973	Ce travail
	-12,77	Optimisation ^K	973	Ce travail
	-1	Prédiction	298,15	[Boom <i>et al.</i> , 1983]
	-13,04	Optimisation ^{R-K}	298,15	Ce travail
	-13,31	Optimisation ^K	298,15	Ce travail
Fe ₂ Y	-7,09 ± 0,61	FEM	973	[Subramanian & Smith, 1984]
	-12,55	Optimisation ^{R-K}	973	Ce travail
	-11,8	Optimisation ^K	973	Ce travail
	-2	Prédiction	298,15	[Boom <i>et al.</i> , 1983]
	-9,99	Optimisation ^{R-K}	298,15	Ce travail
	-12,47	Optimisation ^K	298,15	Ce travail

R–K issue de l'équation de Redlich–Kister,
K issue de l'équation de Kaptay.

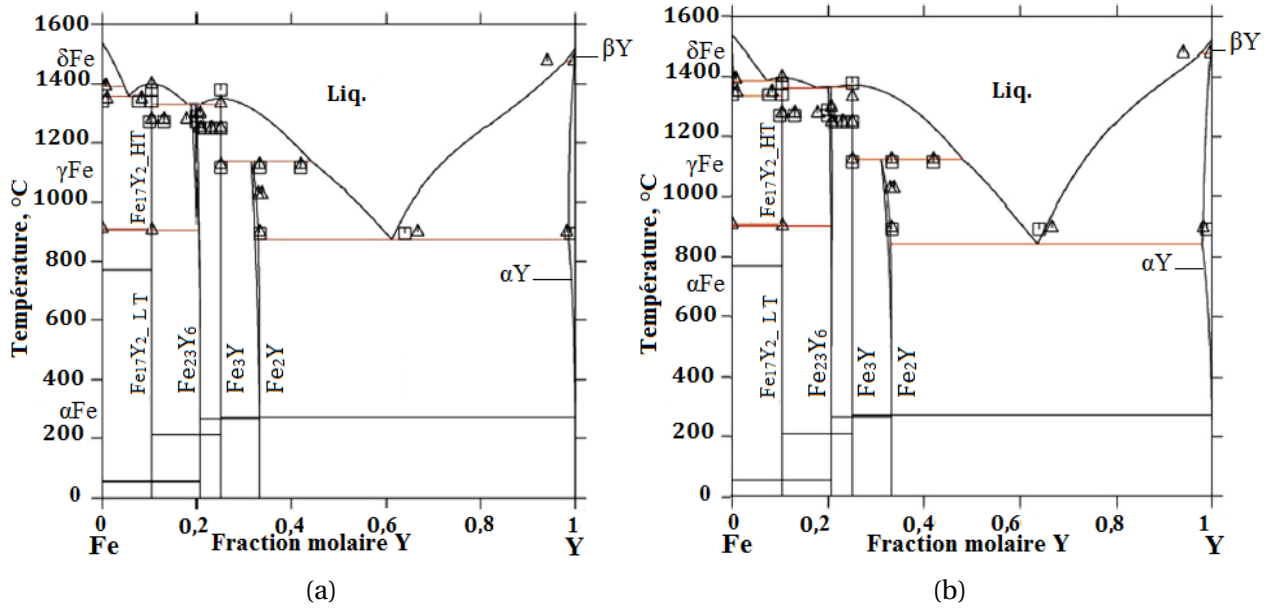


FIGURE 3.2 – Diagramme de phases Fe–Y calculé (ligne continu) avec : le modèle de Redlich–Kister (a) et le modèle de Kaptay (b), comparé aux données expérimentales : Δ de Zhang et al. [Zhang *et al.*, 1992] et $\square$ de Domagala et al. [Domagala *et al.*, 1961].

travail sont cités dans le tableau 3.6. Le diagramme de phase Fe–Y calculé en utilisant, pour les phases en solution, la dépendance en température du formalisme de Redlich–Kister est montré dans la figure 3.2a. Un accord raisonnable est observé en tenant compte des différents points : d’une part, le décalage de ± 25 °C mentionné par Zhang et al. [Zhang *et al.*, 1992] dans quelques températures des réactions invariantes (surtout : $\text{Liq} \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \text{Fe}_{17}\text{Y}_2$, le fait que Fe_{17}Y_2 ait une décomposition congruente, ...) et d’autre part, la différence notable entre les deux diagrammes des phases expérimentaux publiés par Domagala et al. [Domagala *et al.*, 1961] (voir la figure 3.1a) et par Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] (figure 3.1b) présenté dans le travail de Zhang et al. [Zhang *et al.*, 1992] à haute température dans le domaine de composition 0,1–0,4 at. d’Y.

En outre, la ligne du liquidus n’est pas continue mais tracée en pointillés, matérialisant l’incertitude des diagrammes de phases expérimentaux. Ainsi, l’optimisation a été difficile pour obtenir une solution moyenne.

Nous avons essayé d’obtenir une meilleure optimisation à l’aide de la dépendance exponentielle en température de l’énergie libre de Gibbs d’excès des phases en solution par le formalisme de Kaptay (voir la figure 3.2b). On notera que les diagrammes de phases calculés après l’optimisation par les deux formalismes sont similaires. Les parties agrandies montrent mieux que les phases $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{HT}$, Fe_{23}Y_6 et Fe_3Y ont des fusions congruentes (voir les figures 3.3a et 3.3b). On remarquera que, avec le formalisme de Kaptay, la réaction eutectique calculée $\text{Liq} \rightleftharpoons \delta\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{HT}$ se produit à la température 1390 °C, supérieure à 1350 ± 25 °C de la réaction $\text{Liq} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{HT}$.

L’introduction du magnétisme des quatre phases dans la base de données thermodynamiques optimisée ne change pas sensiblement les températures et les compositions des réactions invariantes. Seulement quelques degrés °C et environ 0,1 at. % d’Y ont été enregistrés ; ce fait est très compréhensible, car à la température où les réactions invariantes se produisent, les phases sont paramagnétiques. Cependant, la stabilité de la phase à 0 °C peut être affectée. Dans le but de stabiliser la phase Fe_2Y à 0 °C, on a ré-optimisé son enthalpie de formation (a) et le facteur de température (b) dans l’équation $a+b \times T$, puis tous ensemble les paramètres thermodynamiques de toutes les phases.

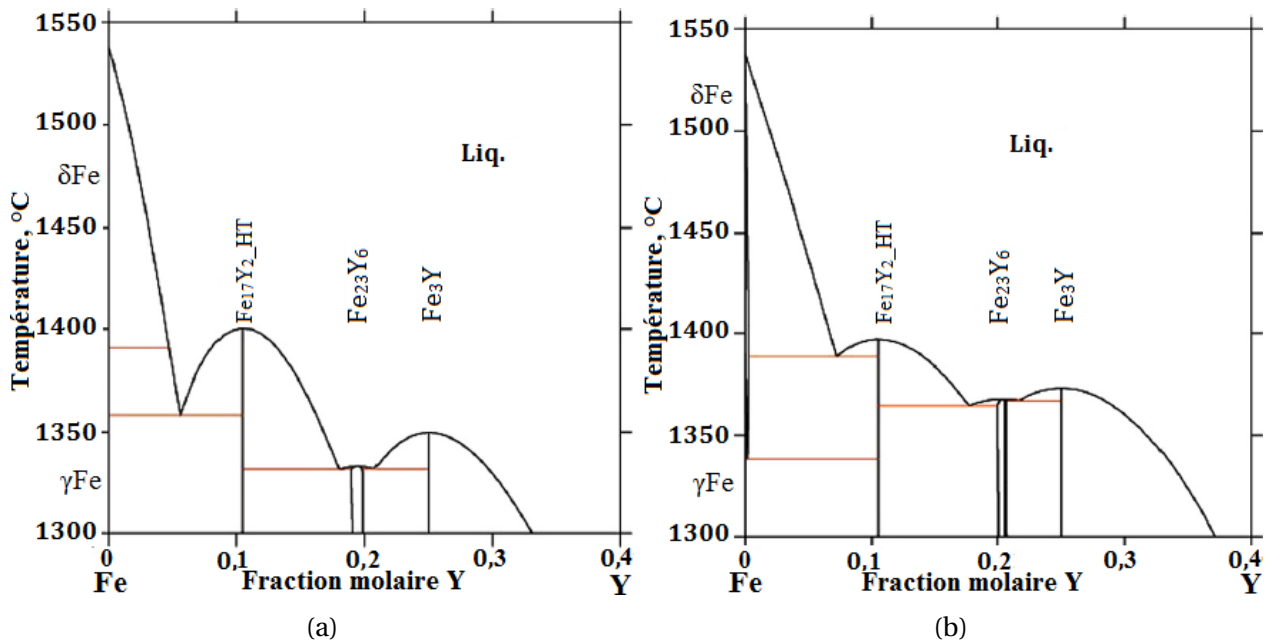


FIGURE 3.3 – Partie agrandie du diagramme de phases Fe–Y calculé (ligne continu) avec : le modèle de Redlich–Kister (a) et le modèle de Kaptay (b), montrant les fusions congruentes des phases : $\text{Fe}_{17}\text{Y}_2\text{_{HT}}$, Fe_{23}Y_6 et Fe_3Y .

La figure 3.4 montre l'évolution de l'enthalpie intégrale de mélange de la phase liquide en fonction de la fraction molaire croissante d'Y à $T = 1873 \text{ K}$ en comparaison avec les données expérimentales de Ryss et al. [Ryss et al., 1976]. L'état de référence à $T = 1873 \text{ K}$ sous la pression atmosphérique 10^5 Pascal , est le liquide pour les deux éléments. Un bon accord est noté dans le coin riche en Fe. Le minimum de la courbe calculé est environ $-7,90 \text{ kJ. mol}^{-1}$ et $x(\text{Y}) = 0,50$. Ce résultat est très proche de données expérimentales de Ryss et al. [Ryss et al., 1976] : $-8,144 \text{ kJ. mol}^{-1}$ pour $x(\text{Y}) = 0,47$.

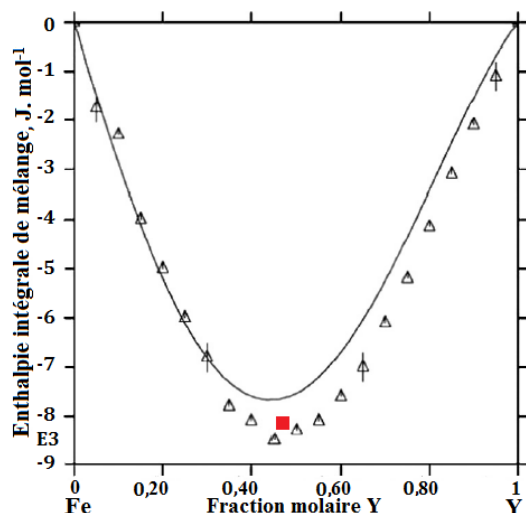


FIGURE 3.4 – Évolution de l'enthalpie intégrale de mélange de la phase liquide (modèle de Kaptay) avec les données expérimentales $\triangle$ de Ryss et al. [Ryss et al., 1976] et celles prédites $\square$ de Miedema [Miedema, 1976].

L'évolution des activités d'Y dans Fe et du Fe dans l'Y à $T = 1573 \text{ K}$ calculées avec les deux modèles de Kaptay et de Redlich–Kister, respectivement, est montrée dans les figures 3.5a et 3.5b. En comparaison avec les données expérimentales de Takashi et al. [Nagai et al., 2010], on notera que l'accord est un peu meilleur pour les activités calculées du Fe et d'Y avec le modèle de Kaptay. En outre pour les deux modèles, l'accord est meilleur pour l'activité du Fe dans l'Y que l'activité d'Y dans le Fe. L'évolution calculée à $T = 1473 \text{ K}$ est très proche que celle calculée à T

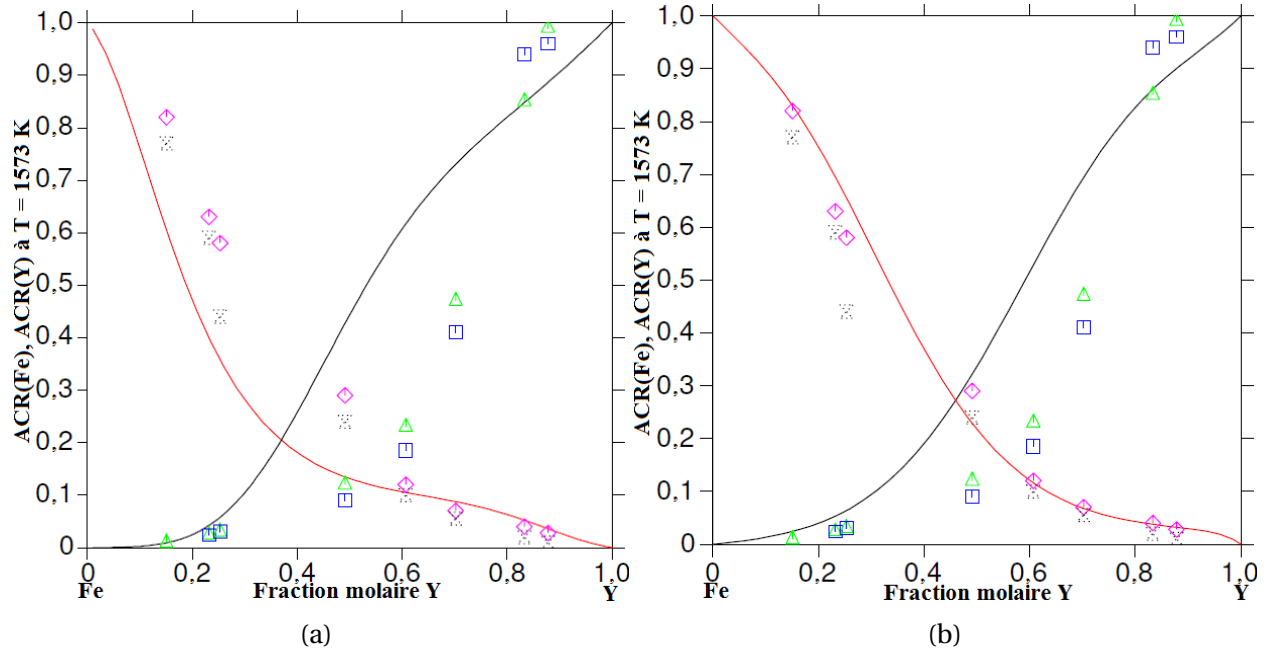


FIGURE 3.5 – Activités calculées (ligne continu) du Fe dans Y et d'Y dans Fe à $T = 1573$ K, avec : le modèle de Redlich–Kister (a) et le modèle de Kaptay (b) comparées à celles expérimentales : $\triangle$, $\diamond$ à $T = 1573$ K et $\square$, $\boxtimes$ à $T = 1473$ K de Takashi et al. [Nagai *et al.*, 2010].

= 1573 K. Les activités des deux éléments sont légèrement plus faibles comme le montrent les données expérimentales de Zhang et al. [Zhang *et al.*, 1992]. Dans le tableau 3.4 et la figure 3.6, les enthalpies de formation des quatre phases calculées par les deux formalismes et mesurées à $T = 298,15$ K et à $T = 973$ K sont comparées. Excepté le composé $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{LT}$, les enthalpies sont à l'ordre de $10 - 13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$, comme prévu par le modèle de Watson et Bennett [Watson & Bennett, 1984]. Les valeurs expérimentales de [Subramanian & Smith, 1984] sont moins négatives.

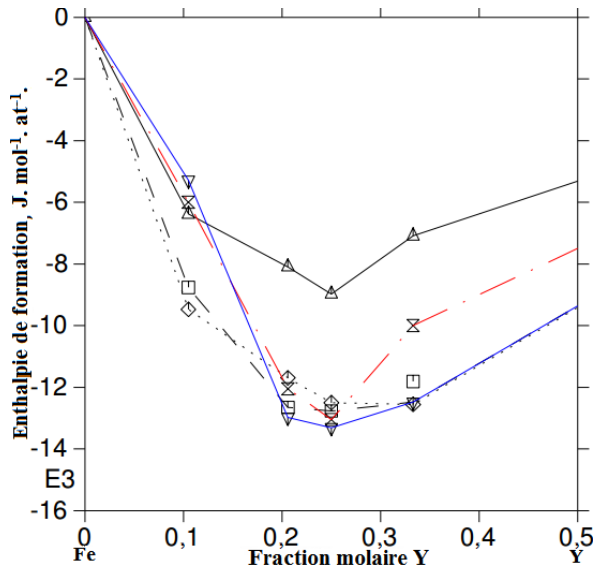


FIGURE 3.6 – Comparaison des enthalpies de formation des phases intermétalliques par les deux formalismes à $T = 298,15$ K (∇ Redlich–Kister, $\boxtimes$ Kaptay) et à $T = 973$ K ($\diamond$ Redlich–Kister, $\square$ Kaptay) avec les données expérimentales $\triangle$ de Subramanian et Smith [Subramanian & Smith, 1984].

Dans le tableau 3.5, les entropies et les potentiels chimiques des composés intermétalliques calculés à $T = 973$ K et à $T = 1573$ K sont comparés aux données expérimentales de Subramanian et Smith [Subramanian & Smith, 1984] et de Nagai et al. [Nagai *et al.*, 2010], respectivement. Les états de référence sont bcc_A2 pour Fe, hcp_A3 pour Y à $T = 973$ K et liq pour Fe, liq pour Y à $T = 1573$ K, respectivement. Les faibles entropies sont généralement de signe opposé, tandis que

les potentiels chimiques sont en bon accord avec les données expérimentales de Nagai et al. [Nagai *et al.*, 2010].

TABLEAU 3.5 – Entropies de formation des composés intermétalliques du système Fe–Y à T = 973 K [Subramanian & Smith, 1984] et potentiels chimiques à T = 1573 K [Nagai *et al.*, 2010] comparés avec les propriétés calculées.

Composés intermétalliques	ΔS_{973}^0 J. mol ⁻¹ . at ⁻¹ . K ⁻¹ , Fe bcc_A2, Y hcp_A3, T = 973 K, P = 10 ⁵ Pa	x(Y) at. Fe liq, Y liq, T = 1573 K, P = 10 ⁵ Pa	$\mu(\text{Fe}), T = 1573$ K kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹ .	$\mu(\text{Y}), T = 1573$ K kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹ .	$i \times \mu(\text{Fe, liq}) + j \times \mu(\text{Y, liq}) = \mu(\text{Fe}_i\text{Y}_j)$ kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹ .
Fe ₁₇ Y ₂ _HT	-1,900 ± 0,28		-4	-60,0	-188,0
	1,660 ^{R-K}	0,105	-7 ^{R-K}	-53,0 ^{R-K}	-255,0 ^{R-K}
	-0,167 ^K		-	-	-
Fe ₂₃ Y ₆	-2,240 ± 0,44		-7	-45,0	-431,0
	2,970 ^{R-K}	0,206	-9 ^{R-K}	-47,0 ^{R-K}	-489,0 ^{R-K}
	-0,079 ^K		-	-	-
Fe ₃ Y	-3,030 ± 0,48		-8	-42,0	-66,00
	3,570 ^{R-K}	0,250	-9 ^{R-K}	-47,0 ^{R-K}	-74,00 ^{R-K}
	0,859 ^K		-	-	-
Fe ₂ Y	-0,960 ± 0,55		-	-	-
	2,870 ^{R-K}		-	-	-
	1,140 ^K		-	-	-

R-K issue de l'équation de Redlich–Kister,
K issue de l'équation de Kaptay.

Les réactions invariantes calculées avec les paramètres thermodynamiques optimisés énumérés dans le tableau 3.6 par les deux modèles de Redlich–Kister et de Kaptay sont comparées avec les données expérimentales dans le tableau 3.1. Les résultats obtenus par les deux modèles sont très similaires. À haute température et dans le domaine de composition atomique allant de 0,1 à 0,4 d'Y, on notera un désaccord entre les données calculées et celles expérimentales.

TABLEAU 3.6 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système Fe–Y (J. mol⁻¹.at⁻¹. et J. mol⁻¹.at⁻¹. K⁻¹). Comparaison entre les équations de Kaptay et de Redlich–Kister pour les phases en solution.

Phases	Format du modèle en sous-réseaux	Équation de Kaptay, [Kaptay, 2004, 2008a,b]	Équation de Redlich–Kister, [Redlich & Kister, 1948]
Liquid	(Fe, Y) ₁	${}^0L_{Fe,Y}^{Li q} = -30113,59 \times \exp(-8,7E - 08 \times T)$ ${}^1L_{Fe,Y}^{Li q} = -9345,59 \times \exp(-1,0E - 08 \times T)$ ${}^2L_{Fe,Y}^{Li q} = 8886,70 \times \exp(1,4E - 08 \times T)$	${}^0L_{Fe,Y}^{Li q} = -36095,134 + 3,602 \times T + 0,00166 \times T^2$ ${}^1L_{Fe,Y}^{Li q} = -5490,9858 - 16,447786 \times T$ ${}^2L_{Fe,Y}^{Li q} = 26444226 - 23,30126 \times T$
fcc_A1	(Fe, Y) ₁ (Va) ₁ *	Pas de terme d'excès ${}_{c,Fe:Va}^{fcc_A1}T_{c,Fe:Va}^{fcc_A1} = -201$ ${}_{c,Fe:Va}^{fcc_A1}\beta_{mag,Fe:Va}^{fcc_A1} = -2,1$	Pas de terme d'excès ${}_{c,Fe:Va}^{fcc_A1}T_{c,Fe:Va}^{fcc_A1} = -201$ ${}_{c,Fe:Va}^{fcc_A1}\beta_{mag,Fe:Va}^{fcc_A1} = -2,1$
bcc_A2	(Fe, Y) ₁ (Va) ₃ *	${}^0L_{Fe,Y:Va}^{bcc_A2} = 18061,57 \times \exp(-1,02E - 08 \times T)$ ${}_{c,Fe:Va}^{bcc_A2}T_{c,Fe:Va}^{bcc_A2} = 1043$ ${}_{c,Fe:Va}^{bcc_A2}\beta_{mag,Fe:Va}^{bcc_A2} = 2,22$	${}^0L_{Fe,Y:Va}^{bcc_A2} = 18000$ ${}_{c,Fe:Va}^{bcc_A2}T_{c,Fe:Va}^{bcc_A2} = 1043$ ${}_{c,Fe:Va}^{bcc_A2}\beta_{mag,Fe:Va}^{bcc_A2} = 2,22$
hcp_A3	(Fe, Y) ₁ (Va) _{0,5} *	${}^0L_{Fe,Y:Va}^{hcp_A3} = 15000 \times \exp(1,06E - 06 \times T)$	${}^0L_{Fe,Y:Va}^{hcp_A3} = 15000$
Fe ₁₇ Y ₂ _LT	Fe _{0,895} :Y _{0,105}	$G_{Fe,Y}^{Fe_{17}Y_2_LT} - 0,895 \times {}_{298,15}^{bcc_A2}H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,105 \times {}_{298,15}^{hcp_A3}H_Y^{hcp_A3} = 0,895 \times GHSERFE + 0,105 \times GHSERY$ $-13475 + 4,148 \times T$	$G_{Fe,Y}^{Fe_{17}Y_2_LT} - 0,895 \times {}_{298,15}^{bcc_A2}H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,105 \times {}_{298,15}^{hcp_A3}H_Y^{hcp_A3} = 0,895 \times GHSERFE + 0,105 \times GHSERY$ $-14163,5 + 2,326 \times T$
Fe ₁₇ Y ₂ _HT	Fe _{0,895} :Y _{0,105}	$G_{Fe,Y}^{Fe_{17}Y_2_HT} - 0,895 \times {}_{298,15}^{bcc_A2}H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,105 \times {}_{298,15}^{hcp_A3}H_Y^{hcp_A3} = 0,895 \times GHSERFE + 0,105 \times GHSERY$ $-12995 + 3,743 \times T$	$G_{Fe,Y}^{Fe_{17}Y_2_HT} - 0,895 \times {}_{298,15}^{bcc_A2}H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,105 \times {}_{298,15}^{hcp_A3}H_Y^{hcp_A3} = 0,895 \times GHSERFE + 0,105 \times GHSERY - 13698 + 1,916 \times T$

Fe ₂₃ Y ₆	(Fe,Y) _{0,794} : (Fe,Y) _{0,206}	$G_{Fe:Y}^{Fe_{23}Y_6} - 0,794 \times 298,15 H_{Fe}^{bcc_A2} -$ $0,206 \times 298,15 H_Y^{hcp_A3} =$ $0,794 \times GHSERFE + 0,206 \times GHSERY - 15900 + 0,6 \times T$ $G_{Y:Fe}^{Fe_{23}Y_6} - 0,206 \times 298,15 H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,794 \times 298,15 H_Y^{hcp_A3} =$ $0,206 \times GHSERFE + 0,794 \times GHSERY + 10000 + 15900 -$ $0,6 \times T$
		$G_{Fe:Fe}^{Fe_{23}Y_6} - 298,15 H_{Fe}^{bcc_A2} = GHSERFE$ $G_{Y:Y}^{Fe_{23}Y_6} - 298,15 H_Y^{hcp_A3} = GHSERY$ $G_{Fe:Fe,Y}^{Fe_{23}Y_6} = -5019,281$ $G_{Fe,Fe,Y}^{Fe_{23}Y_6} = 0$ $298,15 T_{c,Fe:Va}^{Fe_{23}Y_6} = 485$ $298,15 \beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_{23}Y_6} = 1,94$
Fe ₃ Y	Fe _{0,750} : Y _{0,250}	$G_{Fe:Y}^{Fe_3Y} - 0,750 \times 298,15 H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,250 \times 298,15 H_Y^{hcp_A3} =$ $0,750 \times GHSERFE + 0,250 \times GHSERY - 16629,88 + 2,409 \times T$ $298,15 T_{c,Fe:Va}^{Fe_3Y} = 539$ $298,15 \beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_3Y} = 1,65$
Fe ₂ Y	(Fe) _{0,667} : (Fe,Y) _{0,333}	$G_{Fe:Y}^{Fe_2Y} - 0,667 \times 298,15 H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,333 \times 298,15 H_Y^{hcp_A3} =$ $0,667 \times GHSERFE + 0,333 \times GHSERY - 15279 + 1,835 \times T$ $G_{Fe:Fe}^{Fe_2Y} - 298,15 H_{Fe}^{bcc_A2} = GHSERFE$ $G_{Fe,Fe,Y}^{Fe_2Y} = 10004 + 0,10 \times T$ $298,15 T_{c,Fe:Va}^{Fe_2Y} = 545$ $298,15 \beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_2Y} = 1,45$

(Va)* : Lacune.

Nous avons tenu compte de la présence des lacunes dans les phases solides primaires (fcc_Al, hcp_A3 et bcc_A2).

Les enthalpies de formation des polytypes Fe₁₇Lu₂_LT et Fe₁₇Lu₂_HT sont très proches, (voir le tableau 3.6). La phase à basse température a une enthalpie plus négative pour qu'elle soit stable à 0 °C. Son entropie est également un peu plus négative que celle de la phase Fe₁₇Lu₂_HT. Il est nécessaire de garder tous les chiffres des paramètres thermodynamiques mentionnés dans le tableau 3.6 pour calculer la bonne température du transition allotropique Fe₁₇Lu₂_LT $\rightleftharpoons$ Fe₁₇Lu₂_HT.

3.1.4 Conclusion

Un ensemble de paramètres thermodynamiques cohérents avec de nombreux résultats expérimentaux (solidus, liquidus, transformations de phase, enthalpies de formation, activités, ...) pour les différentes phases présentes dans le système binaire Fe–Y a été obtenu en considérant les données fiables de la littérature. Les deux modèles de la dépendance de température des termes d'excès des phases en solution (liquide et les phases primaires) donnent des résultats calculés similaires. En outre, aucune lacune de miscibilité inversée ne peut se former dans les phases en solution en raison des contraintes supplémentaires imposées. Les valeurs calculées sont en accord raisonnable avec le diagramme de phases et les données thermodynamiques expérimentales. D'autres investigations thermodynamiques expérimentales semblent être nécessaires pour statuer les désaccords observés et améliorer la base de données thermodynamiques optimisée, particulièrement autour de la fusion congruente du composé Fe₂₃Y₆.

3.2 Système Fe–Ho

3.2.1 Introduction

Notre optimisation thermodynamique du système binaire Fe–Ho est exécutée en se basant sur les données expérimentales fiables et disponibles dans la littérature (données sur le diagramme de phases et les mesures thermodynamiques).

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 2, afin d'éviter le calcul d'une lacune de miscibilité inversée indésirable dans la phase liquide, la contrainte thermodynamique $d^2G/dx^2 \geq 0$ (courbure positive du liquidus) [Kumar & Wollants, 2001; Lupis, 1983] a été imposée dans la gamme de composition atomique $0 \leq x_{Ho} \leq 1$ et tous les cinquante degrés de la température de liquidus jusqu'à 6000 K pendant l'optimisation avec le formalisme de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948].

3.2.2 Diagramme d'équilibre Fer–Holmium

En utilisant Diffraction par ray-X –ou *X-Ray Diffraction*– (XRD), métallographie et ATD, le diagramme d'équilibre entre phases Fe–Ho a été établi par Roe et O'Keefe [Roe & O'keefe, 1970], figure 3.7a. Il a été également rapporté par Kubaschewski [Kubaschewski, 1982]. En se basant sur ces résultats, Okamoto [Okamoto, 1993] a évalué le diagramme de phase du système Fe–Ho. Le résultat est montré dans la figure 3.7b. Similairement aux autres systèmes composés du Fe et d'un métal RE : Fe–RE (RE = La [Gschneider, 1961] et [Spedding & Daane, 1961], Ce [Jepson & Duwez, 1961; Vogel, 1917], Y [Domagala *et al.*, 1961; Zhang *et al.*, 1992], Gd [Cope-land *et al.*, 1961; Savitskii *et al.*, 1961], Nd [Terekhova *et al.*, 1965] et Er [Buschow & Van der Goot, 1969b; Meyer, 1969]), quatre phases intermédiaires existent dans ce système nommées Fe₁₇Ho₂, Fe₂₃Ho₆, Fe₃Ho et Fe₂Ho. Les deux phases Fe₂₃Ho₆ et Fe₁₇Ho₂ se décomposent selon une fusion congruente à T = 1332 °C et à T = 1343 °C, respectivement. Tandis que, Fe₃Ho

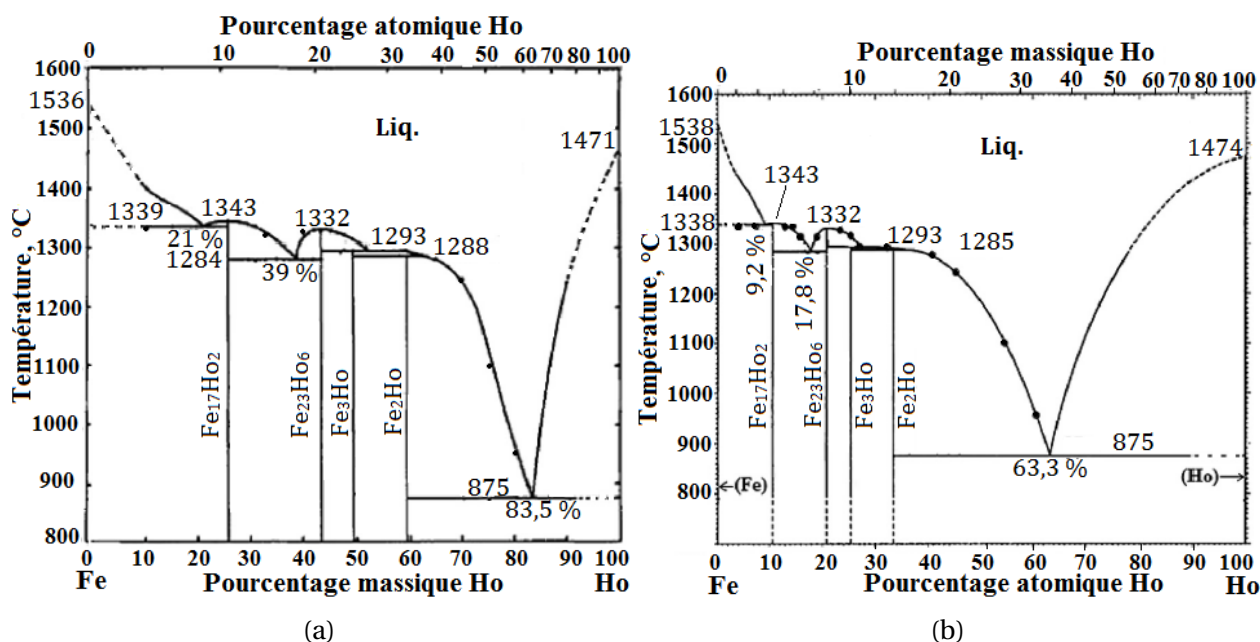


FIGURE 3.7 – Diagramme de phases expérimental du système Fe–Ho établi par Røe et O’Keefe [Røe & O’keefe, 1970] (a) (nous avons modifié la présentation de cette figure afin de l’orienter dans le même sens que la suivante) et reporté par Okamoto [Okamoto, 1993] (b).

et Fe₂Ho se décomposent d’une manière incongruente à $T = 1293$ °C et à $T = 1288$ °C, respectivement (voir le tableau 3.7). Les points de fusion de toutes les phases intermédiaires sont considérés exacts à ± 3 °C [Røe & O’keefe, 1970]. Selon Okamoto [Okamoto, 1993], plusieurs situations incompatibles du point de vue thermodynamique existent dans ce diagramme de phases comme discuté ci-dessous, mais le présent diagramme de phases n’a pas été modifié, car il existe de nombreuses façons possibles d’améliorer la cohérence du diagramme de phases. Néanmoins, d’autres études expérimentales sont nécessaires.

Selon [Massalski *et al.*, 1990; Okamoto, 1993], le point de fusion de δ Fe est 1538 °C et les températures des deux transformations allotropiques δ Fe $\rightleftharpoons$ γ Fe et γ Fe $\rightleftharpoons$ α Fe sont 1394 et 912 °C, respectivement. La solubilité d’Ho dans les phases terminales (α Fe, γ Fe et δ Fe) est inconnue. La pente initiale (δ Fe) / liquidus et la loi de van’t Hoff suggèrent que la solubilité d’Ho dans (δ Fe) est petite. Røe et O’keefe [Røe & O’keefe, 1970] ont rapporté la fusion congruente de Fe₁₇Ho₂ à $T = 1343$ °C.

La phase de type Fe₁₇RE₂ a été observée dans le système avec RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y. Dans ces systèmes, l’ensemble des phases de type Fe₁₇RE₂ a été rapporté avoir une fusion péritectique sauf dans les deux systèmes Fe–Dy et Fe–Ho. En outre, quand les courbures (δ Fe) / liquidus des systèmes Fe–RE sont comparées, seulement celles des deux systèmes Fe–Dy et Fe–Ho sont exceptionnellement convexes. Puisqu’on s’attend à ce que les propriétés thermodynamiques des systèmes Fe–RE changent graduellement (excepté les deux systèmes Fe–Eu et Fe–Yb), la ligne (δ Fe) / liquidus peut devoir être dessinée avec moins de courbure, telle que Fe₁₇Ho₂ se décompose péritectiquement.

La phase de type Fe₂₃RE₆ existe dans les systèmes avec RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Lu. Seule la phase Fe₂₃RE₆ a une fusion congruente à $T = 1332$ °C [Røe & O’keefe, 1970], tandis que les autres phases se décomposent selon des fusions péritectiques. Cependant, ce comportement de fusion est plausible parce que le résultat de décomposition péritectique de Fe₂₃RE₆ est Fe₁₇RE₂ pour RE = Tb et Dy (c.-à-d., pour les éléments de REs légers). La fusion congruente de Fe₂₃Ho₆ peut être un changement transitoire dans la tendance systématique des systèmes Fe–RE.

Le liquidus du composé Fe₂₃RE₆ semble être trop asymétrique. D’après la courbure du li-

TABLEAU 3.7 – Points spéciaux du diagramme de phases Fe–Ho évalué dans la présente modélisation et montré dans les figures 3.7a et 3.7b.

Réaction	Compositions respectives des phases at. % Ho			Tempéra- ture, °C	Type de la réaction	Référence
$\text{Liq} \rightleftharpoons \delta\text{Fe}$	–	0	–	1538	Fusion	[Okamoto, 1993]
	–	–	–	1536		[Roe & O'keefe, 1970]
$\delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe}$	–	0	–	1394	Allotropique	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
$\gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{Fe}$	–	0	–	912	Allotropique	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
$\text{Liq} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$	0,092	0,00	10,5	1338	Eutectique	[Okamoto, 1993]
	–	–	–	1380	–	[Roe & O'keefe, 1970]
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$	10,5	10,5	–	1343	Congruent	[Okamoto, 1993]
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Ho}_2 + \text{Fe}_{23}\text{Ho}_6$	17,8	10,5	20,6	1284	Eutectique	[Okamoto, 1993]
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{23}\text{Ho}_6$	20,60	20,60	–	1332	Congruent	[Okamoto, 1993]
$\text{Liq} + \text{Fe}_{23}\text{Ho}_6 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Ho}$	27,0	20,60	25	1293	Péritectique	[Okamoto, 1993]
$\text{Liq} + \text{Fe}_3\text{Ho} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Ho}$	27,0	20,6	25,0	1288	Peritectique	[Roe & O'keefe, 1970]
	–	–	–	1285		[Okamoto, 1993]
$\text{Liq} + \text{Fe}_2\text{Ho} \rightleftharpoons \alpha\text{Ho}$	63,3	33,33	100	875	Eutectique	[Okamoto, 1993]
$\text{Liq} \rightleftharpoons \beta\text{Ho}$	–	100	–	1472	Fusion	[Kubuschewski, 1982]
	–		–	1474	–	[Okamoto, 1993]
	–	–	–	1471	–	[Roe & O'keefe, 1970]
$\beta\text{Ho} \rightleftharpoons \alpha\text{Ho}$	–	97	–	1440	Allotropique	[Kubuschewski, 1982]

liquidus du composé $\text{Fe}_{23}\text{RE}_6$ en comparaison avec celles des composés Fe_3Ho et Fe_2Ho , $\text{Fe}_{23}\text{RE}_6$ peut être instable aux basses températures [Okamoto & Massalski, 1991]. Le même argument peut s'appliquer à $\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$.

Selon Roe et O'keefe [Roe & O'keefe, 1970], la fusion péritectique du composé Fe_3Ho se produit à $T = 1293^\circ\text{C}$. Le « plat » liquidus près de la température de fusion comme dessiné sur les figures 3.7a et 3.7b indique que le composé Fe_3Ho est très stable, et il est le plus susceptible de déstabiliser les autres composés [Okamoto & Massalski, 1991]. Une nouvelle détermination expérimentale du liquidus est nécessaire. Même si le liquidus s'avère moins plat, compte tenu de la tendance de liquidus à être au-dessus de la fusion péritectique du composé Fe_3Ho , il apparaît que la composition du liquide en équilibre avec le composé Fe_3Ho sera plus riche en Fe que Fe_2Ho .

Roe et O'keefe [Roe & O'keefe, 1970] ont rapporté aussi que la température de fusion péritectique du composé Fe_2Ho est 1288°C . La réaction de fusion peut être congruente au lieu de péritectique si le liquidus du composé Fe_3Ho est moins plat. Par suite, le point de fusion du composé Fe_2Ho serait élevé comme indiqué précédemment par O'Keefe et al. [O'Keefe et al., 1968]. Par contre la figure 3.7b n'a pas été modifiée par Okamoto [Okamoto, 1993]. La composition de la phase Liquide dans l'eutectique $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Ho} + (\alpha\text{Ho})$ est sensiblement plus riche en Fe que la valeur attendue compte tenu de la tendance systématique des systèmes Fe–RE. Le point de fusion d'Ho est $T = 1474^\circ\text{C}$ selon [Massalski et al., 1990]. La solubilité du Fe dans l'(Ho) est probablement plus faible que dans les autres systèmes Fe–RE. Si c'est le cas, la pente initiale d'(Ho) / liquidus à 100 at. % Ho doit être environ $-1500^\circ\text{C} / 100 \text{ at. \% Fe}$ [Okamoto & Massalski, 1991]. Apparemment, la pente de la figure 3.7a est trop plate (environ $-400^\circ\text{C} / 100 \text{ at. \% Fe}$).

Probablement, la pente réelle (Ho) / liquidus est située sur le côté plus riche d'Ho que la position représentée sur la figure 3.7a.

Des points spéciaux du diagramme de phases Fe–Ho présentés dans les figures 3.7a et 3.7b sont rassemblés dans le tableau 3.7.

Une phase intermédiaire Fe_5Ho (de type Cu_5Ca) a été trouvée par Nassau et al. [Nassau et al., 1960]. Cependant, elle n'a pas été confirmée par d'autres auteurs.

Par trempe (à un taux de $10^2 \dots 10^3$ Kelvin/s) d'un alliage liquide d'environ 50 at. % Ho à une pression de 7,7 GPa, Tsvyshchenko et Popova [Tsvyshchenko & Popova, 1985] ont obtenu un solide cristallin contenant une phase hexagonale de type MgNi_2 .

3.2.3 Structures cristallines

Par le biais des techniques XRD, les structures cristallines des phases intermétalliques ont été déterminées par différents auteurs. Les deux phases $\text{Fe}_{23}\text{Ho}_6$ et Fe_2Ho ont une structure cristalline cubique tandis que les deux autres phases $\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$ et Fe_3Ho ont une structure cristalline hexagonale et rhomboédrique, respectivement. Les structures cristallines des composées de Fe_pHo_q sont récapitulées dans le tableau 3.8.

3.2.4 Données thermodynamiques et magnétiques

Dans le domaine à basse température allant de 8 à 300 K, Germano et al. [Germano & Butera, 1981; Germano et al., 1981] ont déterminé par le biais de la Calorimétrie Adiabatique – ou *Adiabatic calorimetry*– (ADICALO), la capacité calorifique de la phase de Laves Fe_2Ho . Les fonctions thermodynamiques ($H_T^0 - H_0^0$) et S_T^0 en ont été déduites. Meschel et al. [Meschel et al., 2013] ont mesuré les enthalpies standard de formation du composé Fe_2Ho par DSC à $T = (1373 \pm 2) \text{ K}$. Pour cette phase, d'autres données peu dispersées sont également mentionnées dans le tableau 3.9. Les enthalpies de formation des autres composés peuvent être estimées en uti-

lisant les modèles de prévision et en tenant compte des données expérimentales obtenues sur d'autres alliages REs lourdes. Les données de la phase liquide ont été maintenues similaires à celles du système Fe–Dy pour lequel des données expérimentales d'enthalpie de mélange sont connues [Landin & Ågren, 1994].

Selon les études de diffraction neutronique par Moreau et al. [Moreau *et al.*, 1971], les températures de Curie des phases intermétalliques : Fe₁₇Ho₂, Fe₂₃Ho₆, Fe₃Ho et Fe₂Ho ont été déterminées à 52, 287, 307 et 337 °C, respectivement.

Les températures de Curie, selon les mesures d'induction réciproque, sont en bon accord : 52 °C [Strnat *et al.*, 1966] pour Fe₁₇Ho₂, 293 °C [Malik *et al.*, 1976; Simmons *et al.*, 1973] pour Fe₃Ho, et 341 [Wallace & Skrabek, 1964], 339 [Buschow & Van Stapele, 1970] ou 321 °C [Ilarraz & Del Moral, 1980] pour Fe₂Ho. Les propriétés magnétiques, telles que la température de Curie et le moment magnétique par mole des phases intermétalliques, prélevées dans le document publié par Buschow [Buschow, 1977], sont répertoriées dans le tableau 3.10.

De l'avis d'Okamoto [Okamoto, 1993; Okamoto & Massalski, 1991] qui a évalué le système Fe–Ho, les caractéristiques peu fiables du diagramme de phases Fe–Ho ont besoin de plus de recherche expérimentale en comparaison avec d'autres systèmes Fe–RE :

- a) La réaction de fusion du composé Fe₁₇Ho₂ doit être confirmée. S'il s'agit d'un type congruent, comme indiqué sur les figures 3.7a et 3.7b, Fe₁₇Er₂, Fe₁₇Tm₂ et Fe₁₇Lu₂ se décomposent probablement selon une fusion congruente aussi. Si la fusion est de type péritectique, ce fait est en accord avec la tendance générale des systèmes Fe–RE.
- b) Fe₁₇Ho₂ peut être instable à basse température.
- c) Le liquidus du composé Fe₂₃Ho₆ est asymétrique, ce qui est thermodynamiquement improbable.
- d) Fe₂₃Ho₆ peut être instable à basse température.
- e) Le liquidus de Fe₃Ho est trop plat. Il peut y avoir une réaction eutectique entre Fe₃Ho et Fe₂Ho.
- f) La réaction de fusion du Fe₂Ho peut être du type congruent.
- g) Le liquidus de Fe₂Ho est peut-être trop plat près du point de fusion.
- h) La température de fusion de Fe₂Ho peut être plus élevée (~1335 °C ?).
- i) La composition de l'eutectique $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Ho} + (\text{Ho})$ est exceptionnellement riche en Fe ((Ho) avec 1 at. Ho) comme dans les autres systèmes Fe–RE entre 0,95 et 1 at. Ho.
- j) La pente initiale de la courbe (Ho) / liquidus est trop plate.

3.2.5 Résultats et discussion

Les paramètres thermodynamiques optimisés sont répertoriés dans le tableau 3.11.

Quelques points peu fiables indiqués par Okamoto [Okamoto, 1993] (notés de **a**) à **j**) dans § 1.2.4 page 57 ont été partiellement résolus par l'optimisation puis le calcul du système Fe–Ho.

La comparaison entre les données expérimentales et les résultats calculés est répertoriée dans le tableau 3.12. Le diagramme de phases Fe–Ho calculé est représenté sur la figure 3.8a. Une partie agrandie dans le coin riche en Fe est présentée dans la figure 3.8b. On notera que :

TABLEAU 3.8 – Données des structures cristallographiques des phases du système Fe–Ho.

Phase	Composition at. % Ho	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Désignation Strukturbericht	Prototype	Référence
δFe	0,00	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2	W	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
γFe	0,00	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
αFe	0,00	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2	W	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
$\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$	10,50	hP^*38	$P6_3/mmc$	...	$\text{Ni}_{17}\text{Th}_2$	[Buschow, 1966; Villars, 1997] [Kripyakevich & Frankevich, 1966]
$\text{Fe}_{23}\text{Ho}_6$	20,70	$cF116$	$Fm\bar{3}m$	$D8_a$	$\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$	[Gschneider, 1961; Villars, 1997] [Kripyakevich & Frankevich, 1966]
Fe_3Ho	25,0	hR^*	$R\bar{3}m$	...	Ni_3Pu	[Dwight, 1968; Gschneider, 1961; Villars, 1997]
Fe_2Ho	33,30	$cF24$	$Fd\bar{3}m$	c15	Cu_2Mg	[Mansey <i>et al.</i> , 1968; Nassau <i>et al.</i> , 1960; Villars, 1997]
βHo	100	$hR3$	$R\bar{3}m$	–	αSm	[Kubuschewski, 1982]
αHo	100	$hP2$	$P6_3/mmc$	A3	Mg	[Kubuschewski, 1982]

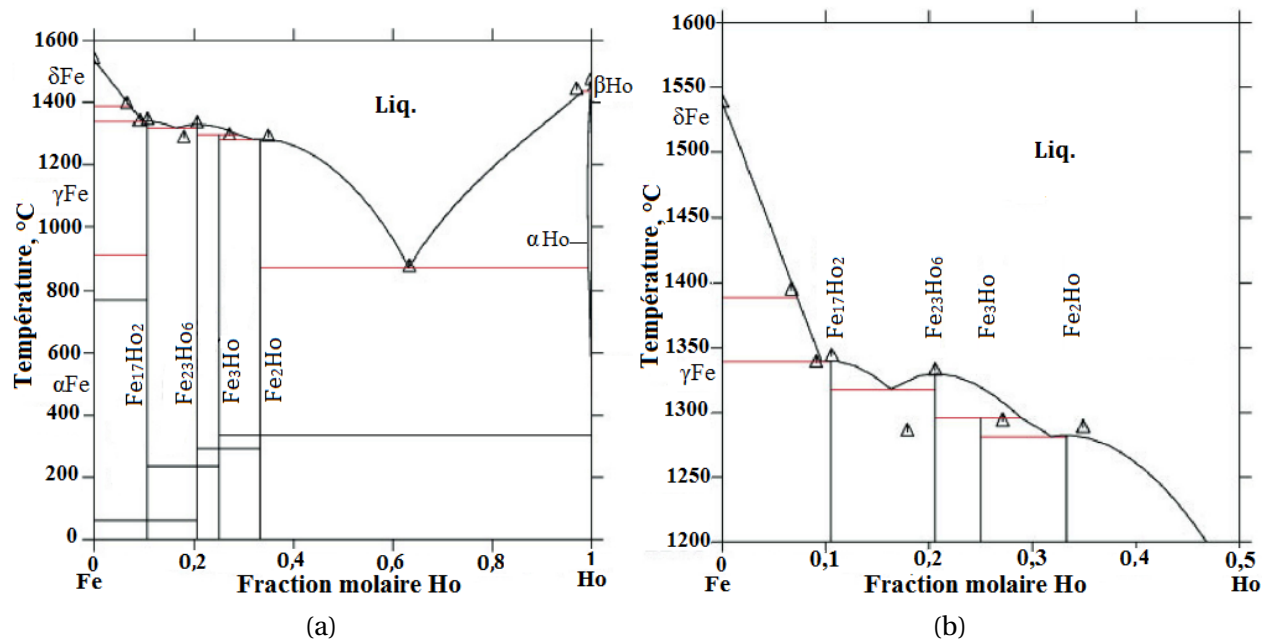


FIGURE 3.8 – Diagramme de phases optimisé du système Fe–Ho comparé aux données expérimentales Δ de Roe et O’Keefe [Roe & O’keefe, 1970] et celles reportées par Okamoto [Okamoto, 1993] (a). Partie agrandie de ce diagramme de phases dans le côté riche en Fe (b).

-  $\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$ se décompose selon une réaction congruente **a**) et il est stable à basse température **b**).
-  Le liquidus calculé est plus proche de celui de la figure 3.7b que celui de la figure 3.7a c).
-  Le composé $\text{Fe}_{23}\text{Ho}_6$ est stable à basse température **d**).
-  Les températures des réactions invariantes et les compositions des phases en présence sont comparées avec celles déterminées expérimentalement dans le tableau 3.12. L’accord est très bon, sauf pour la température de l’eutectique $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Ho}_2 + \text{Fe}_{23}\text{Ho}_6$ qui est calculée trop élevée ($T = 1318^\circ\text{C}$).
-  La réaction péritectique dégénérée expérimentale $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Ho} + \text{Fe}_2\text{Ho}$ est calculée comme une réaction eutectique **e**) et fait fondre Fe_2Ho selon une décomposition congruente **f**), mais à une température qui n’est supérieure que de 1°C à la température de l’eutectique.

Dans la figure 3.8a, les lignes continues noires horizontales représentent la température de Curie de la phase $\alpha\text{bcc_A2}$ et celles des quatre phases intermétalliques dans les domaines biphasés. Les paramètres thermodynamiques optimisés ne sont pas modifiés lorsque le magnétisme des phases est pris en compte. Ceci est dû à la température de Curie des phases qui est très inférieure à celles des réactions invariantes.

L’enthalpie de mélange de la phase liquide calculée à $T = 1850\text{ K}$ est représentée sur la figure 3.9. Notons que cette température a été choisie en coïncidence avec celle des mesures expérimentales d’enthalpie libre de mélange par Ryss et al. [Ryss et al., 1976] du système Fe–Y qui présente une similarité avec Fe–Ho. La courbe est très symétrique autour du $x(\text{Ho}) = 0,50$ et son minimum est $-11,5\text{ kJ. mol}^{-1}$, plus élevé que celui calculé pour le système Fe–Y ($-8,00\text{ kJ. mol}^{-1}$) [Kardell et al., 2014a].

TABLEAU 3.9 – Comparaison des enthalpies $\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , entropies $\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T de formation et capacités calorifiques C_p calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Fe–Ho.

Composés	$\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹ .	$\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T , J. K ⁻¹ . mol ⁻¹ .	C_p , J. K ⁻¹ . mol ⁻¹ .	Technique utilisée	T, K	Références
Fe ₁₇ Ho ₂	-1,090	–	–	Prédiction	298	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-4,32 ± 0,02	0,85 ± 0,01	–	FEM	1066	[Gozzi & Iervolino, 2005] [Latini <i>et al.</i> , 2013]
	-5,80	1,800	–	Calcul	298	[Gozzi & Iervolino, 2005] [Latini <i>et al.</i> , 2013]
	-0,295	38,03	24,71	Calcul	298	Ce travail
Fe ₂₃ Ho ₆	-2,120	–	–	Prédiction	298	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-6,700	–	–	FEM	298	[Gozzi & Iervolino, 2005]
	-6,200	–	–	Calcul	300	[Gozzi & Iervolino, 2005]
	-1,840	43,15	24,98	Calcul	298	Ce travail
Fe ₃ Ho	-2,00	–	–	Prédiction	298	[Dębski <i>et al.</i> , 2014] [Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	-2,52	45,02	25,11	Calcul	298	Ce travail
Fe ₂ Ho	-3,00	–	–	Prédiction	298	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-2,900	–	–	Prédiction	298	[Niessen <i>et al.</i> , 1983] [De Boer <i>et al.</i> , 1988]
	-6,200	42,66	–	Calcul	300	[Germano & Butera, 1981]
	-4,300	–	–	FEM	298	[Latini <i>et al.</i> , 2013]
	-9,500	–	–	ab-initio	298	[Villars, 1997]
	-2,6 ± 3,3	–	–	DSC	1373	[Meschel <i>et al.</i> , 2013]
	-2,650	49,18	25,33	Calcul	298	Ce travail
	-5,900	41,63	30,09	ADICALO	290	[Germano <i>et al.</i> , 1981] [Germano & Butera, 1981]
	-6,200	42,66	30,45	ADICALO	300	[Germano <i>et al.</i> , 1981] [Germano & Butera, 1981]
	-2,970	–	–	Prédiction	298	[Villars, 1997]

TABLEAU 3.10 – Températures de Curie expérimentales et moments magnétiques expérimentaux des composés intermétalliques du système Fe–Ho.

Phase	Température de Curie, °C	Moment magnétique, μ_B (mol. at) ⁻¹	Références
Fe ₁₇ Ho ₂	52	0,78	[Wallace & Skrabek, 1964]
	62	–	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
Fe ₂₃ Ho ₆	257	0,50	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	228	0,47	[Wallace & Skrabek, 1964]
	228	2,30 (ferrimagnétique)	[Wallace & Skrabek, 1964]
	237	0,56	[Wallace & Skrabek, 1964]
	237	0,54	[Wallace & Skrabek, 1964]
Fe ₃ Ho	293	–	[Strnat <i>et al.</i> , 1966]
	298	1,13	[Wallace & Skrabek, 1964]
	293	1,38	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
Fe ₂ Ho	335	1,850	[Wallace & Skrabek, 1964]
	–	1,700	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	325	–	[Villars <i>et al.</i> , 2003]
	341	–	[Simmons <i>et al.</i> , 1973]
	339	–	[Wallace & Skrabek, 1964]
	321	–	[Buschow & Van Stapele, 1970]

TABLEAU 3.11 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système Fe–Ho (J. mol⁻¹. at⁻¹. et J. mol⁻¹. at⁻¹. K⁻¹).

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques, Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948]
Liquide	(Fe,Ho) ₁	${}^0L_{\text{Fe,Ho}}^{\text{Liq}} = -46575,3732 + 25,9916821 \times T$ ${}^1L_{\text{Fe,Ho}}^{\text{Liq}} = -3129,63946$
fcc_A1	(Fe,Ho) ₁ Va ₁ [*]	Pas de terme d'excès ${}^{298,15}T_{c,\text{Fe:Va}}^{\text{fcc_A1}} = -201, {}^{298,15}\beta_{\text{mag,Fe:Va}}^{\text{fcc_A1}} = -2,1$
hcp_A3	(Fe,Ho) ₁ Va _{0,5} [*]	${}^0L_{\text{Fe,Ho:Va}}^{\text{hcp_A3}} = +35000$
bcc_A2	(Fe,Ho) ₁ Va ₃ [*]	${}^0L_{\text{Fe,Ho:Va}}^{\text{bcc_A2}} = 76161,9673$ ${}^{298,15}T_{c,\text{Fe:Va}}^{\text{bcc_A2}} = 1043, {}^{298,15}\beta_{\text{mag,Fe:Va}}^{\text{bcc_A2}} = 2,22$
Fe ₁₇ Ho ₂	Fe _{0,895} : Ho _{0,105}	$G_{\text{Fe:Ho}}^{\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2} - 0,895 \times {}^{298,15}H_{\text{Fe}}^{\text{bcc_A2}} - 0,105 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,895 \times \text{GHSEFE} + 0,105 \times \text{GHSEHo}$ $-8483,831 + 2,8372678 \times T$ ${}^{298,15}T_{c,\text{Fe:Va}}^{\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2} = 325, {}^{298,15}\beta_{\text{mag,Fe:Va}}^{\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2} = 0,78$
Fe ₂₃ Ho ₆	Fe _{0,794} : Ho _{0,206}	$G_{\text{Fe:Ho}}^{\text{Fe}_{23}\text{Ho}_6} - 0,794 \times {}^{298,15}H_{\text{Fe}}^{\text{bcc_A2}} - 0,206 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,794 \times \text{GHSEFE} + 0,206 \times \text{GHSEHo}$ $-9104,63657 + 1,57431093 \times T$ ${}^{298,15}T_{c,\text{Fe:Va}}^{\text{Fe}_{23}\text{Ho}_6} = 530, {}^{298,15}\beta_{\text{mag,Fe:Va}}^{\text{Fe}_{23}\text{Ho}_6} = 0,50$
Fe ₃ Ho	Fe _{0,750} : Ho _{0,250}	$G_{\text{Fe:Ho}}^{\text{Fe}_3\text{Ho}} - 0,750 \times {}^{298,15}H_{\text{Fe}}^{\text{bcc_A2}} - 0,250 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,794 \times \text{GHSEFE} + 0,206 \times \text{GHSEHo}$ $-9382,68508 + 1,37736992 \times T$ ${}^{298,15}T_{c,\text{Fe:Va}}^{\text{Fe}_3\text{Ho}} = 571, {}^{298,15}\beta_{\text{mag,Fe:Va}}^{\text{Fe}_3\text{Ho}} = 1,13$
Fe ₂ Ho	Fe _{0,667} : Ho _{0,333}	$G_{\text{Fe:Ho}}^{\text{Fe}_2\text{Ho}} - 0,667 \times {}^{298,15}H_{\text{Fe}}^{\text{bcc_A2}} - 0,333 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,667 \times \text{GHSEFE} + 0,333 \times \text{GHSEHo}$ $-8754,636 + 0,388247031 \times T$ ${}^{298,15}T_{c,\text{Fe:Va}}^{\text{Fe}_2\text{Ho}} = 608, {}^{298,15}\beta_{\text{mag,Fe:Va}}^{\text{Fe}_2\text{Ho}} = 1,84$

(Va)^{*} : Lacune.

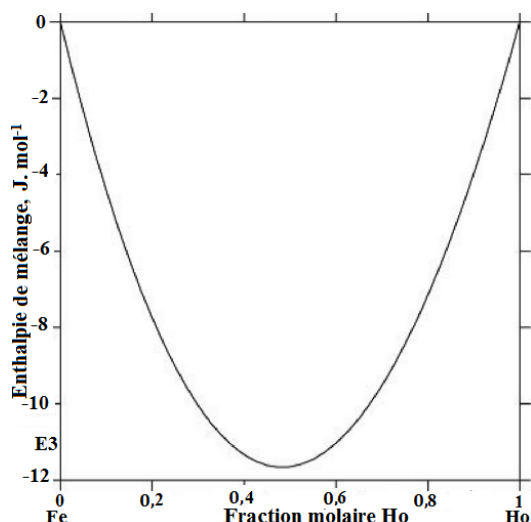


FIGURE 3.9 – Enthalpie intégrale de mélange calculée de la phase liquide à $T = 1850$ K.

Les enthalpies de formation calculées des phases intermétalliques sont présentées dans la figure 3.10. Pendant la procédure d’optimisation, on a introduit seulement la valeur expérimentale de la phase Fe_2Ho égale $-2,6 \pm 3,3$ kJ. mol $^{-1}$, déterminée par Meschel et al. [Meschel *et al.*, 2013]. Les valeurs prédites par de Boer et al. [De Boer *et al.*, 1988; Niessen *et al.*, 1983] et celles que nous avons calculées pour une composition exacte des quatre phases à partir du logiciel calculateur de Miedema [Dębski *et al.*, 2014] (voir page 35) sont très proches et sont également indiquées. L’accord est très bon. En comparant avec le système Fe–Y qu’on a optimisé précédemment, ces enthalpies de formation des composés intermétalliques du système Fe–Ho sont plus faibles que celles des composés Fe_pY_q (environ $-13,5$ kJ. mol $^{-1}$, [Kardellass *et al.*, 2014a]). Les valeurs de Germano et al. [Germano & Butera, 1981; Germano *et al.*, 1981] sont plus négatives que nos valeurs optimisées.

Les capacités calorifiques des phases Fe_pHo_q calculées par Germano et al. [Germano & Butera, 1981; Germano *et al.*, 1981] dans la gamme de température allant de 10 à 300 K n’ont pas été utilisées dans la procédure d’optimisation, car les fonctions GHSErFe et GHSErHo sont données à partir de $T = 298,15$ K par Dinsdale [Dinsdale, 1991]. Nous avons comparé seulement les C_p pour des températures allant de 270 à 300 K, (voir le tableau 3.9). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles de Germano et al. [Germano & Butera, 1981; Germano *et al.*, 1981].

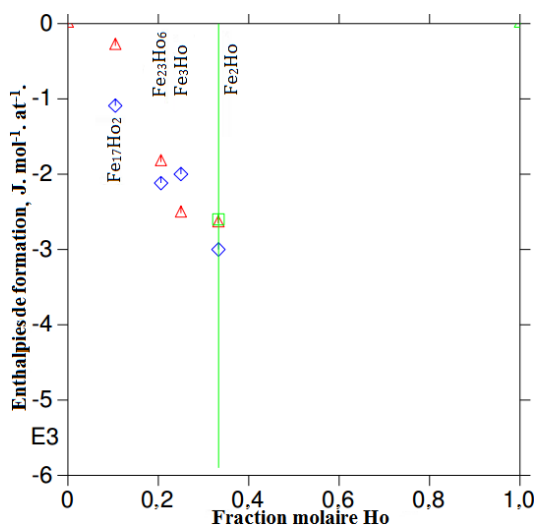


FIGURE 3.10 – Enthalpies de formation calculées des quatre phases du diagramme de phases Fe–Ho optimisé Δ comparées avec les données expérimentales $\square$ de Meschel et al. [Meschel *et al.*, 2013] et celles de prédites $\diamond$ par [Dębski *et al.*, 2014]. $|$ est la barre d’incertitude d’erreur sur Fe_2Ho selon Meschel et al. [Meschel *et al.*, 2013].

Le diagramme de phases Fe–Ho a été calculé lorsque la phase liquide est suspendue. Il est représenté sur la figure 3.11. On notera que les quatre phases intermétalliques disparaissent aux hautes températures et le domaine monophasé $\delta\text{bcc_A2}$ existe dans le coin riche en Fe, tandis

que le domaine monophasé α H de structure hcp_A3 est méta-stable dans le coin riche en Ho (cela est dû à la très courte existence de la phase β Ho, de structure bcc_A2, entre le liquide et α Ho). Entre ces deux domaines monophasés, le domaine biphasé δ Fe, bcc_A2 + α Ho, hcp_A3 est stable.

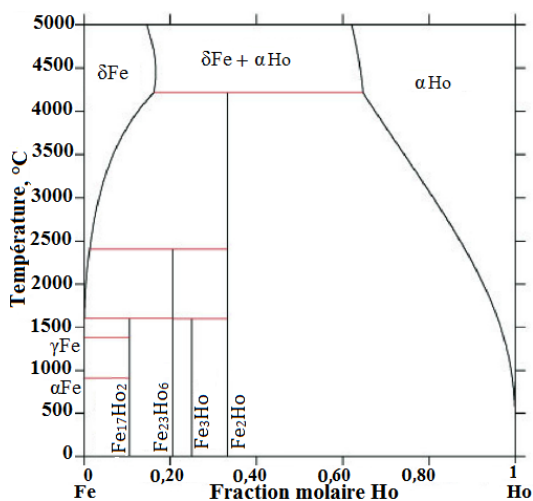


FIGURE 3.11 – Diagramme de phases Fe–Ho calculé lorsque la phase liquide est suspendue.

TABLEAU 3.12 – Équilibres invariants dans le système Fe–Ho. Comparaison entre différentes données expérimentales disponibles et celles calculées par l’optimisation en se basant sur le modèle de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948].

Réaction	Compositions respectives des phases (at. % Ho)			Température, °C	Référence
$\text{Liq} \rightleftharpoons \delta\text{Fe}$	0	0	–	1538	[Massalski <i>et al.</i> , 1990; Okamoto, 1993]
	0	0	–	1536	[Roe & O’keefe, 1970]
	0	0	–	1538	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$	0,092	0,00	10,5	1338	[Massalski <i>et al.</i> , 1990; Okamoto, 1993]
	0,090	0,00	10,5	1339	[Roe & O’keefe, 1970]
	0,096	0,00	10,5	1339	Ce travail
$\alpha\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe}$	0,00	0,00	–	912	[Kubuschewski, 1982]
	0,00	0,00	–	912	Ce travail
$\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2 \rightleftharpoons \text{Liq}$	10,5	10,5	–	1343	[Okamoto, 1993; Roe & O’keefe, 1970]
	10,5	10,5	–	1344	[Kubuschewski, 1982]
	10,5	10,5	–	1340	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{23}\text{Ho}_6 + \text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$	17,8	10,5	20,6	1284	[Roe & O’keefe, 1970]
	–	–	–	1285	[Okamoto, 1993]
	–	16,3	10,5	1318	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{23}\text{Ho}_6$	20,6	20,6	–	1332	[Okamoto, 1993; Roe & O’keefe, 1970]

	20,6	20,6	–	1331	[Kubuschewski, 1982]
	20,6	20,6	–	1330	Ce travail
$\text{Liq} + \text{Fe}_{23}\text{Ho}_6 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Ho}$	27,1	25,0	20,6	1293	[Okamoto, 1993; Roe & O'keefe, 1970]
	25,0	28,9	20,6	1296	Ce travail
$\text{Liq} + \text{Fe}_3\text{Ho} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Ho}$	34,6	25,0	33,3	1288	[Roe & O'keefe, 1970]
	34,9	25,0	33,3	1285	[Okamoto, 1993]
	31,7	25,0	33,3	1281	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Ho}$	33,3	33,3	–	1282	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Ho} + \alpha\text{Ho}$	63,4	33,3	100	875	[Okamoto, 1993; Roe & O'keefe, 1970]
	63,2	33,3	99	873	Ce travail
$\beta\text{Ho} \rightleftharpoons \alpha\text{Ho} + \text{Liq}$	–	–	–	–	[Okamoto, 1993; Roe & O'keefe, 1970]
	100	100	1436	1436	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \beta\text{Ho}$	100	100	–	1474	[Okamoto, 1993]
	100	100	–	1471	[Kubuschewski, 1982]
	–	–	–	1474	Ce travail

3.2.6 Conclusion

Les modèles thermodynamiques employés et la procédure d'optimisation suivie ont permis avec succès de définir l'ensemble de paramètres thermodynamiques permettant de décrire les différentes phases constituant le système binaire étudié Fe–Ho. Cette description thermodynamique est basée sur les résultats de la littérature présentés dans ce chapitre. Les résultats obtenus pour ce système sont satisfaisants en comparaison avec les données expérimentales qui sont la cause de la bonne cohérence entre les fonctions thermodynamiques et le diagramme de phases optimisé. Cependant, cette description doit être considérée comme préliminaire. Il faut donc plus de données expérimentales sur ce système pour améliorer cette description thermodynamique.

3.3 Systèmes Fe–Tm et Fe–Lu

3.3.1 Introduction

Les systèmes binaires Fer–Lutécium et Fer–Thulium nécessitent une ré-optimisation après l'évaluation thermodynamique de Konar [Konar, 2012] en raison des différences significatives qui ont été observées avec les données expérimentales. En outre de nouvelles données thermodynamiques ont été publiées en même temps. Dans le présent travail, les modélisations ont été réalisées par le biais de la technique CALPHAD. Les sept phases intermédiaires $\text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$, Fe_3Lu , Fe_2Lu , $\text{Fe}_{17}\text{Tm}_2$, $\text{Fe}_{23}\text{Tm}_6$, Fe_3Tm et Fe_2Tm dans ces deux systèmes binaires ont été traitées comme des composés stœchiométriques par un TSM tandis que le composé intermétallique $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$ sous-stœchiométrique en Lu, dans le système binaire Fe–Lu, et qui a une gamme d'homogénéité, a été traité par un TSMS [Hillert & Staffansson, 1970; Sundman & Ågren, 1981].

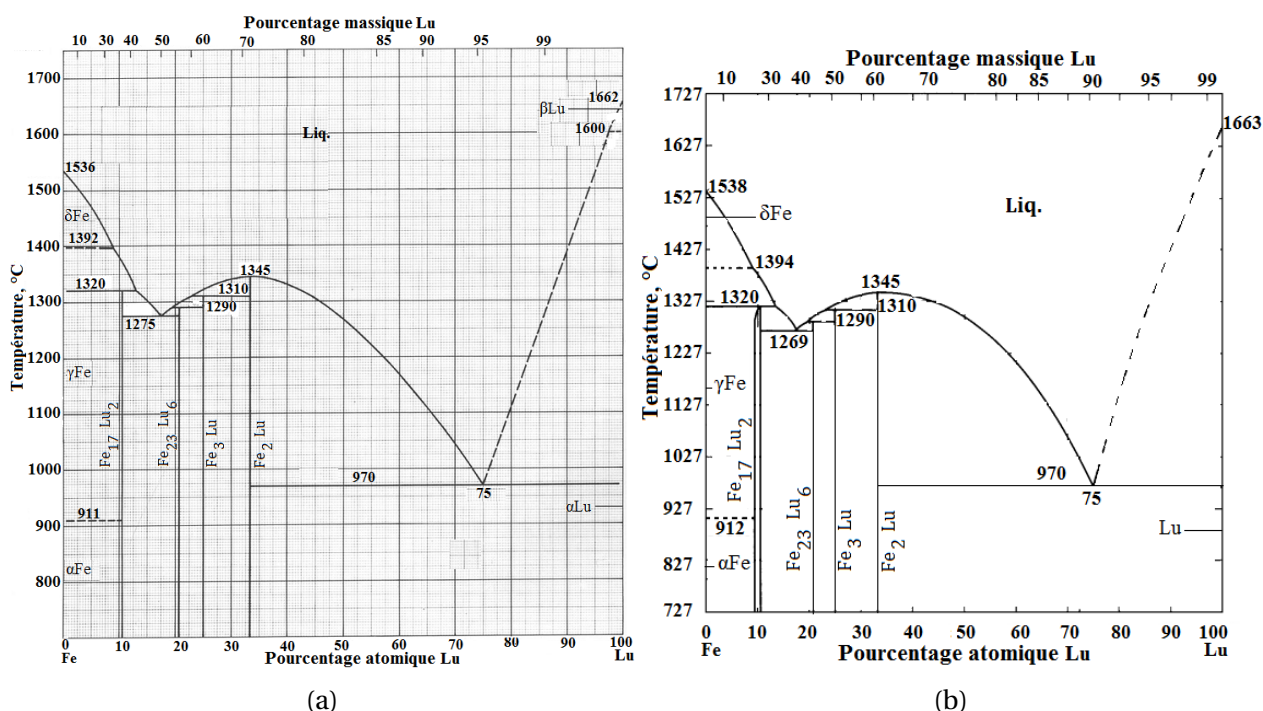


FIGURE 3.12 – Diagramme de phases expérimental du système Fe–Lu établi par Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] (a) et reporté par Okamoto [Okamoto, 1993] (b).

Un SM a été utilisé pour la description de la phase liquide et les solutions solides (α Fe), (γ Fe), (δ Fe), (α Lu) et (α Tm). Le terme d'excès de l'énergie libre de Gibbs des phases en solution a été évalué avec l'équation polynômiale de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948].

3.3.2 Évaluation des données à partir de la littérature

Système Fe–Lu

La publication la plus complète du diagramme de phases Fer–Lutécium connue jusqu'à maintenant est celle de Kolesnichenko et al. [Kolesnichenko *et al.*, 1972b] qui ont effectué des analyses thermiques ATD et des études XRD sur des alliages préparés de pureté 99,2 at. % Fe et 99,9 at. % Lu. Selon ces auteurs, il y a quatre composés intermétalliques : $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$, $\text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$, Fe_3Lu et Fe_2Lu . Les structures de $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$, $\text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$ et Fe_2Lu avaient déjà été rapportées par Kripyakevich et Frankevich [Kripyakevich & Frankevich, 1965], Skrabek [Skrabek, 1962], Dwight [Dwight, 1961a] et Givord et al. [Givord *et al.*, 1972]. Le quatrième composé a été découvert par [Miller & Daane, 1964] qui lui a assigné la structure Ni_3Pu [Givord *et al.*, 1972]. [Kolesnichenko *et al.*, 1972b] ont étudié la structure du composé $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$ dans le système Fer–Lutécium par XRD ; ils ont constaté qu'elle est hexagonale de type $\text{Ni}_{17}\text{Th}_2$ et qu'elle possède un domaine d'homogénéité qui s'étend de $\text{Fe}_{8,5}\text{Lu}$ à $\text{Fe}_{9,5}\text{Lu}$.

Le point de fusion du Lutécium observé par [Kolesnichenko *et al.*, 1972b], c.-à-d. 1650 °C, est inférieur à la valeur suggérée par Hultgren et al. [Hultgren *et al.*, 1973], 1662 °C. [Kolesnichenko *et al.*, 1972b] n'ont observé aucune transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$, mais à hautes températures la phase β a été identifiée par Spedding et al. [Spedding *et al.*, 1961]. La température de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ a donc été estimée à environ 1600 °C. Ainsi, le diagramme de phases obtenu par [Kolesnichenko *et al.*, 1972b] a été réévalué par Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] dans la figure 3.12a. Okamoto [Okamoto, 1993] a tracé la version finale de ce système présentée dans la figure 3.12b.

Selon [Massalski *et al.*, 1990; Okamoto, 1993], Fe₂Lu qui a une structure cubique fond d'une manière congruente à 1345 °C et les composés restants, Fe₃Lu (rhomboédrique), Fe₂₃Lu₆ (cubique), et Fe₁₇Lu₂ (hexagonal) se décomposent selon des réactions péritectiques aux températures 1310, 1290 et 1320 °C, respectivement. Le système Fe–Lu a deux réactions eutectiques à 970 °C et 27 at. % Fe et à 1275 °C et 82 at. % Fe. Les alliages contenant ≤ 10,6 at. % Lu ont une transition polymorphique à 915 °C : Fe₁₇Lu₂_LT $\rightleftharpoons$ Fe₁₇Lu₂_HT. La transition de phase γ Fe $\rightleftharpoons$ δ Fe n'est pas affectée par la présence du Lu. D'après les résultats rapportés par [Kolesnichenko *et al.*, 1972b; Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993] aucune solubilité du Lu dans α Fe, γ Fe et δ Fe n'a été observée.

Les données cristallographiques des phases intermédiaires Fe_pRE_q sont énumérées dans le tableau 3.13.

Système Fe–Tm

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Fer–Thulium a été déterminé par Kolesnichenko et al. [Kolesnichenko *et al.*, 1972b]. Les informations sur ce diagramme de phases ont été prise par Kubaschewski [Kubuschewski, 1982] et Okamoto [Okamoto, 1993]. Dans leurs compilations des diagrammes des phases, deux versions sont représentées, montrées dans les figures 3.13a et 3.13b. Le diagramme de phases établi par Kolesnichenko et al. [Kolesnichenko *et al.*, 1972b], par le biais d'ATD et XRD, comporte quatre composés intermétalliques nommées Fe₂Tm et Fe₂₃Tm₆ de structure cubique et Fe₃Tm et Fe₁₇Tm₂ de structure rhomboédrique et hexagonale, respectivement. L'existence des structures de Fe₂Tm, Fe₂₃Tm₆ et Fe₁₇Tm₂ avait déjà été signalée par Kripyakevich et Frankevich [Kripyakevich & Frankevich, 1965], Skrabek [Skrabek, 1962] et Haszko [Haszko, 1960b]. En outre, Kolesnichenko et al. [Kolesnichenko *et al.*, 1972b], ont trouvé le quatrième composé, Fe₃Tm, par XRD, à partir d'alliages contenant 99,98 at. % Fe et 99,9 at. % Tm.

Le composé Fe₂Tm fond d'une manière congruente à 1300 °C et les autres composés Fe₃Tm, Fe₂₃Tm₆ et Fe₁₇Tm₂ se forment selon des réactions péritectiques à 1280, 1270 et 1300 °C, respectivement. Le système comporte deux réactions eutectiques à 1037 °C et 27 at. % Fe et à 1255 °C et 82 at. % Fe [Kolesnichenko *et al.*, 1972b].

La compilation de Kubaschewski [Kubuschewski, 1982] représentée sur la figure 3.13a a été rapportée plus tard par Massalski [Massalski *et al.*, 1990].

Le point de fusion de Tm 1547 °C [Kolesnichenko *et al.*, 1972b] est en accord avec la valeur acceptée par Hultgren et al. [Hultgren *et al.*, 1973]. La transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ de Tm n'a pas été confirmée. Elle a donc été estimée entre 1510 – 1520 °C et n'est pas affectée par la présence du Fe.

La chaleur spécifique des phases de Laves Fe₂Lu, Fe₂Tm et de la phase Fe₁₇Lu₂ dans la gamme de basses températures (8 – 300) K a été déterminée par Germano et al. [Germano & Butera, 1981; Germano *et al.*, 1981] par le biais d'ADICALO et par Tereshina et al. [Tereshina *et al.*, 2009] en utilisant le *Physical Properties Measurement System by Quantum design, USA* (PPMS) magnétomètre. Cet appareillage permet de mesurer différentes propriétés magnétiques d'un matériau, tel que l'aimantation, le moment magnétique en fonction du champ appliqué ou de la température. Les fonctions thermodynamiques ($H_T^0 - H_0^0$) et S_T^0 en ont été déduites.

Meschel et al. [Meschel *et al.*, 2013] ont mesuré les enthalpies de formation standard des composés Fe₂Lu et Fe₂Tm par le biais de DSC à haute température à $T = 1373 \pm 2$ K (voir les tableaux 3.14 et 3.15). Pour ces deux phases, d'autres données légèrement dispersées sont également répertoriées dans les tableaux 3.14 et 3.15.

TABEAU 3.13 – Structures cristallines des phases présentes dans les deux systèmes Fe–RE (RE = Lu ou Tm).

Phase	Composi- tion at. % Y	Symbole utilisé dans Thermo–Calc	Symbole Pearson	Groupe d'espace	Structure	Modèle de la phase	Modèle utilisé	Références
δFe	0	bcc_A2	cI2	$Im\bar{3}m$	W	(Fe,RE) ₁ : (Va) ₃ *	SM	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
γFe	0	fcc_A1	cF4	$Fm\bar{3}m$	Cu	(Fe,RE) ₁ : (Va) ₁ *	SM	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
αFe	0	bcc_A2	cI2	$Im\bar{3}m$	W	(Fe,RE) ₁ : (Va) ₃ *	SM	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
Fe ₁₇ RE ₂ _LT	9,5 à 10,5	Fe ₁₇ RE ₂	hP8	$P6_3/mmc$	Ni ₁₇ Th ₂	(Fe) ₁₇ : (Fe,Lu) ₂	TSMS	[Kolesnichenko <i>et al.</i> , 1972b] [Kripyakevich & Frankovich, 1965] [Givord <i>et al.</i> , 1972]
	10,50					(Fe) ₁₇ : (Tm) ₂	TSM	[Christensen & Hazell, 1980]
Fe ₂₃ RE ₆	20,6	Fe ₂₃ RE ₆	cF116	$Fm\bar{3}m$	Mn ₂₃ Th ₆	(Fe) ₂₃ : (RE) ₆	TSM	[Hyde <i>et al.</i> , 1965] [Kripyakevich & Frankovich, 1965]
Fe ₃ RE	25	Fe ₃ RE	hR12	$R\bar{3}m$	Ni ₃ Pu	(Fe) ₃ : (RE) ₁	TSM	[Kolesnichenko <i>et al.</i> , 1972b] [Malik <i>et al.</i> , 1983] [Kripyakevich & Frankovich, 1965]

Fe ₂ RE	33,3	Fe ₂ RE	cF24	$Fd\bar{3}m$	Cu ₂ Mg	(Fe) ₂ : (RE) ₁	TSM	[Dwight, 1961a] [Haszko, 1960b] [Massalski <i>et al.</i> , 1990] [Ray, 1969] [Cannon <i>et al.</i> , 1972] [Kripyakevich & Frankevich, 1965]
αRE	100	hcp_A3	hP2	P6 ₃ /mmc	Mg	(Fe,RE) ₁ : (Va) _{0,5} ^a	SM	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]
βRE	100	–	–	–	–	–	SM	[Massalski <i>et al.</i> , 1990]

(Va)^{*} = Lacune.

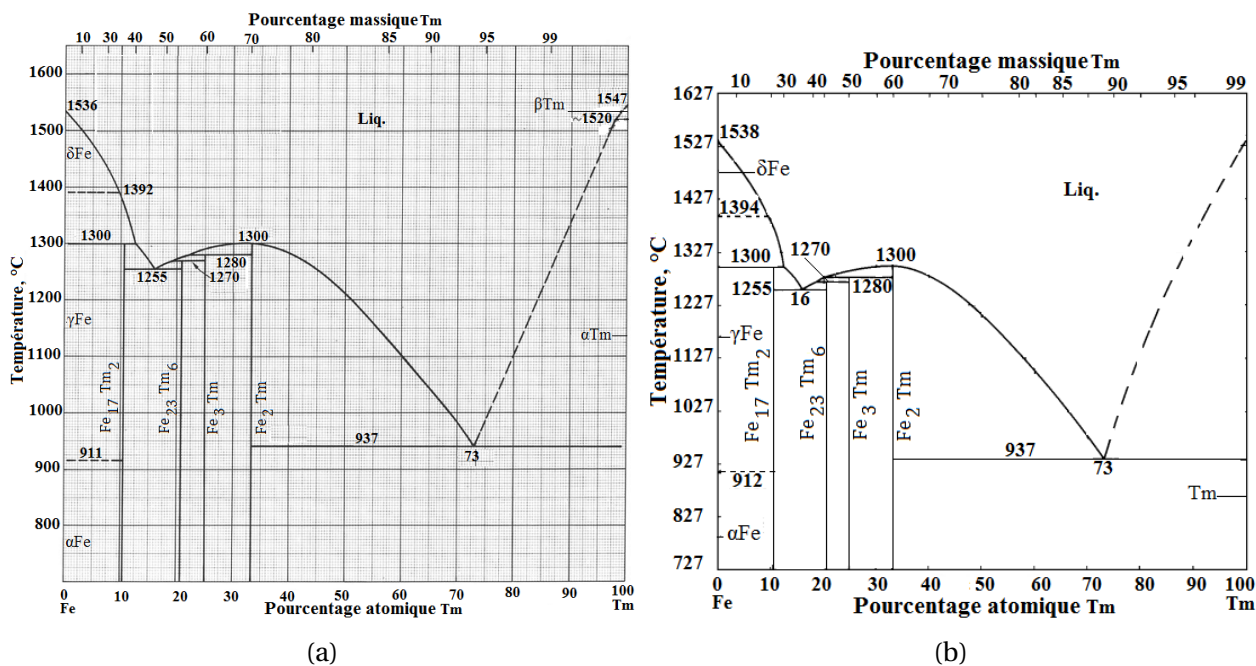


FIGURE 3.13 – Diagramme de phases expérimental du système Fe–Tm établi par Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] (a) et reporté par Okamoto [Okamoto, 1993] (b).

TABLEAU 3.14 – Comparaison des enthalpies $\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , entropies de formation $\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T et capacités calorifiques C_p calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Fe–Lu.

Composés intermétalliques	$\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹	$\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T , J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	C_p , J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	Technique utilisée	Température, K	Références
Fe ₁₇ Lu ₂ _HT	-0,162	35,42	24,67	Optimisation ^M	298,15	Ce travail
	-4,51 ± 0,02*	1,42 ± 0,02	–	FEM	1054	[Latini <i>et al.</i> , 2013]
Fe ₁₇ Lu ₂ _LT	-3,58	–	–	Prédiction	298,15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-7,30	–	–	Prédiction	298,15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	-2,55	34,05(34,1)▼	–	Optimisation	298,15	[Konar, 2012]
	-0,55	34,48	29,56	Optimisation ^M	298,15	Ce travail
	-0,22	35,37	26,67	Optimisation	298,15	Ce travail
Fe ₂₃ Lu ₆	-6,98	–	–	Prédiction	298,15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-6,39	35,64	–	Optimisation	298,15	[Konar, 2012]
	-4,48	32,00	28,80	Optimisation ^M	298,15	Ce travail
	-1,60	38,37	24,91	Optimisation	298,15	Ce travail
Fe ₃ Lu	-8,00	–	–	Prédiction	298,15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	-8,24	–	–	Prédiction	298,15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]

	-7,71	37,02	–	Optimisation	298,15	[Konar, 2012]
	-5,34	33,10	27,77	Optimisation ^M	298,15	Ce travail
	-2,21	39,49	25,01	Optimisation	298,15	Ce travail
Fe ₂ Lu	-10,00	–	–	Prédiction	298,15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	-10,36	–	–	Prédiction	298,15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-5,28	35,30	–	Calcul	300	[Gozzi & Iervolino, 2005]
	-4,50	–	–	FEM	298,15	[Gozzi & Iervolino, 2005]
	-14,50	–	–	ab-initio	298,15	[Meschel <i>et al.</i> , 2013]
	-3,6 ± 3,2*	–	–	DSC	1373 ± 2	[Meschel <i>et al.</i> , 2013]
	-5,06	34,56	26,94	ADICALO	290	[Germano <i>et al.</i> , 1981]
	-5,33	35,48	27,77	ADICALO	300	[Germano <i>et al.</i> , 1981]
	-9,67	36,00(35,8)▼	–	Optimisation	298,15	[Konar, 2012]
	-6,02	36,25	26,70	Optimisation ^M	298,15	Ce travail
	-3,22	41,42	25,21	Optimisation	298,15	Ce travail

Optimisation^M : en prenant en compte le magnétisme des phases, ▼ : Données expérimentales de [Germano & Butera, 1981; Tereshina & Andreev, 2010], * : Valeurs introduites.

En outre, Latini *et al.* [Latini *et al.*, 2013] ont mesuré à T = 1054 K et à T = 959 K, les enthalpies et les entropies de formation des composés Fe₁₇Lu₂ et Fe₁₇Tm₂, respectivement, et à T = 1000 K l'énergie libre de Gibbs standard du composé Fe₁₇Lu₂ (= 7000 J. mol⁻¹. at⁻¹.) en utilisant FEM. Les enthalpies de formation des autres composés peuvent être estimées en tenant compte des données expérimentales obtenues pour d'autres alliages à base de REs lourdes et des valeurs calculées à partir du modèle de Miedema [Dębski *et al.*, 2014] (voir page 35).

Selon Tereshina et Andreev [Tereshina & Andreev, 2010], le magnétisme du composé Fe₁₇Lu₂ attire beaucoup d'attention en raison de son désordre cristallin et de ses propriétés magnétiques. La compétition des interactions d'échange positives et négatives entre les atomes de Fe sur quatre sites cristallographiques non équivalents (4f, 6g, 12j, 12k) de la structure cristalline hexagonale de type Ni₁₇Th₂ [Florio *et al.*, 1956] a pour résultat l'apparition de deux types d'ordre magnétique lorsque la température augmente : la phase ferromagnétique (F) jusqu'à la température de Curie T_C = 130 K et la phase antiferromagnétique non colinéaire (AF) (hélismagnétique) jusqu'à la température de Néel T_N = 274 K [Prokhnenko *et al.*, 2003]. La présence de dumbbell-like pairs d'atomes de Fe dans les positions 4f avec les plus courtes distances interatomiques de 2,4 Å et les fortes interactions d'échange négatifs entre les atomes situés le long de l'axe c est une fonction spéciale de composés de terres rares Fe₁₇RE₂ [Givord & Lemaire, 1974]. Les propriétés magnétiques telles que les températures de Curie et les magnétons par mole de Bohr des phases intermétalliques présentes dans les deux systèmes Fe–Lu et Fe–Tm, ont été prises en général à partir de Buschow [Buschow, 1977]. Elles sont respectivement présentées dans le tableau 3.16.

Évaluations thermodynamiques précédentes

Konar [Konar, 2012] a publié un travail important intitulé « Évaluation critique et optimisation des systèmes Fe–RE (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Sc et Y) » afin

de calculer des réactions chimiques complexes et des diagrammes de phases pour la procédure de recyclage des aimants à base de REs. Puisque de nouvelles données expérimentales ont été publiées en particulier pour les propriétés thermodynamiques telles que les enthalpies et entropies de formation de certaines phases, nous avons ré-évalué les deux systèmes Fe–Lu et Fe–Tm afin d'évaluer les systèmes ternaires tels que Fe–RE–M (M = Ti ou V) qui sont très intéressants en raison de leur capacité d'absorption d'hydrogène et leurs propriétés magnétiques particulières.

TABLEAU 3.15 – Comparaison des enthalpies $\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , entropies $\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T de formation et capacités calorifiques C_p calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Fe–Tm.

Phase	$\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹	$\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T , J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	C_p , J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	Technique utilisée	Température, K	Références
Fe ₁₇ Tm ₂	-2,22	–	–	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-4,17 ± 0,04*	1,37 ± 0,01	–	FEM	959	[Gozzi & Iervolino, 2005]
	-2,00	–	–	Prédiction	298, 15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	-2,35	38,10	–	Optimisation	298, 15	[Konar, 2012]
	0,20	37,44	29,36	Optimisation ^M	298, 15	Ce travail
	-0,113	37,87	24,70	Optimisation	298, 15	Ce travail
Fe ₂₃ Tm ₆	-4,33	–	–	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-6,38	42,34	–	Optimisation	298, 15	[Konar, 2012]
	-2,85	39,69	27,08	Optimisation ^M	298, 15	Ce travail
	-1,515	42,92	24,96	Optimisation	298, 15	Ce travail
Fe ₃ Tm	-5,10	–	–	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-5,00	–	–	Prédiction	298, 15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	-8,41	42,75	–	Optimisation	298, 15	[Konar, 2012]
	-3,366	42,57	26,09	Optimisation ^M	298, 15	Ce travail
	-2,148	45,03	25,07	Optimisation	298, 15	Ce travail
Fe ₂ Tm	-6,19	–	–	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-6,50	–	–	Prédiction	298, 15	[Germano <i>et al.</i> , 1981]
	-6,70	–	–	Prédiction	298, 15	[Dariel <i>et al.</i> , 1974]
	-13,4	–	–	ab-initio	298, 15	[Meschel <i>et al.</i> , 2013]
	-2,2 ± 2,8*	–	–	DSC	1373 ± 2	[Meschel <i>et al.</i> , 2013]
	-5,70	41,776	27,77	ADICALO	290	[Germano <i>et al.</i> , 1981]
	-5,98	42,72	28,07	ADICALO	300	[Germano <i>et al.</i> , 1981]
	-11,53	42,67(42,52)▼	–	Optimisation	298, 15	[Konar, 2012]

–5,042	44,61	26,64	Optimisation ^M	298,15	Ce travail
–2,460	49,37	25,29	Optimisation	298,15	Ce travail

Optimisation^M : en prenant en compte le magnétisme des phases, ▼ : Données expérimentales de [Germano & Butera, 1981; Germano *et al.*, 1981], * : Valeurs introduites.

3.3.3 Procédure d'optimisation

Afin d'éviter la formation d'une lacune de miscibilité inversée indésirable dans la phase liquide des systèmes Fe–Lu et Fe–Tm, une contrainte thermodynamique a été imposée durant l'optimisation avec le formalisme de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948], une courbure positive de liquidus [Kumar & Wollants, 2001; Lupis, 1983] en imposant $d^2G/dx^2 \geq 0$ dans la gamme de composition atomique $0 \leq x_{\text{Fe=Lu,Tm}} \leq 1$ et tous les cinquante degrés de la température de liquidus jusqu'à 6000 K. Cette précaution n'a pas été mentionnée dans les travaux antérieurs de Konar [Konar, 2012].

Dans le travail de Konar [Konar, 2012], l'optimisation a été réalisée avec le logiciel FactSage [Bale *et al.*, 2002, 2009] et les propriétés thermodynamiques de la phase liquide ont été représentées à l'aide du *Modèle Quasichimique Modifié –ou Modified Quasichemical Model– (MQM)* développé par Pelton *et al.* [Pelton *et al.*, 2000]. L'hypothèse de base de ce modèle est que chaque atome a z proches voisins mais l'action compétitive des différents types d'atomes par rapport à un atome central est pris en compte. La distribution de ces constituants est calculée suivant une loi du type action de masse. Comme le modèle tient compte des interactions inter-atomiques lorsque l'on détermine la configuration la plus probable de la solution, un effet d'ordre chimique est introduit. Ce modèle a été largement utilisé pour décrire les propriétés thermodynamiques des solutions métalliques.

Pour le système Fe–Lu, l'optimisation a été réalisée en trois étapes. Dans le premier traitement, le composé $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$ a été traité comme stœchiométrique. Puis, dans le second, il a été traité par un TSMS [Hillert & Staffansson, 1970; Sundman & Ågren, 1981] et enfin dans la troisième étape, le magnétisme des quatre phases a été introduit.

Les paramètres obtenus à partir du premier traitement ont été utilisés comme des valeurs de départ pour le deuxième, puis ceux du second pour le troisième. Seules les propriétés magnétiques expérimentales ont été déterminées pour $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$, $\text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$ et Fe_2Lu par [Malik *et al.*, 1983]. Sans introduire les propriétés magnétiques du composé Fe_3Lu , il n'a pas été possible d'optimiser un ensemble cohérent de paramètres thermodynamiques pour le système Fe–Lu. Pour cela, nous avons interpolé sa température de Curie et son moment magnétique à partir des propriétés magnétiques des composés $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$, $\text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$ et Fe_2Lu (voir tableau 3.16).

En outre, les paramètres thermodynamiques en tenant en compte la transition du phase $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$ ($\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{_{LT}} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{_{HT}}$) ont été optimisés. Aucun terme d'excès n'a été optimisé pour les solutions solides car aucune solubilité du Fe dans Lu ou Lu dans Fe n'a été déterminée expérimentalement.

Pour le système Fe–Tm, pour lequel aucun composé n'a une gamme d'homogénéité, l'optimisation des paramètres thermodynamiques a été réalisée selon deux étapes. Dans un premier temps, nous avons négligés le magnétisme des quatre phases $\text{Fe}_{17}\text{Tm}_2$, $\text{Fe}_{23}\text{Tm}_6$, Fe_3Tm et Fe_2Tm . Puis, dans la deuxième étape, nous avons introduit le magnétisme de ces quatre phases. Aucun terme d'excès n'a été optimisé pour les solutions solides. En effet, pareille au système Fe–Lu, aucune solubilité du Fe dans Tm ou Tm dans Fe n'a été déterminée expérimentalement.

Pour les deux systèmes, l'optimisation a été difficile en raison de la proximité des compositions de quatre phases impliquées et la similarité des températures des réactions invariantes.

TABLEAU 3.16 – Températures de Curie expérimentales et moments magnétiques expérimentaux des composés intermétalliques du système Fe–RE (RE = Lu, Tm) .

Phase	Température de Curie, °C	Moment magnétique, μ_B (mol ⁻¹ . at ⁻¹ .)	Références
Fe ₁₇ Lu ₂ LT	–5	1,80	[Buschow, 1977]
	–143	1,84	[Prokhnenko <i>et al.</i> , 2003]
	–	1,78	[Gubbens <i>et al.</i> , 1976; Qian <i>et al.</i> , 2012]
Fe ₂₃ Lu ₆	208	1,51	[Buschow, 1977; Gubbens <i>et al.</i> , 1981]
			[Kripyakevich & Frankevich, 1965]
Fe ₃ Lu	255	1,40	Interpolation
Fe ₂ Lu	323	0,976	[Atzmony & Dariel, 1974; Buschow, 1977]
Fe ₁₇ Tm ₂	–7	1,07	[Elemans & Buschow, 1974; Malik <i>et al.</i> , 1983]
			[Gubbens & Buschow, 1973; Knyazev <i>et al.</i> , 2007]
	–5	–	[Buschow, 1977]
	+2	1,80	[Christensen & Hazell, 1980]
	+7	–	[Gubbens <i>et al.</i> , 1989, 1990]
Fe ₂₃ Tm ₆	202	0,62	[Buschow, 1977]
Fe ₃ Tm	264	0,40	[Buschow, 1977]
	269	1,47	[Malik <i>et al.</i> , 1983]
Fe ₂ Tm	286	–	[Germano <i>et al.</i> , 1981]
	292	–	[Meschel <i>et al.</i> , 2013]
	326	0,87	[Buschow, 1977]

Seulement un changement de 3 ou 4 J. mol⁻¹. at⁻¹. du paramètre thermodynamique caractérisant l'enthalpie est suffisant pour faire évoluer le type de réaction invariant, d'eutectique en péritectique et vice versa.

3.3.4 Résultats et discussion

Pour le système Fe–Lu, les paramètres thermodynamiques optimisés dans les deux procédures, avec ou sans la prise en compte du magnétisme des composés sont listés dans le tableau 3.17. Ils sont identiques. Le diagramme de phases calculé à partir de l'optimisation est dessiné sur la figure 3.14a pour une température allant de 800 à 1700 °C, pour qu'il soit directement comparé aux figures 3.12a et 3.12b. Un accord satisfaisant est noté. Cependant, un petit désaccord existe dans la composition du liquide des réactions invariantes : Liq + δFe ⇌ γFe et Liq + γFe ⇌ Fe₁₇Lu₂_HT.

Le domaine d'homogénéité de Lu de la phase sous stœchiométrique Fe₁₇Lu₂_LT déterminé par [Kolesnichenko *et al.*, 1972b], est situé entre 0,095 et 0,105 at. Lu (à T ≤ 850 °C) ce qui est en bon accord avec l'expérience. En ce qui concerne le composé Fe₁₇Lu₂_HT, son domaine d'homogénéité tourne un peu vers le coin riche en Fe (T = 1200 °C). Ce comportement est en général observé avec le modèle utilisé dans le logiciel Suédois Thermo–Calc [Sundman *et al.*, 1985] pour un composé non-stœchiométrique. Il est nécessaire de signaler que ce domaine d'homogénéité n'a pas été pris en compte et optimisé par Konar [Konar, 2012].

TABLEAU 3.17 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système Fe–Lu (J. mol⁻¹. at⁻¹. et J. mol⁻¹. at⁻¹. K⁻¹).

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques, Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948]
Liquide	(Fe,Lu) ₁	${}^0L_{Fe,Lu}^{Li q} = -10593,227 - 0,96908386 \times T$ ${}^1L_{Fe,Lu}^{Li q} = -23894,76 + 20,498824 \times T$ ${}^2L_{Fe,Lu}^{Li q} = -25354,399 + 5,466363 \times T$
fcc_A1	(Fe,Lu) ₁ Va ₁ [*]	Pas de terme d'excès ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{fcc_A1} = -201, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{fcc_A1} = -2,1$
hcp_A3	(Fe,Lu) ₁ Va _{0,5} [*]	${}^0L_{Fe,Lu:Va}^{hcp_A3} = 45000$
bcc_A2	(Fe,Lu) ₁ Va ₃ [*]	Pas de terme d'excès ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{bcc_A2} = 1043, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{bcc_A2} = 2,22$
Fe ₁₇ Lu ₂ _LT	(Fe) _{0,895} : (Fe,Lu) _{0,105}	Sans tenir compte du magnétisme des composés : $G_{Fe:Lu}^{Fe_{17}Lu_2_LT} - 0,895 \times {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,105 \times {}^{298,15}H_{Lu}^{hcp_A3} =$ $0,895 \times GHSErFe + 0,105 \times GHSErLu$ $-8404,0886 + 2,96608 \times T$ $G_{Fe:Fe}^{Fe_{17}Lu_2_LT} - {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc_A2} = GHSErFe + 5000$ $G_{Fe:Lu}^{Fe_{17}Lu_2_LT} - {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc_A2} = -3750 - 0,76 \times T$ En tenant compte du magnétisme des phases :

		Même paramètres thermodynamiques comme ci-dessus.
		${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{Fe_{17}Lu_2-LT} = 268, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_{17}Lu_2-LT} = 1,80$
Fe ₁₇ Lu ₂ -HT	(Fe) _{0,895} : (Fe,Lu) _{0,105}	$G_{Fe:Lu}^{Fe_{17}Lu_2-HT} - 0,895 \times {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc-A2} - 0,105 \times {}^{298,15}H_{Lu}^{hcp-A3} =$ $0,895 \times GHSErFe + 0,105 \times GHSErLu$ $-8350 + 2,92054 \times T$ $G_{Fe:Fe}^{Fe_{17}Lu_2-HT} - {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc-A2} = GHSErFe + 5000$ $G_{Fe:Lu}^{Fe_{17}Lu_2-HT} - {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc-A2} = -3750 - 0,76 \times T$
Fe ₂₃ Lu ₆	Fe _{0,794} : Lu _{0,206}	Sans tenir compte du magnétisme des composés : $G_{Fe:Lu}^{Fe_{23}Lu_6} - 0,794 \times {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc-A2} - 0,206 \times {}^{298,15}H_{Lu}^{hcp-A3} =$ $0,794 \times GHSErFe + 0,206 \times GHSErLu$ $-8864,0 + 1,39417 \times T$ En tenant compte du magnétisme des phases : Même paramètres thermodynamiques comme ci-dessus. ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{Fe_{23}Lu_6} = 481, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_{23}Lu_6} = 1,51$
Fe ₃ Lu	Fe _{0,750} : Lu _{0,250}	Sans tenir compte du magnétisme des composés : $G_{Fe:Lu}^{Fe_3Lu} - 0,750 \times {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc-A2} - 0,250 \times {}^{298,15}H_{Lu}^{hcp-A3} =$ $0,750 \times GHSErFe + 0,250 \times GHSErLu$ $-9067,1169 + 0,892047 \times T$ En tenant compte du magnétisme des phases : Même paramètres thermodynamiques comme ci-dessus. ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{Fe_3Lu} = 530, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_3Lu} = 1,41$
Fe ₂ Lu	Fe _{0,667} : Lu _{0,333}	Sans tenir compte du magnétisme des composés : $G_{Fe:Lu}^{Fe_2Lu} - 0,667 \times {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc-A2} - 0,333 \times {}^{298,15}H_{Lu}^{hcp-A3} =$ $0,667 \times GHSErFe + 0,333 \times GHSErLu$ $-9325,5039 + 0,13677095 \times T$ En tenant compte du magnétisme des phases : Même paramètres thermodynamiques comme ci-dessus. ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{Fe_2Lu} = 596, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_2Lu} = 0,976$

(Va)* : Lacune.

Un zoom de la partie la plus intéressante dans le coté riche en Fe est tracé dans la figure 3.14b à des températures très supérieures aux températures de Curie des quatre composés (lorsque ceux-ci sont paramagnétiques) ; montrant les réactions invariantes générant ces composés : une réaction eutectique, trois réactions péritectiques et la fusion congruente de Fe₂Lu, en fonction de la fraction molaire croissante de Lu.

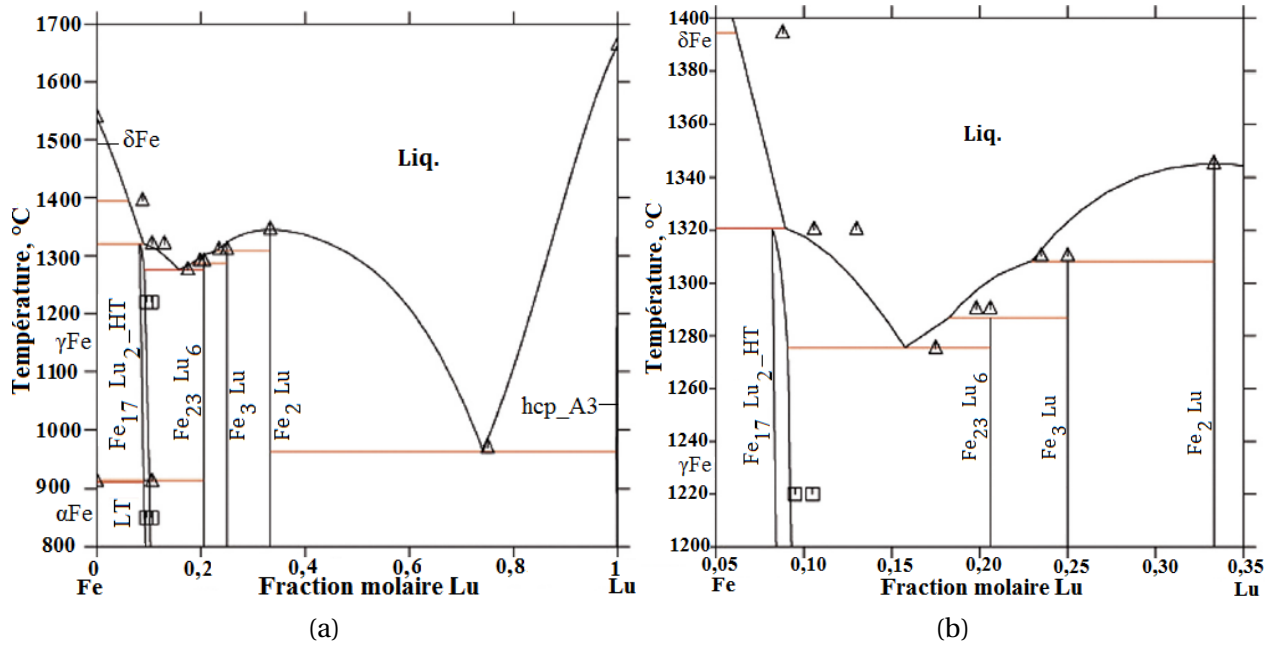


FIGURE 3.14 – Diagramme de phases Fe–Lu calculé sans prendre en compte le ferromagnétisme des quatre phases comparé avec les données expérimentales Δ de Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] et $\square$ d'Okamoto [Okamoto, 1993] (a). Partie agrandie du diagramme de phases Fe–Lu calculé sans prendre en compte le ferromagnétisme des quatre phases dans le coin riche en Fe, montrant les équilibres invariants (b).

Lorsque le magnétisme des quatre composés n'est pas pris en compte dans les expressions de l'énergie libre de Gibbs, la forme polymorphe $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-LT}$ est stable de 915 °C à 0 °C. Mais, lorsque le magnétisme des quatre phases est introduite durant la procédure d'optimisation, la phase $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-LT}$ n'est stable que de 915 à 88 °C (voir la figure 3.15). Si on prend en compte la majorité des informations disponibles dans la littérature, aucune meilleure évaluation n'a été obtenue. Cette transition polymorphe n'a pas été optimisée dans le travail de Konar [Konar, 2012].

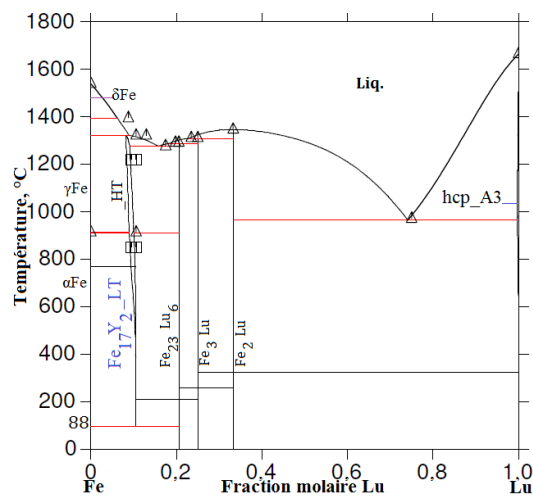


FIGURE 3.15 – Diagramme de phases Fe–Lu calculé, montrant que $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-LT}$ n'est pas stable à partir de la température 88 jusqu'à 0 °C, comparé aux données expérimentales Δ de Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] et $\square$ d'Okamoto [Okamoto, 1993].

Les points spécifiques du diagramme de phases calculé sont comparés avec les données expérimentales dans le tableau 3.18. Un bon accord est noté. Dans son travail précédent, Konar [Konar, 2012] affirme que le système Fe–Lu présente une fusion congruente (Fe_2Lu à $T = 1345$ °C), trois réactions péritectiques (impliquant $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$ (à $T = 1310$ °C), $\text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$ (à $T = 1290$ °C) et Fe_3Lu (à $T = 1320$ °C)) et deux eutectiques ($\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Lu}_2 + \text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$ et $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Lu}$

+ (Lu)). Malheureusement, le diagramme de phases calculé avec ses paramètres optimisés ne présente pas de tels résultats. En effet, $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$ est formé par une réaction eutectique selon l'équilibre : $\text{Liq} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$ et cette dernière phase montre une fusion congruente, à la place de la transformation péritectique : $\gamma\text{Fe} + \text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$. Selon Konar [Konar, 2012], la température de formation de $\text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$ est la même que la température de la réaction invariante eutectique : $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Lu}_2 + \text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$. Tandis que, selon [Kolesnichenko *et al.*, 1972b; Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993], $\text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$ se forme selon une réaction péritectique : $\text{Liq} + \text{Fe}_3\text{Lu} \rightleftharpoons \text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$. En outre, le type de décomposition de Fe_3Lu n'est pas très clair ; il semble être une fusion congruente, tandis qu'expérimentalement il est péritectique : $\text{Liq} + \text{Fe}_2\text{Lu} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Lu}$. Un zoom de la partie du diagramme de phases calculé par [Konar, 2012] est manquant. En outre, [Konar, 2012] indique deux réactions eutectiques à $T = 970^\circ\text{C}$ et 27 at. % Fe et à $T = 1275^\circ\text{C}$ et 82 at. % Fe, qui n'existent pas sur le diagramme de phases expérimental.

Dans la figure 3.16, les énergies libres de Gibbs des quatre composés en tenant compte de leur ferromagnétisme ${}^0G_{\text{M}}^{298,15}$ ou non ${}^0G^{298,15}$ sont tracées en fonction de la fraction molaire Lu. Les enthalpies de formation que nous avons calculé à partir de [Dębski *et al.*, 2014] sont également représentées ($\times$ ligne continue). Elles sont comparées aux autres données expérimentales. Ces enthalpies sont moins négatives lorsque nous n'introduisons pas le ferromagnétisme des phases. Cependant, pour $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-HT}$, qui existe de 915°C à 1345°C (point de fusion) et qui est paramagnétique dans cette gamme de températures, dans les deux procédures (en tenant compte ou non du magnétisme), la même enthalpie de formation est calculée ($-161,2 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$) (voir le tableau 3.14). Cette valeur a été obtenue en suspendant toutes les phases sauf $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-HT}$ afin que ce composé devient méta-stable à $T = 298,15 \text{ K}$.

Comme, les paramètres thermodynamiques optimisés sont très proches pour les deux états polymorphes $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-LT}$ et $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-HT}$, il est nécessaire d'utiliser tous les chiffres pour calculer la température allotropique ($T = 915^\circ\text{C}$). On notera que l'enthalpie de formation calculée du composé Fe_2Lu ($-3228 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$) est très acceptable compte tenu de l'incertitude d'erreur donnée par [Meschel *et al.*, 2013] pour sa valeur expérimentale ($-3600 \pm 3200 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$). Pour obtenir la valeur de l'enthalpie $\Delta H^{298,15}$ ($= {}^0H^{298,15}$) à $T = 298,15 \text{ K}$ à partir de la valeur ΔH^{1373} ($= {}^T H$), des corrections des effets de chauffage ont été faites par [Meschel *et al.*, 2013].

Les entropies de formation standards et les capacités calorifiques calculées des composés sont comparées avec les données expérimentales dans le tableau 3.14.

On constate un bon accord entre les valeurs calculées et celles obtenues à partir de la littérature. En outre, dans le tableau 3.14, les enthalpies de formation $\Delta H^{298,15}$ optimisées par [Konar, 2012] sont généralement un peu plus élevées que celles optimisées dans le présent travail. Ces dernières sont en accord avec celles déterminées expérimentalement par [Meschel *et al.*, 2013]. Par contre, les entropies de formations sont proches dans les deux optimisations.

Dans les figures 3.17a et 3.17b, les capacités calorifiques des composés $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-LT}$ et Fe_2Lu , en fonction de la température, sont indiquées avec les données récentes de Tereshina [Tereshina & Andreev, 2010] et de Germano [Germano & Butera, 1981; Germano *et al.*, 1981]. L'accord n'est pas bon aux très basses températures, cela est certainement dû à l'utilisation des fonctions GHSErFe et GHSErLu qui ne sont définies que pour des températures supérieures à $T = 298,15 \text{ K}$ [Dinsdale, 1991]. Un meilleur accord a été obtenu par Konar [Konar, 2012] à l'aide de la formule $C_p(\text{Fe}_2\text{Lu}) = 2 \times C_p(\text{Fe bcc_A2}) + C_p(\text{Lu hcp_A3}) + \text{Constante}$ ($= 9,0954 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

En ce qui concerne le système Fe–Tm, les paramètres thermodynamiques optimisés dans les deux procédures avec ou sans prise en compte du magnétisme des composés sont listés dans le tableau 3.19.

TABLEAU 3.18 – Réactions invariantes dans le système Fe–Lu. Comparaison entre les données expérimentales de [Kolesnichenko *et al.*, 1972b; Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993] et les valeurs calculées après l’optimisation en utilisant l’équation de Redlich–Kister et en tenant compte ou non du ferromagnétisme des quatre phases.

Réaction	Compositions respectives des phases (at. % Lu)			Tempé- rature, °C	Référence
Liq $\rightleftharpoons$ δ Fe	0	0		1536	[Kubuschewski, 1982]
				1538	[Massalski <i>et al.</i> , 1990; Okamoto, 1993]
	–	–		1538	Ce travail
δ Fe + Liq $\rightleftharpoons$ γ Fe	0	0	8,7	1394	[Okamoto, 1993]
				1392	[Kubuschewski, 1982]
	0	0	6,1	1394	Ce travail
Liq + γ Fe $\rightleftharpoons$ Fe ₁₇ Lu ₂ HT	13,0	0	10,5	1320	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	09,0	0	08,2	1320	Ce travail
Fe ₁₇ Lu ₂ LT $\rightleftharpoons$ Fe ₁₇ Lu ₂ HT	10,5	10,5	–	915	[Kolesnichenko <i>et al.</i> , 1972b]
	10,5	10,5		915	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ Fe ₁₇ Lu ₂ HT + Fe ₂₃ Lu ₆	17,8	10,5	20,6	1275	[Kubuschewski, 1982]
	18	10,5	20,6	1269	[Okamoto, 1993]
	15,8	10,5	20,6	1276	Ce travail
Liq + Fe ₃ Lu $\rightleftharpoons$ Fe ₂₃ Lu ₆	20,0	25,0	20,6	1290	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	18,3	25,0	20,6	1287	Ce travail
Liq + Fe ₃ Lu $\rightleftharpoons$ Fe ₂ Lu	22,9	25,0	33,3	1310	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	18,3	25,0	33,3	1308	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ Fe ₂ Lu	33,3	33,3	–	1345	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	33,3	33,3	–	1345	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ Fe ₂ Lu + (Lu)	75,0	33,3	100	970	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	74,1	33,3	100	964	Ce travail
α Lu $\rightleftharpoons$ β Lu	100	100	–	1600	[Kubuschewski, 1982]
	100	100		1600	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ (Lu)	100	100	–	1650	[Okamoto, 1993]
	100	100	–	1662	[Kubuschewski, 1982]
	100	100		1663	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ Fe ₂ Lu + α Lu	75	33,3	100	970	[Domagala <i>et al.</i> , 1961]

74,1 33,3 100 964 [Kubuschewski, 1982]
 – – – – [Zhang *et al.*, 1992]

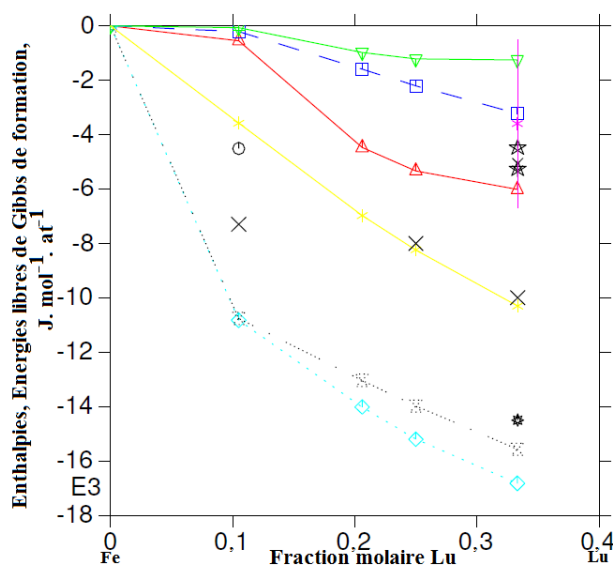


FIGURE 3.16 – Énergies libres de Gibbs standards et enthalpies de formation calculées des quatre composés Fe_pLu_q sans tenir compte de leur ferromagnétisme : ${}^0G^{298,15}$ (×), ${}^0H^{298,15}$ (ligne discontinue avec □, et | est la barre d'incertitude d'erreur du composé Fe_2Lu [Meschel *et al.*, 2013]), ou en tenant compte de leur ferromagnétisme : ${}^0G_M^{298,15}$ (ligne en pointillée avec ◇), ${}^0H_M^{298,15}$ (ligne continue avec △), (ligne continue avec ×) [Dębski *et al.*, 2014], ${}^0G_{mag}^{298,15}$ (ligne continue avec ▽). Autres données × de [De Boer *et al.*, 1988], * (ab-initio) de [Meschel *et al.*, 2013], ○ de [Latini *et al.*, 2013], ★ de [Gozzi & Iervolino, 2005].

comme le montre la figure 3.18a, et le zoom de la figure 3.18b (dans le coté riche en Fe et pour des températures supérieures aux températures de Curie des composés), un bon accord avec les données expérimentales des figures 3.13a et 3.13b a été obtenu pour le diagramme calculé (optimisé en tenant en compte le magnétisme des quatre composés). Une réaction catectique, deux réactions eutectiques et trois réactions péritectiques ont été calculées, ainsi que la fusion congruente de Fe_2Tm . On notera que la composition de la phase liquide dans les réactions péritectiques et eutectiques est très proche de celle de la phase impliquée.

En outre, comme dans le cas du système Fe–Lu, lorsque le magnétisme des phases est pris en compte, il n'a pas été possible d'obtenir une meilleure évaluation afin que le composé $\text{Fe}_{17}\text{Tm}_2$ soit stable à partir de $T = 154\text{ °C}$ jusqu'à $T = 0\text{ °C}$ (voir la figure 3.19), contrairement à ce qui est observé lorsque leur magnétisme n'a pas été pris en compte.

TABEAU 3.19 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système Fe–Tm ($\text{J. mol}^{-1}.\text{at}^{-1}$. et $\text{J. mol}^{-1}.\text{at}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques, Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948]
Liquide	$(\text{Fe,Tm})_1$	${}^0L_{\text{Fe,Tm}}^{\text{Li}q} = -7736,3248 - 2,0847961 \times T$ ${}^1L_{\text{Fe,Tm}}^{\text{Li}q} = -11404,0360 + 11,002905 \times T$

		${}^2L_{Fe,Tm}^{Liq} = -36883,166 + 17,549111 \times T$
fcc_A1	$(Fe,Tm)_1Va_1^*$	Pas de terme d'excès ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{fcc_A1} = -201, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{fcc_A1} = -2,1$
hcp_A3	$(Fe,Tm)_1Va_{0,5}^*$	${}^0I_{Fe,Tm:Va}^{hcp_A3} = 38000$
bcc_A2	$(Fe,Tm)_1Va_3^*$	Pas de terme d'excès ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{bcc_A2} = 1043, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{bcc_A2} = 2,22$
Fe ₁₇ Tm ₂	Fe _{0,895} : Tm _{0,105}	Sans tenir compte du magnétisme des composés : $G_{Fe:Tm}^{Fe_{17}Tm_2} - 0,895 \times {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,105 \times {}^{298,15}H_{Tm}^{hcp_A3} =$ $0,895 \times GHSERFe + 0,105 \times GHSERTm$ $-8302 + 2.89 \times T$ En tenant compte du magnétisme des phases : $0,895 \times GHSERFe + 0,105 \times GHSERTm$ $-7690 + 2,51 \times T$ ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{Fe_{17}Tm_2} = 280, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_{17}Tm_2} = 1,07$
Fe ₂₃ Tm ₆	Fe _{0,794} : Tm _{0,206}	Sans tenir compte du magnétisme des composés : $G_{Fe:Tm}^{Fe_{23}Tm_6} - 0,794 \times {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,206 \times {}^{298,15}H_{Tm}^{hcp_A3} =$ $0,794 \times GHSERFe + 0,206 \times GHSERTm$ $-8780 + 1,595 \times T$ En tenant compte du magnétisme des phases : $0,794 \times GHSERFe + 0,206 \times GHSERTm$ $-8632 + 1,51 \times T$ ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{Fe_{23}Tm_6} = 475, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_{23}Tm_6} = 0,62$
Fe ₃ Tm	Fe _{0,750} : Tm _{0,250}	Sans tenir compte du magnétisme des composés : $G_{Fe:Tm}^{Fe_3Tm} - 0,750 \times {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,250 \times {}^{298,15}H_{Tm}^{hcp_A3} =$ $0,794 \times GHSERFe + 0,206 \times GHSERTm$ $-9010,56 + 1,12 \times T$ En tenant compte du magnétisme des phases : $0,794 \times GHSERFe + 0,206 \times GHSERTm$ $-9010,56 + 1,12 \times T$ ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{Fe_3Tm} = 537, {}^{298,15}\beta_{mag,Fe:Va}^{Fe_3Tm} = 0,4$
Fe ₂ Tm	Fe _{0,667} : Tm _{0,333}	Sans tenir compte du magnétisme des composés : $G_{Fe:Tm}^{Fe_2Tm} - 0,667 \times {}^{298,15}H_{Fe}^{bcc_A2} - 0,333 \times {}^{298,15}H_{Tm}^{hcp_A3} =$ $0,667 \times GHSERFe + 0,333 \times GHSERTm$

$$-8563,36 - 0,129 \times T$$

En tenant compte du magnétisme des phases :

$$0,667 \times \text{GHSERFe} + 0,333 \times \text{GHSERTm}$$

$$-8563,36 - 0,129 \times T$$

$${}^{298,15}\text{T}_{c,\text{Fe:Va}}^{\text{Fe}_2\text{Tm}} = 599, {}^{298,15}\beta_{mag,\text{Fe:Va}}^{\text{Fe}_2\text{Tm}} = 0,87$$

(Va)* : Lacune.

En raison des compositions des phases impliquées et celui de la phase liquide très proches, Il est nécessaire de garder tous les chiffres des paramètres thermodynamiques des phases pour calculer le bon type des réactions invariantes (péritectique, ...). La comparaison des réactions invariantes calculées dans le présent travail avec les données expérimentales est présentée dans le tableau 3.20. Un accord satisfaisant est noté.

Les résultats que nous avons obtenus sont en complète contradiction avec ceux obtenus par Konar [Konar, 2012]. En effet, dans son optimisation précédente, Konar [Konar, 2012] affirme que le système Fe–Tm, présente comme dans le cas du système Fe–Lu, une fusion congruente (Fe_2Tm), trois réactions péritectiques (à $T = 1180^\circ\text{C}$, 1170°C et 1200°C) et deux réactions eutectiques à $T = 1037^\circ\text{C}$ et 27 at. % Fe et à $T = 1255^\circ\text{C}$ et 82 at. % Fe. Malheureusement, le diagramme de phases dessiné avec ses paramètres optimisés ne présente pas une telle situation. $\text{Fe}_{17}\text{Tm}_2$ est formé par une réaction eutectique selon la réaction : $\text{Liq} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Tm}_2$ (et cette dernière phase montre une fusion congruente) au lieu d'une formation péritectique : $\gamma\text{Fe} + \text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Tm}_2$.

TABLEAU 3.20 – Réactions invariantes dans le système Fe–Tm. Comparaison entre les données expérimentales de [Kolesnichenko *et al.*, 1972b; Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993] et les valeurs calculées après l'optimisation en utilisant l'équation de Redlich–Kister et en tenant compte ou non du ferromagnétisme des quatre phases.

Réaction	Compositions respectives des phases (at. % Lu)			Température, °C	Références
$\text{Liq} \rightleftharpoons \delta\text{Fe}$	0	0	–	1536	[Kubuschewski, 1982]
	–	–	–	1538	[Okamoto, 1993]
	0	0	–	1538	Ce travail
$\text{Liq} + \delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe}$	0	0	9,4	1394	[Okamoto, 1993]
	–	–	–	1392	[Kubuschewski, 1982]
	0	0	6,7	1394	Ce travail
$\text{Liq} + \gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Tm}_2$	12,5	0	10,5	1300	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	11,0	0	08,20	1292	Ce travail
	–	–	–	1294*	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Tm}_2 + \text{Fe}_{23}\text{Tm}_6$	16	10,5	20,6	1255	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]

	17,6	10,5	20,6	1260	Ce travail
	17,6	10,5	20,6	1261*	Ce travail
$\text{Liq} + \text{Fe}_3\text{Tm} \rightleftharpoons \text{Fe}_{23}\text{Tm}_6$	18,7	25,0	20,6	1270	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	19,5	25,0	20,6	1264	Ce travail
	19,9	25,0	20,6	1266	Ce travail
$\text{Liq} + \text{Fe}_2\text{Tm} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Tm}$	20,0	25,0	33,3	1280	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	24,2	25,0	33,3	1276	Ce travail
	24,3	25,0	33,3	1276*	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Tm}$	33,3	33,3	–	1300	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	33,3	33,3	–	1303	Ce travail
	33,3	33,3	–	1302*	Ce travail
$\text{Fe}_{17}\text{Tm}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{Fe} + \text{Fe}_{23}\text{Tm}_6$	–	–	–	–	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	10,5	00,0	20,6	154,7	Ce travail
$\alpha\text{Tm} \rightleftharpoons \beta\text{Tm}$	100	100	–	1510	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	100	100	–	1520	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \beta\text{Tm}$	100	100	–	1545	[Okamoto, 1993]
	100	100	–	1547	[Kubuschewski, 1982]
	100	100	–	1545	Ce travail
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Tm} + \alpha\text{Tm}$	73,0	33,3	100	937	[Kubuschewski, 1982; Okamoto, 1993]
	75,3	33,3	100	909	Ce travail
	75,3	33,3	100	908*	Ce travail

* en prenant en compte le magnétisme des phases.

D'après Konar [Konar, 2012], la phase $\text{Fe}_{23}\text{Tm}_6$ montre une fusion congruente et n'est pas formée par une réaction péritectique expérimentale selon la réaction : $\text{Liq} + \text{Fe}_3\text{Tm} \rightleftharpoons \text{Fe}_{23}\text{Tm}_6$. La décomposition du composé Fe_3Tm n'est pas plus claire. Ce composé semble être formé par une réaction eutectique : $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Tm} + \text{Fe}_2\text{Tm}$ au lieu d'une réaction péritectique : $\text{Liq} + \text{Fe}_2\text{Tm} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Tm}$. La première réaction eutectique n'existe pas sur les diagrammes de phases expérimentaux. Les énergies libres de Gibbs standards, enthalpies, entropies de formation, et les chaleurs spécifiques calculées des quatre phases sont comparées dans le tableau 3.18 et la figure 3.20 avec les données expérimentales. Les enthalpies calculées des quatre phases sont plus négatives lorsqu'on prend en compte le magnétisme. Cependant, elles sont moins négatives que celles prédites à partir de [Dębski et al., 2014]. Pour Fe_2Tm , l'enthalpie de formation calculée ($-2460 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$) est en très bon accord, en tenant compte l'incertitude d'erreur ($-2200 \pm 2800 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$) avec celle mesurée par [Meschel et al., 2013] à $T = 1373 \pm 2 \text{ K}$. Comme dans le cas du composé Fe_2Lu , cette mesure a été effectuée lorsque la phase se trouve dans son état paramagnétique. En corrigeant des effets d'échauffement, [Meschel et al., 2013] a obtenu l'enthalpie standard à $T = 298,15 \text{ K}$.

La capacité calorifique C_p du composé Fe_2Tm est comparée avec les données expérimentales

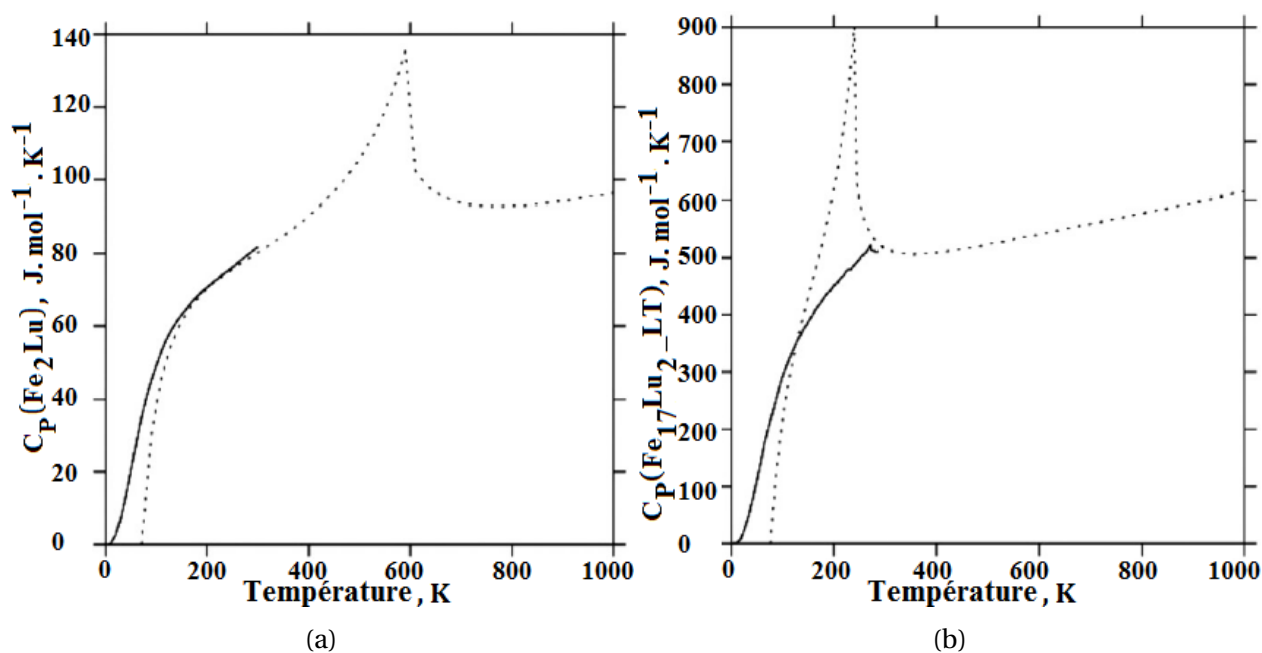


FIGURE 3.17 – Capacités calorifiques C_p calculées des deux composés Fe_2Lu (a) et $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-LT}$ (b) (ligne en pointillés) avec les données expérimentales de [Germano & Butera, 1981; Tereshina & Andreev, 2010] (ligne en gras).

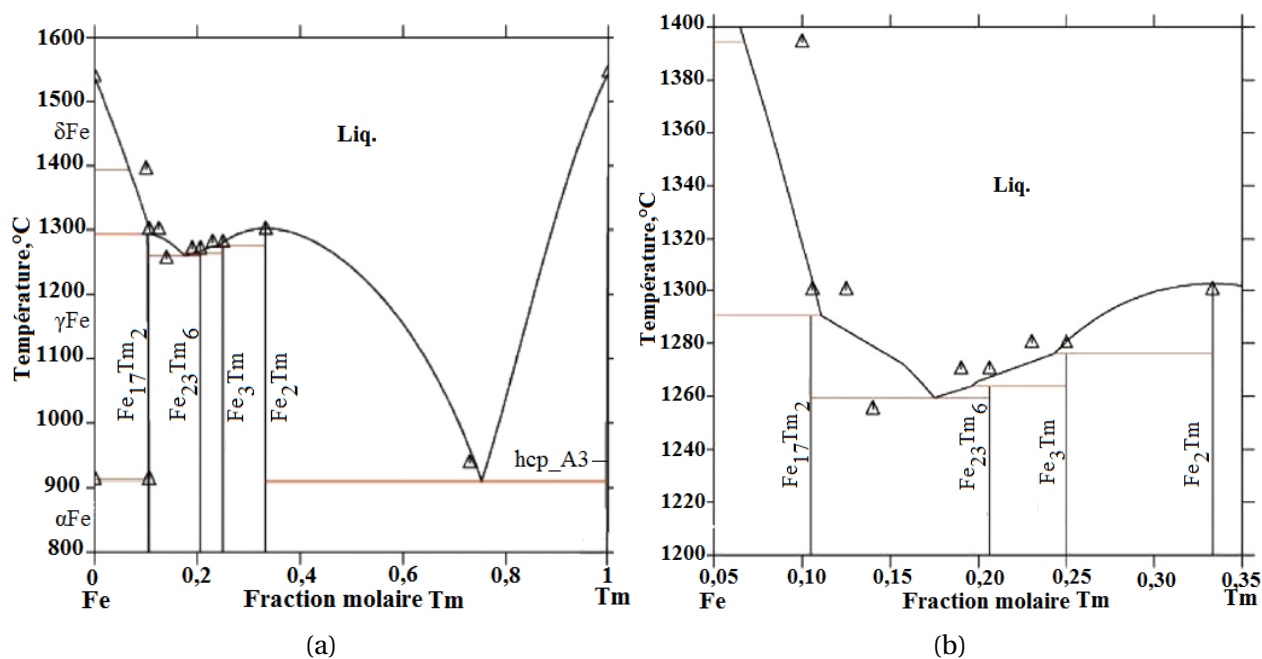


FIGURE 3.18 – Diagramme de phases Fe–Tm calculé, comparé avec les données Δ de Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] et d’Okamoto [Okamoto, 1993] (a). Partie agrandie du diagramme de phases Fe–Tm calculé dans le coin riche en Fe, montrant les équilibres invariants (b).

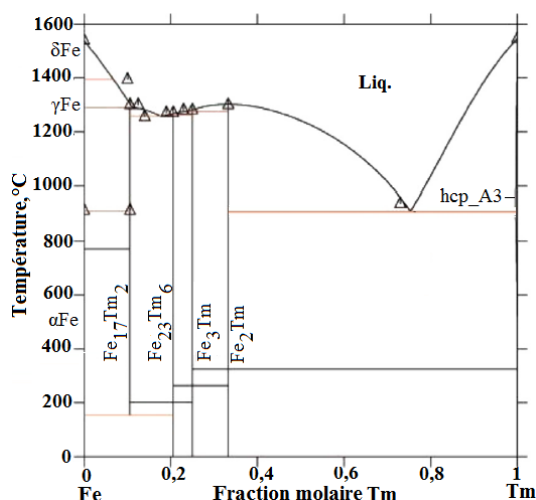


FIGURE 3.19 – Diagramme de phases Fe–Tm calculé montrant l'instabilité du composé Fe₁₇Tm₂ à basse température comparé aux données expérimentales Δ de Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] et d'Okamoto [Okamoto, 1993].

tales de Germano et Butera [Germano & Butera, 1981] dans la figure 3.21. Un meilleur accord a été trouvé par [Konar, 2012], mais toujours en utilisant la formule : $C_p(\text{Fe}_2\text{Tm}) = 2 \times C_p(\text{Fe bcc_A2}) + C_p(\text{Tm hcp_A3}) + \text{Constante} (= 5,26 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$.

Les enthalpies, les entropies de formation et les capacités calorifiques magnétiques calculées, ${}^0H_{\text{mag}}^{298,15}$, ${}^0S_{\text{mag}}^{298,15}$ et ${}^0C_{p\text{mag}}^{298,15}$, en comparaison avec celles calculées à partir du formalisme de Dinsdale [Dinsdale, 1991] ont été présentées dans le tableau 3.22. La différence entre l'énergie libre de Gibbs des quatre phases en tenant compte ou non de leur magnétisme est représentée dans le tableau 3.21. est comparée avec la valeur calculée à partir du formalisme de Dinsdale [Dinsdale, 1991]. Un très bon accord est observé pour $T = 298,15 \text{ K}$. Afin de comparer l'énergie libre de Gibbs magnétique calculée du composé Fe₁₇RE₂ avec la valeur calculée à partir des équations de Dinsdale [Dinsdale, 1991], à $T = 298,15 \text{ K}$, où la phase Fe₁₇RE₂ n'est pas stable, il était nécessaire de suspendre toutes les autres phases pour considérer la méta-stabilité de Fe₁₇RE₂ à $T = 298,15 \text{ K}$. Les enthalpies et entropies de formation des quatre composés optimisés par Konar [Konar, 2012] sont comparées dans le tableau 3.15 avec celles optimisés dans le présent travail.

Notons que, les mêmes remarques mentionnées pour le système Fe–Lu sont valables pour le système Fe–Tm.

3.3.5 Comparaison des résultats calculés des systèmes Fe–RE (RE = Lu, Tm)

✎ Pour les deux systèmes, sur les figures 3.14a et 3.18a, on notera que les diagrammes de phases sont très semblables : même nombre des composés (qui ont des structures cristallines identiques et températures de Curie très proches), même type de réactions invariantes qui se produisent à des températures très similaires, et avec une composition similaire des phases impliquées dans les réactions invariantes. La faible différence entre les deux systèmes est l'absence du domaine d'homogénéité expérimentale du composé Fe₁₇Tm₂ par rapport à celui déterminé (de 0,85 à 0,95 at. Fe) du composé Fe₁₇Lu₂. Dans le présent travail, la transformation allotropique $\alpha\text{RE} \rightleftharpoons \beta\text{RE}$ n'a pas été prise en compte en raison de manque des données expérimentales.

✎ Les enthalpies et entropies de formation des composés obtenues sont en bon accord avec les données expérimentales. Nous avons utilisé le formalisme disponible dans le logiciel Thermo–Calc [Sundman *et al.*, 1985] qui prend en compte le magnétisme des phases, en particulier d'avoir un ordre de grandeur des divers paramètres thermodynamiques magnétiques. Un tel modèle spécifique formulé dans [Dinsdale, 1991; Konar, 2012] donne

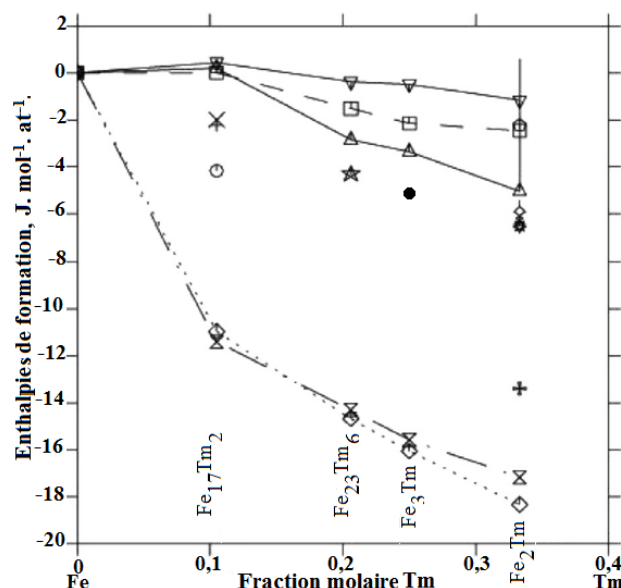


FIGURE 3.20 – Énergies libre de Gibbs standards et enthalpies de formation calculées des quatre composés Fe_pTm_q sans tenir compte de leur ferromagnétisme : ${}^0G^{298,15}$ ($\boxtimes$), ${}^0H^{298,15}$ (ligne discontinue avec $\square$, et $|$ est la barre d'incertitude d'erreur du composé Fe_2Tm [Meschel *et al.*, 2013]), ou en tenant compte de leur ferromagnétisme : ${}^0G_M^{298,15}$ (ligne en pointillés avec $\diamond$), ${}^0H_M^{298,15}$ ($\triangle$ ligne continue), ${}^0G_{mag}^{298,15}$ (∇ ligne continue), $\dagger$ de [Meschel *et al.*, 2013], $\star$ de [Dębski *et al.*, 2014], $\times$ de [Dębski *et al.*, 2014; Miedema *et al.*, 1989], $\odot$ de [Gozzi & Iervolino, 2005], $\bullet$ de [De Boer *et al.*, 1988], $+$ de [Dębski *et al.*, 2014], $\ast$ de [Germano & Butera, 1981], $\wedge$ de [Germano *et al.*, 1981], γ de [Dariel *et al.*, 1974], $\square$ de [Meschel *et al.*, 2013].

des résultats précis. Le but de cette estimation était tout à fait distinct d'un travail très important à partir des calculs d'*ab-initio* (first-principles calculations).

👉 Nous avons constaté que ${}^0G_{mag}^{298,15} (= {}^0G_M^{298,15} - {}^0G^{298,15})$ et ${}^0H_{mag}^{298,15} (= {}^0H_M^{298,15} - {}^0H^{298,15})$ sont négatives mais bien sûr, ont des valeurs très faibles par rapport aux énergies libres de Gibbs standard et les enthalpies de formation des composés. Les deux deviennent en général plus négatives lorsque l'addition des éléments REs augmente dans la phase. En outre, les valeurs ${}^0G_{mag}^{298,15}$ et ${}^0H_{mag}^{298,15}$ sont moins négatives quand Tm est allié avec Fe à la place du Lu dans les quatre composés.

TABLEAU 3.21 – Comparaison de l'énergie libre de Gibbs ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$) magnétique calculée des composés Fe_pRE_q avec la valeur calculée à partir des équations de [Dinsdale, 1991]. Évolution des enthalpies ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$), entropies ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et capacités calorifiques ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) magnétiques avec des températures $<$ ou $>$ à la température de Curie T_C .

Composés intermétalliques	Domaine des températures d'instabilité du composé lorsque le ferromagnétisme est pris en compte, $\tau = T / T_C$	${}^0G_M^{298,15}$, ${}^0G_M^T$, ${}^0H_M^T$, ${}^0S_M^T$ et ${}^0C_{pM}^T$	${}^0G^T$, ${}^0H^T$, ${}^0S^T$ et ${}^0C_p^T$	$\Delta {}^0G_{mag}^{298,15} = {}^0G_M^{298,15} - {}^0G^{298,15}$ et $\Delta {}^0G_{mag}^T$	${}^D\Delta G_{mag}^{298,15}$ et ${}^D\Delta G_{mag}^T$
$\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-HT}$	> 1	-10722,67	-10722,67	0,00	0,00
$\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2\text{-LT}$	de 88 à 0 °C	-10827,82	-10763,18	-64,64	-64,65

	> 1	–	–	–	–
Fe ₂₃ Lu ₆	< 1	–14020,52	–13040,37	–980,15	–979,61
Fe ₃ Lu	< 1	–15202,86	–13980,72	–1222,14	–1203,96
Fe ₂ Lu	< 1	–16824,77	–15572,56	–1252,21	–1247,53
Fe ₁₇ Tm ₂	< 1	–9973,83	–10372,98	+339,15	–90,20
T = 270 K <		–772,25	–800,59	–	–
T _C = 280 K	–	+34,00	+35,43	–	–
	–	+39,98	+24,11	–	–
Fe ₁₇ Tm ₂	~ 1	–10337,08	–10768,31	+431,23	–76,45
T = 281 K >		–322,21	–533,97	–	–
T _C = 280 K	–	+35,63	+36,42	–	–
	–	+32,08	+24,37	–	–
Fe ₁₇ Tm ₂	> 1	–10964,10	–11405,50	+441,40	–57,27
T = 298,15 K	–	+200,57	–113,24	–	–
	–	+37,44	+37,87	–	–
	–	+29,36	+24,70	–	–
Fe ₁₇ Tm ₂	> 1	–16518,47	–16954,58	+551,75	–10,36
T = 428 K >	de 154,7 à 0 °C	+3776,75	+3225,00	–	–
T _C = 427 K	–	+47,40	+47,14	–	–
	–	+27,19	+26,56	–	–
Fe ₂₃ Tm ₆	> 1	–14684,89	–14312,44	–372,45	–494,75
Fe ₃ Tm	> 1	–16057,91	–15574,57	–483,34	–483,07
Fe ₂ Tm	> 1	–18342,98	–17178,54	–1164,44	–1163,13
Fe ₂ Tm	~ 1	–35310,93	–35173,76	–137,17	–6,31
T = 600 K >		+4901,20	+5646,17	–	–
T _C = 599 K	–	+67,02	+68,03	–	–
	–	+34,89	+28,18	–	–

👉 Les valeurs très faibles de $\Delta S_{f,298,15}^M$ en comparaison avec celles de $\Delta S_{f,298,15}$ peuvent être liées à l'ordre des moments magnétiques des atomes du Fer dans l'état ferromagnétique par rapport au désordre dans l'état paramagnétique. L'augmentation légère des $\Delta S_{f,298,15}^M$ lorsque RE augmente peut être liée à la diminution de la valeur du moment magnétique des phases (voir le tableau 3.16). Lorsque le magnétisme n'est pas pris en compte, les capacités calorifiques C_p des quatre composés sont approximativement les mêmes. Elles sont plus élevées lorsque le magnétisme est pris en compte et diminue légèrement lorsque la teneur en RE du composé augmente.

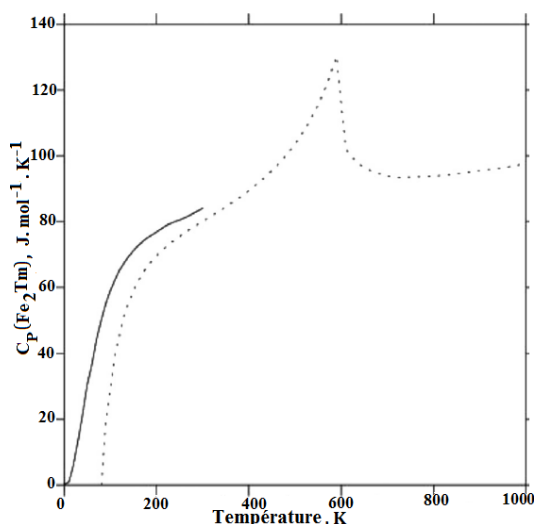


FIGURE 3.21 – Capacité calorifique calculée de Fe_2Tm (ligne en pointillés) comparée avec les données expérimentales de Germano et Butera [Germano & Butera, 1981] (ligne continue en gras).

Le tableau 3.21, donne une comparaison des énergies libres de Gibbs magnétiques calculées des composés Fe_pRE_q avec celles calculées à partir les équations de Dinsdale [Dinsdale, 1991]. Il montre aussi l'évolution des enthalpies, entropies et capacités calorifiques magnétiques en fonction des températures T inférieures ou supérieures à T_C .

3.3.6 Conclusion

Les diagrammes de phase des deux systèmes binaires Fe–RE (RE = Lu et Tm) qui ont fait partie aux RE lourds ont été évalués thermodynamiquement en se basant sur des données expérimentales, y compris les équilibres entre phases et les données thermodynamiques. Un ensemble cohérent de paramètres thermodynamiques pour les différentes phases des deux systèmes a été optimisé. Un bon accord entre les différentes valeurs thermodynamiques calculées et les données expérimentales a été obtenu. Une telle réévaluation était nécessaire pour mieux rendre compte les réactions invariantes expérimentales avec celles publiées antérieurement par Konar [Konar, 2012]. Pour améliorer les évaluations actuelles de ces deux systèmes, de nouvelles données expérimentales sur les diagrammes des phases et des mesures expérimentales des enthalpies de mélange partielles, intégrales de la phase liquide, ainsi que l'enthalpie à dilution infinie sont nécessaires.

TABEAU 3.22 – Comparaison entre les enthalpies ${}^0H_{mag}^{298,15}$, entropies ${}^0S_{mag}^{298,15}$ et capacités calorifiques ${}^0C_{p,mag}^{298,15}$ magnétiques des composés intermétalliques Fe_pRE_q (RE = Lu, Tm) et celles calculées à partir de la formule de Dinsdale [Dinsdale, 1991].

Composés inter-métalliques	Températures du domaine de stabilité ou méta-stabilité quand le ferro-magnétisme est prise en compte	${}^0H_{mag}^{298,15}$, J. mol ⁻¹ . at ⁻¹	${}^0S_{mag}^{298,15}$, J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	${}^0C_{p,mag}^{298,15}$, J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	Références
Fe ₁₇ Lu ₂ HT	Stable de 1320 à 915 °C	0,00	0,00	0,00	Ce travail
paramagnétique		0,00	0,00	0,00	[Dinsdale, 1991]
Fe ₁₇ Lu ₂ LT	Stable de 915 à 88 °C,	-331,45	-0,89	4,88	Ce travail
	Méta-stable de 88 à 0 °C	-329,2	-0,868	4,34	[Dinsdale, 1991]
Fe ₂₃ Lu ₆	–	-2879,84	-6,37	3,89	Ce travail
	–	-2875,18	-6,37	3,88	[Dinsdale, 1991]
Fe ₃ Lu	–	-3130,80	-6,40	2,76	Ce travail
	–	-3304,79	-6,34	2,77	[Dinsdale, 1991]
Fe ₂ Lu	–	-2792,79	-5,17	1,49	Ce travail
	–	-2633,81	-5,15	1,488	[Dinsdale, 1991]
Fe ₁₇ Tm ₂	Stable de 1294 à 154 °C,	-313,81	-0,43	4,66	Ce travail
	Méta-stable de 154 à 0 °C	-332,41	-0,89	4,88	[Dinsdale, 1991]
Fe ₂₃ Tm ₆	–	-1335,09	-3,23	2,12	Ce travail
	–	-1478,44	-3,31	2,07	[Dinsdale, 1991]
Fe ₃ Tm	–	-1217,47	-2,46	1,02	Ce travail
	–	-1229,52	-2,46	0,97	[Dinsdale, 1991]
Fe ₂ Lu	–	-2581,65	-4,75	1,35	Ce travail
	–	-2586,80	-4,74	1,36	[Dinsdale, 1991]

Chapitre 4

Étude critique et modélisation thermodynamique des systèmes binaires Ni–Sc, Ni–Ho, Ni–Yb et Ni–Eu

Sommaire

4.1	Système Ni–Sc	90
4.1.1	Introduction	90
4.1.2	Revue de données de la littérature	91
4.1.3	Procédures d'optimisation	95
4.1.4	Résultats et discussion	97
4.1.5	Conclusion	104
4.2	Système Ni–Ho	105
4.2.1	Introduction	105
4.2.2	Données expérimentales à partir de la littérature	105
4.2.3	Données thermodynamiques	107
4.2.4	Résultats et discussion	107
4.2.5	Conclusion	116
4.3	Systèmes Ni–Yb et Ni–Eu	119
4.3.1	Introduction	119
4.3.2	Évaluation des données expérimentales	119
4.3.3	Résultats et discussion	128
4.3.4	Conclusion	141

4.1 Système Ni–Sc

4.1.1 Introduction

Pendant les dernières décennies, l'étude des alliages à base de Ni a suscité beaucoup d'attention. Les composés intermétalliques contenant le nickel (Ni) et les REs peuvent être d'un intérêt particulier en raison de large éventail d'applications comme amorphes, quasi-cristaux

et/ou composites. Les alliages amorphes $(\text{Al}_{0,84}\text{V}_{0,09}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{0,02})_{95}\text{Sc}_5$ sont les plus prometteurs, ils exhibent une grande résistance à la traction (1500 MPa) qui surpasse celle des autres alliages cristallins ou amorphes basés sur l'Al rapportés jusqu'à présent, en plus d'un module d'Young plus élevé (78 GPa), une bonne ductilité et de multiples bandes de cisaillement [Inoue *et al.*, 2004]. Les alliages quasi-cristaux quaternaires Ti–V–Ni–Sc sont très prometteurs pour les applications de stockage d'hydrogène dans les batteries à l'Hydruure de Métal Nickel (NiMH) en raison de leur bonne performance électrochimique [Hu *et al.*, 2013; Young & Nei, 2013]. Le matériau composite composé du quasi-cristal Ti–V–Ni et de Ni–RE (alliages pour stockage d'hydrogène), utilisé comme une électrode composite, détient une capacité de décharge à haut débit [Liu *et al.*, 2011]. Les alliages RE-substitué $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$ ont une grande capacité de stockage d'hydrogène gazeux et des propriétés électrochimiques parfaites comme des matériaux absorbants l'hydrogène [Nei *et al.*, 2012a,b]. Les alliages ferrités Ni–Co dopés par Sc sont attribués à des cristallites de petites tailles et de grandes surfaces spécifiques et peuvent améliorer l'activité catalytique pour la combustion du propane et d'acétone aux températures modérées [Rezlescu *et al.*, 2014].

Les gisements de minerai de nickel sont proposés en tant que ressources de scandium les plus prometteuses pour la production de scandium [Wang *et al.*, 2011]. Par conséquent, les équilibres de phases et les caractéristiques thermodynamiques des systèmes Ni–RE sont très utiles surtout pour la mise au point des alliages à base de Ni.

Aucune modélisation thermodynamique n'était disponible dans la littérature au début de cette étude en 2013. Le but de ce travail est de compiler toutes les informations expérimentales disponibles, pour confirmer sa cohérence et de créer un ensemble de données optimisées en utilisant une approche informatique et des contraintes thermodynamiques.

4.1.2 Revue de données de la littérature

Les premiers travaux sur le système Nickel–Scandium ont été effectués par Markiv *et al.* [Markiv *et al.*, 1978] qui ont publié sa diagramme de phases dans le domaine 0 – 80 at. % Sc (voir la figure 4.1a). Ces auteurs ont confirmé par l'ATD et XRD, l'existence de cinq composés intermétalliques binaires Ni_5Sc , Ni_7Sc_2 , Ni_2Sc , NiSc et NiSc_2 , qui ont été précédemment synthétisés et structurellement déterminés, (voir le tableau 4.1). Il y a un désaccord entre les données de Goebel et Rosen [Goebel & Rosen, 1968] et Markiv *et al.* [Markiv *et al.*, 1978] concernant la gamme d'homogénéité de la phase Ni_2Sc . Goebel et Rosen [Goebel & Rosen, 1968] ont rapporté qu'elle s'étend de 27,2 à 33,4 at. % Sc à 1000 °C, tandis que Markiv *et al.* [Markiv *et al.*, 1978] fixent les limites inférieures et supérieures à 30 et 36 at. % Sc ($a = 6,866 - 6,938 \text{ \AA}$), respectivement.

Maslenkov et Braslavskaya [Maslenkov & Braslavskaya, 1984] ont ré-évalué une partie du diagramme de phases du système Nickel–Scandium dans la plage 0 – 36 at. % Sc en utilisant une combinaison d'ATD, MET, EPMA et XRD. Ses données sont en excellent accord avec les données de Markiv *et al.* [Markiv *et al.*, 1978]. Les températures des transitions de phases diffèrent d'environ 5 à 10 °C dans la gamme des températures supérieures à 1000 °C, ce qui est dans les limites d'incertitude expérimentale. Le composé Ni_2Sc forme une solution solide homogène dans l'intervalle de 31 à 35 at. % Sc comme rapporté par Maslenkov et Braslavskaya [Maslenkov & Braslavskaya, 1984].

L'espacement a des plans réticulaires affiche un écart positif par rapport à la loi de Vegard et varié de 6,871 à 6,920 Å comme le montre l'évolution du paramètre a en fonction de la concentration croissante en Sc. Enfin, les mêmes auteurs, Braslavskaya et Maslenkov [Braslavskaya & Maslenkov, 1987], ont établi la présence d'un polymorphisme du composé Ni_5Sc et ré-évalué la structure cristalline des phases Ni_5Sc et Ni_7Sc_2 (voir le tableau 4.1).

TABLEAU 4.1 – Structures cristallines des phases présentes dans le système Ni–Sc.

Phase	Compos- ition at. % Sc	Symbole utilisé dans Thermo-Calc	Symbole Pearson	Groupe d'espace	Structure	Format du modèle en sous-réseaux	Modèle utilisé	Références
(Ni)	0,00	fcc_A1	cF4	$Fm\bar{3}m$	Cu	(Ni,Sc) ₁ : (Va) ₁ *	SM	[Cao <i>et al.</i> , 2014; Markiv <i>et al.</i> , 1978] [Maslenkov & Braslavskaya, 1984]
Ni ₅ Sc	16,70	Ni ₅ Sc	hP6	$P6/mmm$	Cu ₅ Ca	(Ni) ₅ : (Sc) ₁	TSM	[Cao <i>et al.</i> , 2014; Goebel & Rosen, 1968] [Braslavskaya & Maslenkov, 1987] [Semenova & Rusetzkaya, 1997]
Ni ₇ Sc ₂	22,20	Ni ₇ Sc ₂	hP36	$P6_3/mmc$	Ni ₇ Ce ₂	(Ni) ₇ : (Sc) ₂	TSM	[Cao <i>et al.</i> , 2014; Goebel & Rosen, 1968] [Semenova & Rusetzkaya, 1997]
Ni ₂ Sc	28 – 36	Ni ₂ Sc	cF24	$Fd\bar{3}m$	Cu ₂ Mg	(Ni,Sc) ₂ : (Ni,Sc) ₁	TSMS	[Aldred, 1962; Semenova & Rusetzkaya, 1997] [Maslenkov & Braslavskaya, 1984] [Cao <i>et al.</i> , 2014]
NiSc	53,00	NiSc	cP2	$Pm\bar{3}m$	CsCl	(Ni) ₁ : (Sc) ₁	TSM	[Dwight, 1961b; Nash & Pan, 1991] [Cao <i>et al.</i> , 2014]

NiSc ₂	72,00	NiSc ₂	<i>cF</i> 24	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	NiTi ₂	(Ni) ₁ : (Sc) ₂	TSM	[Semenova & Rusetzkaya, 1997] [Aldred, 1962]
αSc	100	hcp_A3	<i>hP</i> 2	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	Mg	(Ni,Sc) ₁ : (Va) _{0,5} [*]	SM	[Semenova & Rusetzkaya, 1997] [Cao <i>et al.</i> , 2014; Dwight, 1961b] [Xiong <i>et al.</i> , 2007]
βSc	100	bcc_A2	<i>tP</i> 4	<i>Im</i> $\bar{3}m$	W	(Ni,Sc) ₁ : (Va) ₃ [*]	SM	[Semenova & Rusetzkaya, 1997] [Semenova & Rusetzkaya, 1997]

(Va)^{*} = Lacune.

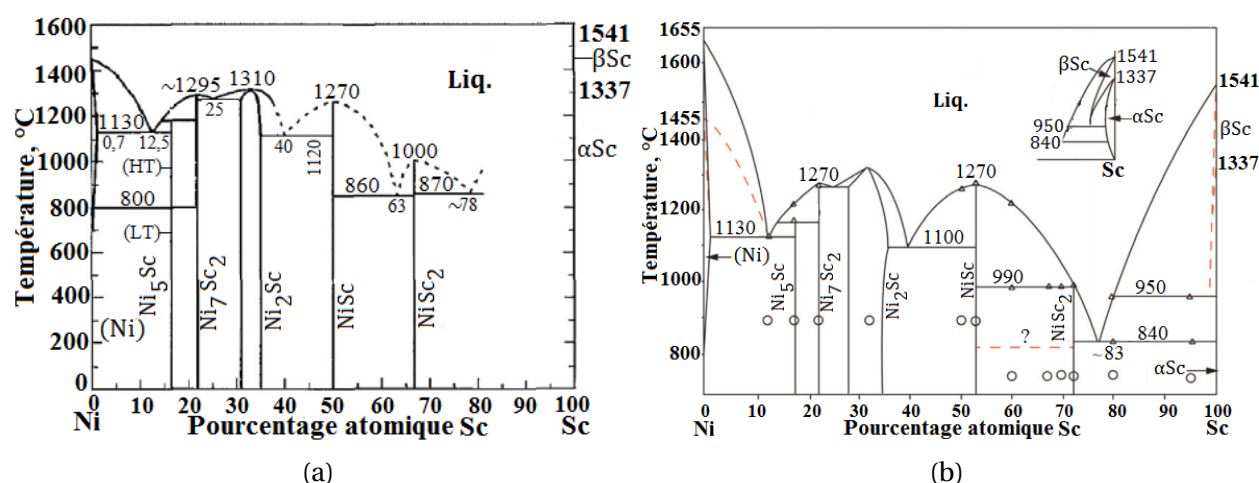


FIGURE 4.1 – Diagramme de phases expérimental du système Ni–Sc établi et révisé dans le domaine (a) 0 – 80 at. % Sc par [Markiv *et al.*, 1978; Maslenkov & Braslavskaya, 1984] et (b) 0 – 100 at. % Sc par Okamoto *et al.* [Okamoto, 2000] (lignes en tireté rouge) et Semenova *et al.* [Semenova & Rusetskaya, 1997] (ligne continue).

Les données de Braslavskaya et Maslenkov [Braslavskaya & Maslenkov, 1987] concernant les paramètres du réseau du composé Ni₅Sc_{HT} et en particulier ceux du composé Ni₇Sc₂ sont en grand désaccord avec les données de Goebel et Rosen [Goebel & Rosen, 1968] (voir le tableau 4.1). La raison est inconnue. Selon les données de [Goebel & Rosen, 1968], Ni₇Sc₂ existe dans l'intervalle 21 – 23 at. % Sc. Le diagramme de phases Ni–Sc révisé est présenté dans la figure 4.1a. Cette figure inclut les données de Markiv *et al.* [Markiv *et al.*, 1978] dans la gamme de composition > à 36 at. % Sc et les données de Maslenkov et Braslavskaya [Maslenkov & Braslavskaya, 1984], et Braslavskaya et Maslenkov [Braslavskaya & Maslenkov, 1987] dans la plage 0 – 36 at. % Sc. Les températures de transitions de phases des corps purs sont en accord avec les valeurs acceptées. A partir des résultats rapportés, Nash et Pan [Nash & Pan, 1991] ont construit et évalué un diagramme de phases publié dans la compilation de Massalski [Massalski *et al.*, 1990] des diagrammes de phases des alliages binaires. Nash et Pan [Nash & Pan, 1991] ont confirmé l'existence de cinq phases intermédiaires nommées Ni₅Sc, Ni₇Sc₂, Ni₂Sc, NiSc et NiSc₂. Quatre composés intermétalliques sont caractérisés par des régions d'homogénéité très étroites, mais les positions sur le diagramme de phases des deux composés NiSc et NiSc₂ ne correspondent pas à leurs compositions stœchiométriques exactes [Markiv *et al.*, 1978]. Par la suite, Semenova *et al.* [Semenova & Rusetskaya, 1997] ont révisé le diagramme de phases Ni–Sc déterminé par [Markiv *et al.*, 1978; Nash & Pan, 1991] en se basant sur leurs données d'ATD.

Un diagramme plus récent évalué par Okamoto *et al.* [Okamoto, 2000] est représenté sur la figure 4.1b, qui est basé sur les travaux de [Braslavskaya & Maslenkov, 1987], avec les modifications suivantes :

- Le point de fusion de Ni, montré à 1655 °C dans [Semenova & Rusetskaya, 1997], est déplacé à 1455 °C.
- La composition de (βSc) dans la réaction catactectique (βSc) ⇌ Liq + (αSc) est montrée plus proche de 100 at. % Sc que celle publiée dans [Semenova & Rusetskaya, 1997] ; à l'origine elle a été évaluée à ~ 90 at. % Sc pour la cohérence avec l'enthalpie de fusion de (βSc).
- La composition d'eutectique : Liq ⇌ NiSc₂ + (αSc) est rapportée à ~ 83 at. % Sc dans [Semenova & Rusetskaya, 1997], bien qu'elle soit représentée à une valeur < 80 at. % Sc.

- Les deux composés NiSc et NiSc₂ dans [Semenova & Rusetskaya, 1997] sont sous-stœchiométriques (~ 3–4 et ~ 6 at. % Sc, respectivement), comme le montre la figure 4.1b.
- Une réaction invariante à ~ 830 °C entre NiSc et NiSc₂ n'est pas liée à une réaction de fusion, et peut être provoquée par les impuretés de scandium [Semenova & Rusetskaya, 1997].

La limite du domaine (β Sc, bcc_A2) n'est pas sûre dans [Okamoto, 2000] et est représentée par une ligne en pointillés.

La réaction catactectique α Sc + Liq $\rightleftharpoons$ β Sc a été proposée en zoom dans le diagramme de phases expérimental de [Semenova & Rusetskaya, 1997].

La teneur basse en Sc dans la plage d'homogénéité du composé Ni₂Sc varie de 28 selon [Okamoto, 2000], 30 selon [Markiv *et al.*, 1978] à 31 at. % selon [Maslenkov & Braslavskaya, 1984; Nash & Pan, 1991] tandis que sa teneur plus élevée en Sc est pratiquement constante et égale à 35 selon [Maslenkov & Braslavskaya, 1984; Nash & Pan, 1991; Okamoto, 2000] ou 36 at. % selon [Markiv *et al.*, 1978]. La solubilité du Scandium dans Nickel a été également étudiée par [Markiv *et al.*, 1978; Maslenkov & Braslavskaya, 1984]. Deux diagrammes de phases partiels de ce système ont été proposés dans les gammes < 80 at. % Sc selon [Liu *et al.*, 2008] et < 40 at. % Sc selon [Maslenkov & Braslavskaya, 1984].

Aucune des propriétés magnétiques des composés intermétalliques du système Ni–Sc n'a été déterminée. Donc, nous n'avons utilisé dans la base de données thermodynamiques que la température de Curie et le moment magnétique du corps pur Ni.

Les structures cristallines des diverses phases du système Ni–Sc sont énumérées dans le tableau 4.1. Braslavskaya et Maslencov [Braslavskaya & Maslenkov, 1987] ont rapporté le polymorphisme de Ni₅Sc à 880 ± 20 °C. Cependant, la structure à basse température n'est pas connue.

Esin *et al.* [Esin *et al.*, 1985] ont déterminé les enthalpies de mélange intégrales de la phase liquide jusqu'à 20 at. % Sc au moyen de DSC à haute température à T = 1870 K.

Une valeur prédictive de -34 kJ. mol⁻¹. at⁻¹. % a été calculée pour x(Sc) = 0,5 par le modèle de Miedema [Miedema *et al.*, 1980]. Selon Chase [Chase, 1983], l'enthalpie de formation de la transition α Sc $\rightleftharpoons$ β Sc est égale à 4,01 kJ. mol⁻¹. at⁻¹.

Aucune enthalpie de formation partielle de la phase liquide n'a été publiée. Selhaoui et Kleppa [Selhaoui & Kleppa, 1993] ont mesuré les enthalpies de formation standard de Ni₂Sc et NiSc par le biais de DSC à haute température à T = 1473 ± 2 K. Les valeurs obtenues sont respectivement : -43,00 ± 2,30 et -44,70 ± 2,3 kJ. mol⁻¹. at⁻¹. Ces données ont été utilisées dans la présente modélisation en raison des puretés très élevées des matériaux de départ, des procédures expérimentales bien définies et de la cohérence entre les différentes méthodes expérimentales.

En outre, de Boer *et al.* [De Boer *et al.*, 1980] ont calculé l'enthalpie de formation de composés intermétalliques du système Ni–Sc à l'aide de l'électronégativité. Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.2.

En utilisant les données de chronopotentiométrie, Kononov et Polyakov [Kononov & Polyakov, 1996] ont calculé l'énergie libre de Gibbs de formation des composés intermétalliques dans le système Ni–Sc à T = 988 K. Selon lui le composé NiSc se révèle être le composé le plus stable.

4.1.3 Procédures d'optimisation

Pour le diagramme de phases expérimental, nous avons basé sur celui évalué et révisé par Okamoto [Okamoto, 2000] et déterminé expérimentalement par Semenova et Rusetskaya [Se-

TABLEAU 4.2 – Comparaison des enthalpies de formation calculées, mesurées et prédites des composés intermétalliques du système Ni–Sc.

Composés intermétalliques	Enthalpies de formation, kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹ .	Technique utilisée	Température de Curie, K	Référence
Ni ₅ Sc	-20,614	Optimisation ^A	298,15	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	-29,000	Prédiction	298,15	[Niessen <i>et al.</i> , 1988]
	-19,126	Optimisation ^{R-K}	298,15	Ce travail
	-19,600	Optimisation ^K	298,15	Ce travail
Ni ₇ Sc ₂	-27,129	Optimisation ^A	298,15	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	-33,00	Interpolation	298,15	Ce travail
	-24,45	Optimisation ^{R-K}	298,15	Ce travail
	-25,75	Optimisation ^K	298,15	Ce travail
Ni ₂ Sc	-43 ± 2,3	DSC	1473 ± 2	[Subramanian & Smith, 1984]
	-33,099	Optimisation ^A	298,15	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	-53,00	Prédiction	298,15	[Niessen <i>et al.</i> , 1988]
	-34,996	Optimisation ^{R-K}	298,15	Ce travail
	-37,038	Optimisation ^K	298,15	Ce travail
NiSc	-41,992	Optimisation ^A	298,15	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	-56,00	Prédiction	298,15	[Boom <i>et al.</i> , 1983]
	-57,00	Prédiction	298,15	[Boom <i>et al.</i> , 1983]
	-46,532	Optimisation ^{R-K}	298,15	Ce travail
	-45,809	Optimisation ^K	298,15	Ce travail
NiSc ₂	-24,976	Optimisation ^A	298,15	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	~ -20,0	ATD	–	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	-41,00	Prédiction	298,15	[Boom <i>et al.</i> , 1983]
	-27,429	Optimisation ^{R-K}	298,15	Ce travail
	-26,500	Optimisation ^K	298,15	Ce travail

R–K issue de l'équation de Redlich–Kister,
K issue de l'équation de Kaptay,
A issue du modèle d'association.

menova & Rusetskaya, 1997], sauf que la température de fusion du Nickel qui était erronée dans la version de [Semenova & Rusetskaya, 1997]. La solution solide (Sc, hcp_A3) représentée en lignes de tirets rouges n’a pas été prise en compte. Dans la procédure d’évaluation, les températures des réactions invariantes et les compositions des phases en présence ont été introduites dans des fichiers NiSc.*pop*.

En ce qui concerne les données thermodynamiques, Nous avons introduit les enthalpies de mélange intégrales de la phase liquide mesurées à $T = 1870$ K par Esin et al. [Esin *et al.*, 1985], et les deux enthalpies de formation expérimentales des deux phases Ni_2Sc et NiSc mesurées par Selhaoui et Kleppa [Selhaoui & Kleppa, 1993] à $T = 1473 \pm 2$ K par DSC. Lors de l’évaluation, les enthalpies de formation des autres composés ont été comparées et guidées par les valeurs prédites de De Boer et al. [De Boer *et al.*, 1980]. Les données d’évolution d’énergie libre de Gibbs des composés intermétalliques présentes dans le système Ni–Sc déterminées par Kononov et Polyakov [Kononov & Polyakov, 1996] n’ont pas été utilisées.

4.1.4 Résultats et discussion

Le diagramme de phases Ni–Sc calculé avec le modèle de Kaptay [Kaptay, 2004, 2008a,b] est présenté dans la figure 4.2a et celui calculé en se basant sur le modèle de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948] est présenté dans la figure 4.2b en comparaison avec les données expérimentales de [Nash & Pan, 1991; Semenova & Rusetskaya, 1997]. Des parties agrandies à haute température sont présentées dans les figures 4.3a et 4.3b pour mettre en lumière les fusions congruentes des composés Ni_7Sc_2 , Ni_2Sc et NiSc . Un accord satisfaisant est observé entre les diagrammes de phases calculés et les données expérimentales, à l’exception de la réaction eutectique : $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{Sc} + \text{NiSc}$ qui est calculée à une température trop élevée. En fait, il existe un fort désaccord entre les données expérimentales (1100 °C de [Markiv *et al.*, 1978] ou 1120 °C de [Semenova & Rusetskaya, 1997] à partir de [Maslenkov & Braslavskaya, 1984], et de nouveau de 1120 °C [Nash & Pan, 1991]) et nos calculs (1151 et 1156 °C). D’autres expériences sont nécessaires pour vérifier ce point.

En outre, le modèle de Kaptay donne un meilleur calcul de la réaction eutectique $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{NiSc}_2 + \text{hcp_A3}$ que le modèle de Redlich–Kister (voir le tableau 4.3). Pour les deux diagrammes, la réaction catactectique (βSc , bcc_A2) $\rightleftharpoons$ $\text{Liq} + (\alpha\text{Sc}$, hcp_A3) est bien calculée. Cependant, sur le côté riche en Ni, le domaine (γNi , fcc_A1) calculé n’est pas assez étendu. Nash et Pan [Nash & Pan, 1991] l’a rapporté à environ $0,01$ % Sc à la température eutectique 1130 °C, tandis que [Markiv *et al.*, 1978] a rapporté l’absence d’extension. Le tableau 4.4 répertorie les paramètres thermodynamiques optimisés avec les deux modèles pour les phases en solution.

Nous avons calculé les enthalpies et les entropies de mélange intégrales de la phase liquide, les résultats sont présentées côte à côte dans les figures 4.4a et 4.4b.

TABLEAU 4.3 – Réactions invariantes dans le système Ni–Sc. Comparaison entre les différentes données expérimentales et celles calculées après l’optimisation en utilisant les deux modèles : Redlich–Kister et Kaptay.

Réaction	Compositions respectives des phases (at. % Sc)			Tempér- ature, °C	Référence
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{fcc_A1} + \text{Ni}_5\text{Sc}$	12,5	0,7	16,67	1130	[Maslenkov & Braslavskaya, 1984]

	–	–	16,67	1130	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	–	–	–	1130	[Okamoto, 2000]
	11,5	–	–	1128	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	11,4	–	–	1138	Ce travail
	11,3	–	–	1128	Ce travail
Liq + Ni ₇ Sc ₂ ⇌ Ni ₅ Sc	14,2	22,22	16,67	1180	[Maslenkov & Braslavskaya, 1984]
	–	–	16,67	1170	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	–	–	–	1170	[Okamoto, 2000]
	15,0	–	–	1170	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	14,7	–	–	1177	Ce travail
	16,0	–	–	1198	Ce travail
Liq ⇌ Ni ₇ Sc ₂	22,22	22,22	–	1295	[Maslenkov & Braslavskaya, 1984]
	22,22	22,2	–	1270	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	–	–	–	1290	Ce travail
	–	–	–	1269	Ce travail
Liq ⇌ Ni ₇ Sc ₂ + Ni ₂ Sc	25,0	22,22	31,0	1270	[Maslenkov & Braslavskaya, 1984]
	–	–	–	1255	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	–	–	–	1255	[Okamoto, 2000]
	25,7	–	–	1239	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	25,4	–	–	1275	Ce travail
	24,4	–	–	1261	Ce travail
Liq ⇌ Ni ₂ Sc	33,33	33,33	–	1310	[Maslenkov & Braslavskaya, 1984]
	33,33	33,33	–	1330	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	–	–	–	1317	Ce travail
	–	–	–	1300	Ce travail
Liq ⇌ NiSc + Ni ₂ Sc	40,0	35,0	–	1120	[Maslenkov & Braslavskaya, 1984]
	–	–	–	1100	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	–	–	–	1100	[Okamoto, 2000]
	41,7	–	–	1100	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	42,6	–	–	1154	Ce travail
	42,0	–	–	1149	Ce travail

Liq $\rightleftharpoons$ NiSc	53,0	53,0	–	1270	[Maslenkov & Braslavskaya, 1984]
	53,0	53,0	–	1270	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	–	–	–	1245	Ce travail
	–	–	–	1259	Ce travail
Liq + NiSc $\rightleftharpoons$ NiSc ₂	–	–	–	990	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	–	–	–	990	[Okamoto, 2000]
	72,3	–	–	990	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	70,6	–	–	974	Ce travail
	71,9	–	–	981	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ NiSc ₂ + hcp_A3	83,0	72,0	100	840	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	83,0	–	–	840	[Okamoto, 2000]
	80,7	–	–	840	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	79,5	–	–	894	Ce travail
	80,3	–	–	866	Ce travail
bcc_A2 $\rightleftharpoons$ Liq + hcp_A3	80,0	–	–	950	[Semenova & Rusetskaya, 1997]
	80,0	–	–	950	[Okamoto, 2000]
	80,7	–	–	950	[Zhu <i>et al.</i> , 2015]
	80,5	–	–	956	Ce travail
	81,2	–	–	918	Ce travail

Nous avons remarqué un fort désaccord entre les entropies de mélange de la phase liquide calculées à $T = 1870$ K (représentées sur la figure 4.4b) avec le modèle de Kaptay (ligne en pointillés) et le modèle de Redlich–Kister (ligne continue).

En ce qui concerne les enthalpies et les entropies de formation des composés intermétalliques, nous avons rapporté nos résultats calculés côte à côte dans les figures 4.5a et 4.5b.

Les enthalpies de formation calculées des composés intermétalliques en utilisant les deux formalismes, de Redlich–Kister (ligne supérieure en pointillée) et de Kaptay (ligne supérieure tiretée) pour la phase liquide sont comparées avec les données expérimentales □ de Selhaoui et Kleppa [Selhaoui & Kleppa, 1993] et celles prédites (ligne continue avec Δ) par [De Boer *et al.*, 1980] sur la figure 4.5a. Pour des raisons d’encombrement, les enthalpies de formation calculées par [Zhu *et al.*, 2015] en utilisant le modèle des associés ne figurent pas dans la figure 4.5a.

L’optimisation des paramètres thermodynamiques à l’aide des deux modèles a conduit à des valeurs très proches des enthalpies de formation de tous les composés intermétalliques (voir le tableau 4.2). Elles sont moins négatives que celles prédites par [De Boer *et al.*, 1980]. L’enthalpie de formation du composé NiSc est la plus élevée. Pour cette phase, l’enthalpie calculée est en très bon accord avec les données expérimentales déterminées par Selhaoui et Kleppa [Selhaoui & Kleppa, 1993]. En ce qui concerne la phase de Laves Ni₂Sc, l’accord est moins satisfaisant.

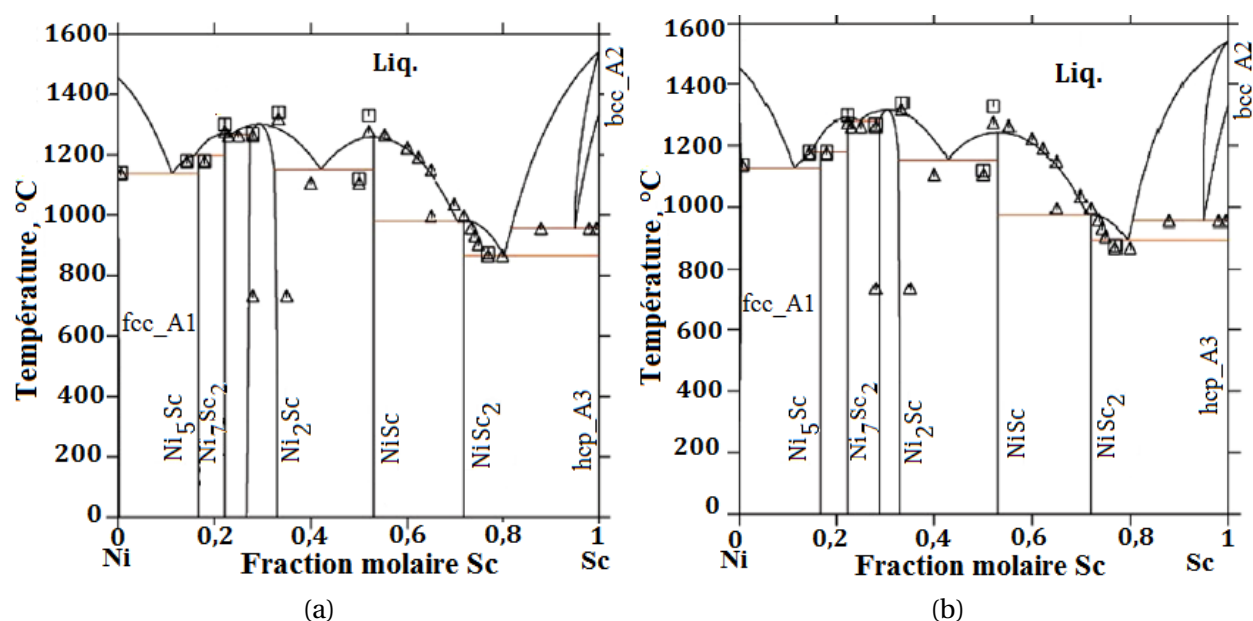


FIGURE 4.2 – Diagramme de phases calculé du système Ni–Sc (ligne continue) en utilisant les paramètres thermodynamiques optimisés avec le modèle de Kaptay (a) et le modèle de Redlich–Kister (b), comparé aux données expérimentales $\square$ 0 – 80 at. % Sc par [Markiv *et al.*, 1978; Maslenkov & Braslavskaya, 1984] et $\triangle$ 0 – 100 at. % Sc d’ Okamoto [Okamoto, 2000] (lignes en tireté rouge) et Semenova et al. [Semenova & Rusetskaya, 1997].

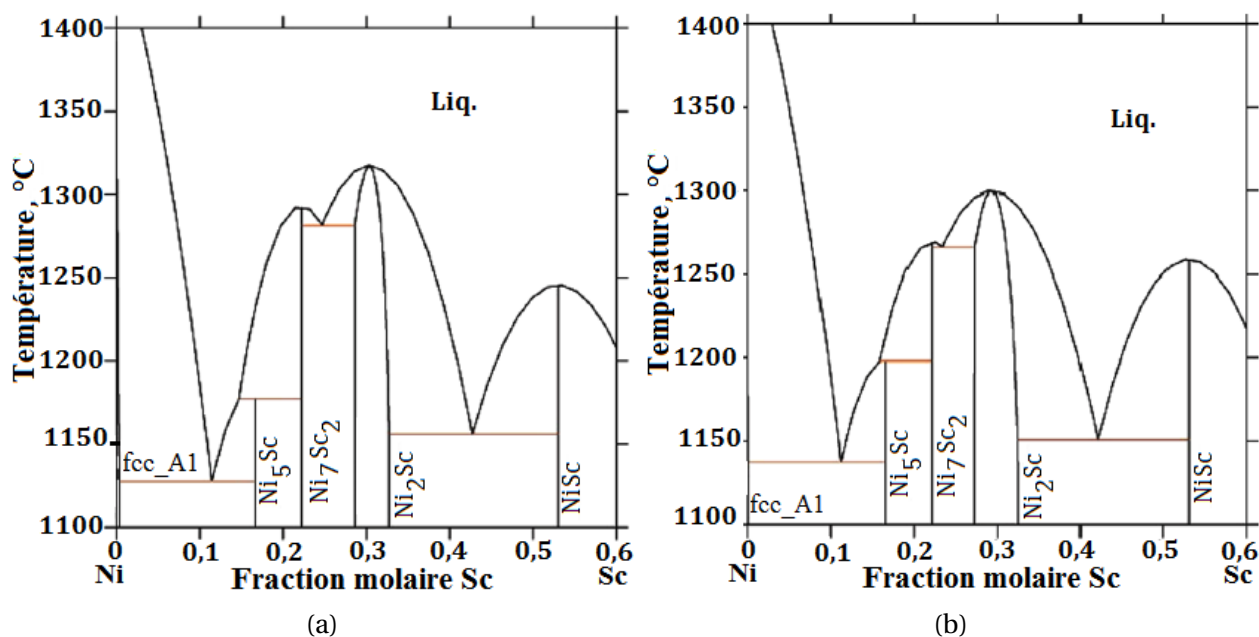


FIGURE 4.3 – Parties agrandies des diagrammes de phases calculés du système Ni–Sc en utilisant les paramètres thermodynamiques optimisés avec le modèle de Kaptay (a) et le modèle de Redlich–Kister (b) montrant les fusions congruentes des phases Ni_7Sc_2 , Ni_2Sc et NiSc .

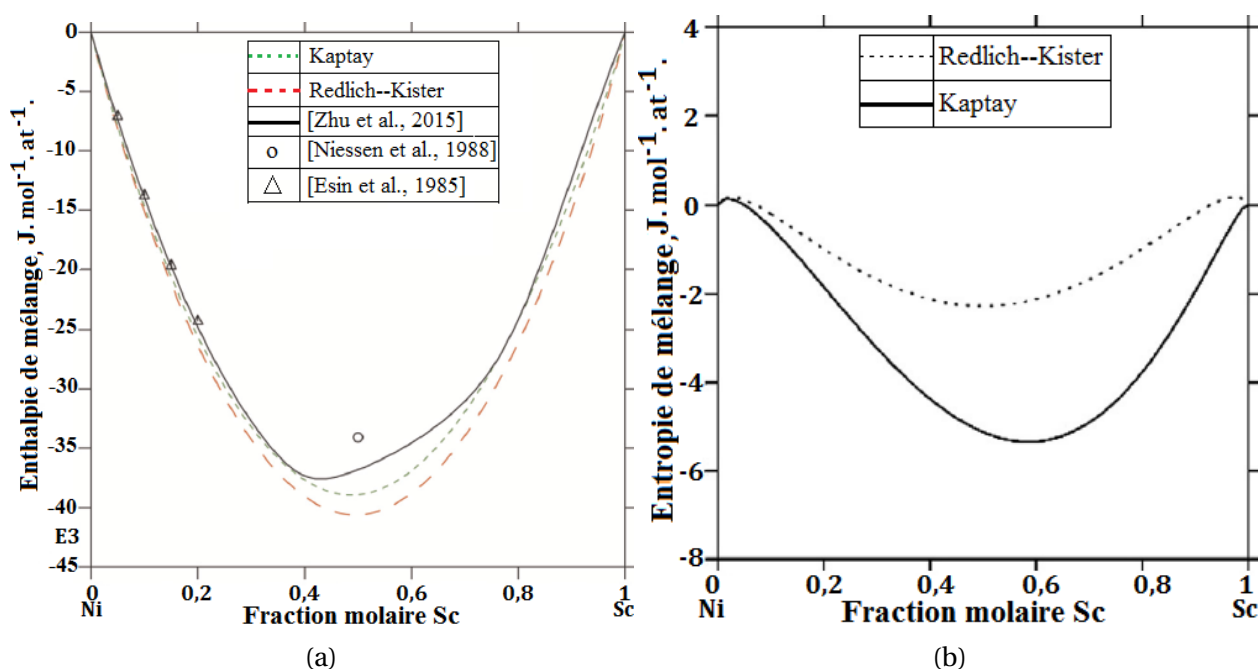


FIGURE 4.4 – Comparaison des enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide calculées à T = 1870 K en utilisant les paramètres thermodynamiques optimisées en se basant sur le modèle de Kaptay (ligne en pointillé verte), celui de Redlich–Kister (ligne tireté rouge) avec celles calculées en utilisant le modèle des associés selon [Zhu *et al.*, 2015] (ligne plein), expérimentales Δ d’Esin et al. [Esin *et al.*, 1985] et prédites $\circ$ de [Niessen *et al.*, 1988] (a). Entropies de mélange de la phase liquide calculées à T = 1870 K en utilisant le modèle de Redlich–Kister (ligne plein) et le modèle de Kaptay (ligne en pointillée) (b).

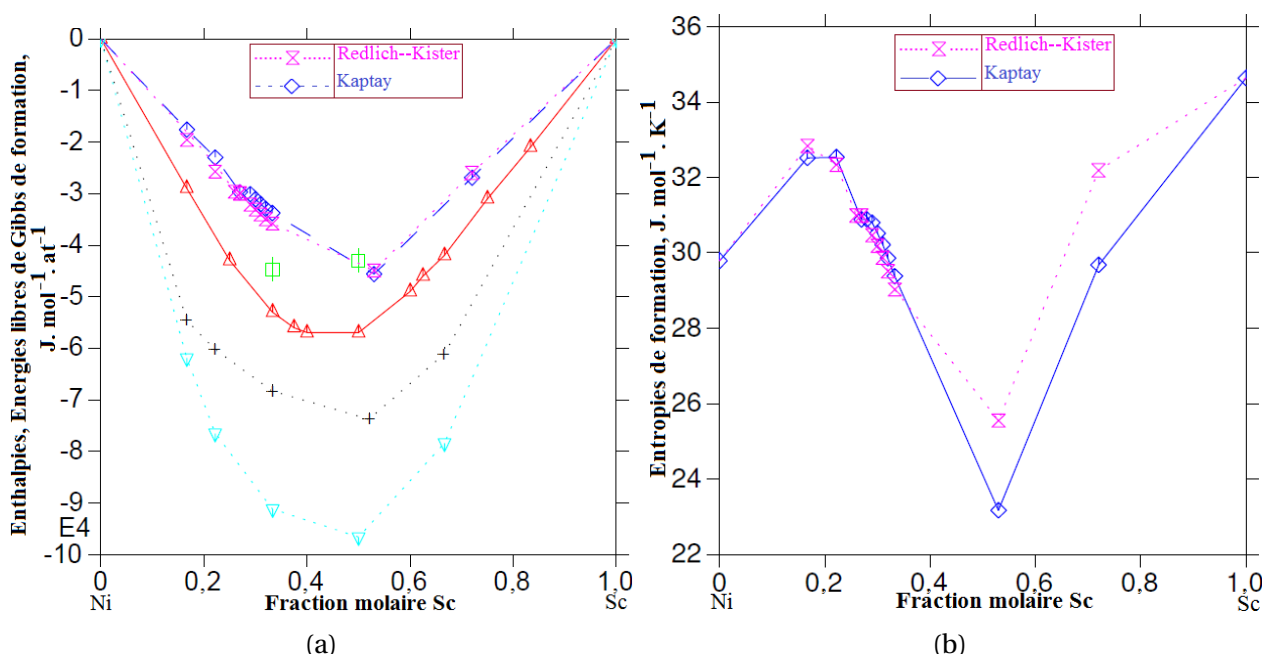


FIGURE 4.5 – • Enthalpies (a) et entropies (b) de formation des composés intermétalliques calculées avec le modèle de Redlich–Kister (ligne supérieure en pointillés avec $\times$ dans (a) et (b)) et le modèle de Kaptay (ligne supérieure tiretée dans (a), continue dans (b) avec $\diamond$), comparées avec les données expérimentales $\square$ de [Selhaoui & Kleppa, 1993] ou celles prédites par [De Boer *et al.*, 1980] (ligne continue avec Δ).

• Évolution des énergies libres de Gibbs durant la formation des composés intermétalliques à T = 988 K :
 – déterminée expérimentalement par [Kononov & Polyakov, 1996] représentée par la ligne inférieure en pointillés avec ∇ ;
 – calculée (ligne intermédiaire en pointillés avec +).

TABEAU 4.4 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ni–Sc ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ et $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Comparaison entre les équations de Kaptay et de Redlich–Kister pour les phases en solution.

Phases	Format du modèle en sous-réseaux	Équation de Kaptay, [Kaptay, 2004, 2008a,b]	Équation de Redlich–Kister, [Redlich & Kister, 1948]
Liquid	(Ni,Sc) ₁	${}^0L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{Li}q} = -175000 - 3,2350249\text{E} - 04 \times \text{T}$ ${}^1L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{Li}q} = -9616,1721 - 1,0\text{E} - 07 \times \text{T}$	${}^0L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{Li}q} = -162595,50 + 43,54 \times \text{T}$ ${}^1L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{Li}q} = -1330,2931 - 10,02 \times \text{T}$
fcc_A1	(Ni,Sc) ₁ (Va) ₁ *	${}^0L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{fcc}_A1} = -100000 - 1,0\text{E} - 06 \times \text{T}$ ${}^{298,15}\text{T}_{\text{c},\text{Ni}:Va}^{\text{fcc}_A1} = 633$ ${}^{298,15}\beta_{\text{mag},\text{Fe}:Va}^{\text{fcc}_A1} = 0,52$	${}^0L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{fcc}_A1} = -82714,5490 - 26,9331629 \times \text{T}$ ${}^{298,15}\text{T}_{\text{c},\text{Ni}:Va}^{\text{fcc}_A1} = 633$ ${}^{298,15}\beta_{\text{mag},\text{Ni}:Va}^{\text{fcc}_A1} = 0,52$
bcc_A2	(Ni,Sc) ₁ (Va) ₃ *	${}^0L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{bcc}_A2} = -71200 - 1,0\text{E} - 05 \times \text{T}$ ${}^{298,15}\text{T}_{\text{c},\text{Ni}:Va}^{\text{bcc}_A2} = 575$ ${}^{298,15}\beta_{\text{mag},\text{Ni}:Va}^{\text{bcc}_A2} = 0,85$	${}^0L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{bcc}_A2} = -66901,900 + 4,88 \times \text{T}$ ${}^{298,15}\text{T}_{\text{c},\text{Ni}:Va}^{\text{bcc}_A2} = 575$ ${}^{298,15}\beta_{\text{mag},\text{Ni}:Va}^{\text{bcc}_A2} = 0,85$
hcp_A3	(Ni,Sc) ₁ (Va) _{0,5} *	${}^0L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{hcp}_A3} = 22008,8 - 9,927182 \times \text{T}$	${}^0L_{\text{Ni},\text{Sc}}^{\text{hcp}_A3} = 39201,55 - 9,85306419 \times \text{T}$
Ni ₅ Sc	Ni _{0,833} : Sc _{0,167}	$G_{\text{Ni}:Sc}^{\text{Ni}_5\text{Sc}} = -0,833 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc}_A1} -$ $0,167 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Sc}}^{\text{hcp}_A3} =$	$G_{\text{Ni}:Sc}^{\text{Ni}_5\text{Sc}} = -0,833 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc}_A1} -$ $0,167 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Sc}}^{\text{hcp}_A3} =$
Ni ₇ Sc ₂	Ni _{0,778} : Sc _{0,222}	$G_{\text{Ni}:Sc}^{\text{Ni}_7\text{Sc}_2} = -0,778 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc}_A1} -$ $0,222 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Sc}}^{\text{hcp}_A3} =$ $0,778 \times \text{GHSERNI} + 0,222 \times \text{GHSERSC}$ $-25750 + 1,05 \times \text{T}$	$G_{\text{Ni}:Sc}^{\text{Ni}_7\text{Sc}_2} = -0,778 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc}_A1} -$ $0,222 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Sc}}^{\text{hcp}_A3} =$ $0,778 \times \text{GHSERNI} + 0,222 \times \text{GHSERSC}$ $-24450 + 0,84 \times \text{T}$

Ni ₂ Sc	(Ni,Sc) _{0,667} : (Ni,Sc) _{0,333}	$G_{Ni:Sc}^{Ni_2Sc} - 0,667 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$	$G_{Ni:Sc}^{Ni_2Sc} - 0,667 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$
		$0,333 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$	$0,333 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$
		$0,667 \times GHSERNI + 0,333 \times GHSERSC$	$0,667 \times GHSERNI + 0,333 \times GHSERSC$
		$-34996,811 + 4,17790 \times T$	$-34996,811 + 4,17790 \times T$
		$G_{Sc:Ni}^{Ni_2Sc} - 0,333 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$	$G_{Sc:Ni}^{Ni_2Sc} - 0,333 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$
		$0,667 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$	$0,667 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$
		$0,667 \times GHSERNI + 0,333 \times GHSERSC$	$0,667 \times GHSERNI + 0,333 \times GHSERSC$
		$+40000 + 34996,811 - 4,177904 \times T$	$+40000 + 34996,811 - 4,177904 \times T$
		$G_{Ni:Ni}^{Ni_2Sc} = 20000 + GHSERNI$	$G_{Ni:Ni}^{Ni_2Sc} = 20000 + GHSERNI$
		$G_{Sc:Sc}^{Ni_2Sc} = 20000 + GHSERSC$	$G_{Sc:Sc}^{Ni_2Sc} = 20000 + GHSERSC$
NiSc	Ni _{0,470} : Sc _{0,530}	$0 L_{Ni:Ni,Sc}^{Ni_2Sc} = -28807,958 + 0,36534476 \times T$	$0 L_{Ni:Ni,Sc}^{Ni_2Sc} = -28807,958 + 0,36534476 \times T$
		$0 L_{Ni,Sc:Sc}^{Ni_2Sc} = -0,25664188 + 10,37253 \times T$	$0 L_{Ni,Sc:Sc}^{Ni_2Sc} = -0,25664188 + 10,37253 \times T$
		$G_{Ni:Sc}^{NiSc} - 0,530 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$	$G_{Ni:Sc}^{NiSc} - 0,530 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$
		$0,530 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$	$0,530 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$
		$0,470 \times GHSERNI + 0,530 \times GHSERSC$	$0,470 \times GHSERNI + 0,530 \times GHSERSC$
		$G_{Ni:Sc}^{NiSc} - 0,333 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$	$G_{Ni:Sc}^{NiSc} - 0,333 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$
		$0,667 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$	$0,667 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$
		$0,333 \times GHSERNI + 0,667 \times GHSERSC$	$0,333 \times GHSERNI + 0,667 \times GHSERSC$
		$-27429,55 + 4,50423668 \times T$	$-27429,55 + 4,50423668 \times T$
NiSc ₂	Ni _{0,333} : Sc _{0,667}	$G_{Ni:Sc}^{Ni_2Sc} - 0,667 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$	$G_{Ni:Sc}^{Ni_2Sc} - 0,667 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$
		$0,333 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$	$0,333 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$
		$0,667 \times GHSERNI + 0,333 \times GHSERSC$	$0,667 \times GHSERNI + 0,333 \times GHSERSC$
		$-37038,247 + 4,5360151 \times T$	$-37038,247 + 4,5360151 \times T$
		$G_{Sc:Ni}^{Ni_2Sc} - 0,333 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$	$G_{Sc:Ni}^{Ni_2Sc} - 0,333 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$
		$0,667 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$	$0,667 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$
		$0,667 \times GHSERNI + 0,333 \times GHSERSC$	$0,667 \times GHSERNI + 0,333 \times GHSERSC$
		$+40000 + 37038,247 - 4,5360151 \times T$	$+40000 + 37038,247 - 4,5360151 \times T$
		$G_{Ni:Ni}^{Ni_2Sc} = 20000 + GHSERNI$	$G_{Ni:Ni}^{Ni_2Sc} = 20000 + GHSERNI$
		$G_{Sc:Sc}^{Ni_2Sc} = 20000 + GHSERSC$	$G_{Sc:Sc}^{Ni_2Sc} = 20000 + GHSERSC$
NiSc ₂	Ni _{0,333} : Sc _{0,667}	$0 L_{Ni:Ni,Sc}^{Ni_2Sc} = -31145,625 + 0,42613071 \times T$	$0 L_{Ni:Ni,Sc}^{Ni_2Sc} = -31145,625 + 0,42613071 \times T$
		$0 L_{Ni,Sc:Sc}^{Ni_2Sc} = -4796 : 464 + 2,9700867 \times T$	$0 L_{Ni,Sc:Sc}^{Ni_2Sc} = -4796 : 464 + 2,9700867 \times T$
		$G_{Ni:Sc}^{NiSc} - 0,470 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$	$G_{Ni:Sc}^{NiSc} - 0,470 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$
		$0,530 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$	$0,530 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$
		$0,470 \times GHSERNI + 0,530 \times GHSERSC$	$0,470 \times GHSERNI + 0,530 \times GHSERSC$
		$G_{Ni:Sc}^{NiSc} - 0,333 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$	$G_{Ni:Sc}^{NiSc} - 0,333 \times 298,15 H_{Ni}^{fcc_A1} -$
		$0,667 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$	$0,667 \times 298,15 H_{Sc}^{hcp_A3} =$
		$0,333 \times GHSERNI + 0,667 \times GHSERSC$	$0,333 \times GHSERNI + 0,667 \times GHSERSC$
		$-26500 + 2,002 \times T$	$-26500 + 2,002 \times T$

(Va)* : Lacune.

Nous avons tenu compte de la présence des lacunes dans les phases solides primaires (fcc_A1, hcp_A3 et bcc_A2).

Les enthalpies de mélange intégrales de la phase liquide à $T = 1750$ K sont comparées sur la figure 4.4a avec les données expérimentales d'Esin et al. [Esin *et al.*, 1985] et celles prédites par [De Boer *et al.*, 1980]. Le maximum est observé à 0,5 at. % Sc et -39 kJ. mol⁻¹. at⁻¹. L' accord est bon.

L'évolution d'énergie libre de Gibbs calculée par le modèle de Kaptay à $T = 988$ K est également indiquée sur la figure 4.5a (ligne bas en pointillés avec +) et comparée avec celle expérimentale déterminée par Kononov et Polyakov [Kononov & Polyakov, 1996] (ligne bas en pointillés avec ∇). Un désaccord important est notée avec les données expérimentales.

En outre, en se basant sur le modèle de Kaptay et celui de Redlich–Kister nous avons calculé les enthalpies et les entropies de formation dans la gamme de composition, de la phase de Laves Ni₂Sc, allant de 0,27 à 0,36 % Sc. Pour les deux modèles, les deux paramètres thermodynamiques deviennent plus en plus négatifs lorsque la teneur en Sc augmente dans la phase concernée, ce qui est en accord avec la valeur d'enthalpie de la phase de Laves-type MgCu₂, calculée par Sluiter [Sluiter, 2007].

Afin de vérifier que les paramètres thermodynamiques optimisés des composés intermétalliques sont satisfaisants [Kumar & Wollants, 2001; Lupis *et al.*, 1970], nous avons vérifié que, lorsque la phase liquide est suspendue pendant le calcul du diagramme de phases, seul le domaine bcc_A2 reste stable à haute température. En effet, pour l'élément Nickel, la phase fcc_A1 n'est plus stable et la phase bcc_A2 devient méta-stable [Dinsdale, 1991] (voir la figure 4.6).

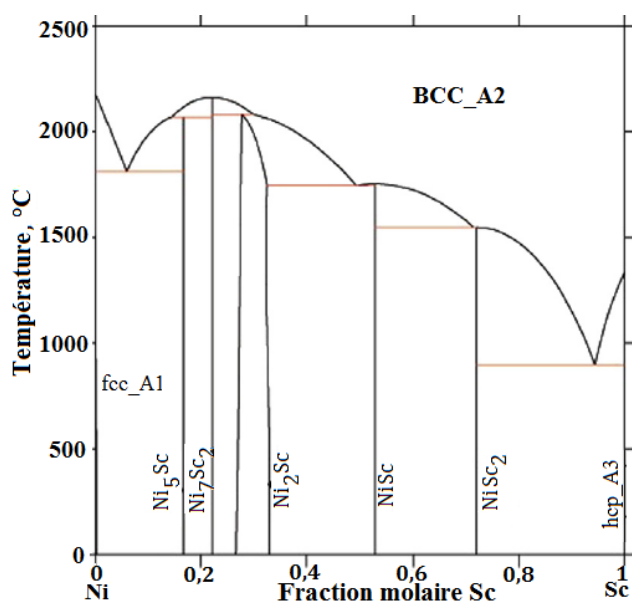


FIGURE 4.6 – Diagramme de phases calculé du système Ni–Sc lorsque la phase liquide est suspendue.

4.1.5 Conclusion

En se basant sur les données expérimentales des équilibres entre phases et les propriétés thermochimiques disponibles dans la littérature, le système binaire Ni–Sc a été évalué thermodynamiquement. Un ensemble cohérent de paramètres thermodynamiques a été optimisé pour ce système. La dépendance linéaire ou exponentielle en température de l'énergie libre de Gibbs d'excès des phases en solution a conduit à des diagrammes de phases calculés très similaires. Dans les deux cas, la détermination expérimentale des enthalpies de mélange de la phase liquide et celle de formation des composés sont nécessaires pour améliorer les évaluations thermodynamiques.

4.2 Système Ni–Ho

4.2.1 Introduction

En raison de leur haute résistance spécifique à la corrosion et à la chaleur, les alliages à base de nickel sont plus utilisés dans le domaine de l'aérospatiale (composants exposés aux températures élevées, éléments de fixation, ...). Thermodynamiquement, le système Holmium–Nickel n'a pas été évalué auparavant.

Dans le but d'enrichir la base de données thermodynamique de ces alliages, nous avons procédé à son évaluation thermodynamique au moyen de la méthode CALPHAD [Kaufman & Bernstein, 1970], dont l'énergie libre d'une phase est décrite par un modèle thermodynamique. Les polynômes de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948] ont été utilisés pour décrire les termes d'excès des phases présentes dans ce système.

Les paramètres thermodynamiques du système Holmium–Nickel ont été optimisés en ajustant les données expérimentales, les propriétés thermodynamiques et les équilibres invariants entre phases.

4.2.2 Données expérimentales à partir de la littérature

La plupart des diagrammes de phases des systèmes binaires Ni–RE, à l'exception du diagramme de phase Holmium–Nickel, ont été rapportés par [Buschow & Van der Goot, 1969a; Gale & Totemeier, 2003; Jian-xuan & Chun-Zheng, 2005; Novy *et al.*, 1961; Yu-ying & Jian-xuan, 2005a,b; Yu-ying *et al.*, 2005]. Les premières recherches sur ce système ont été réalisées par Huaiying *et al.* [Huaiying *et al.*, 1991]. Cet auteur a confirmé par l'ATD, XRD, EPMA et MEB, l'existence de huit phases intermédiaires Ho_3Ni , Ho_3Ni_2 (α et β), HoNi , HoNi_2 , HoNi_3 , Ho_2Ni_7 , HoNi_5 et $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$. Le diagramme de phases résultant est représenté sur la figure 4.7.

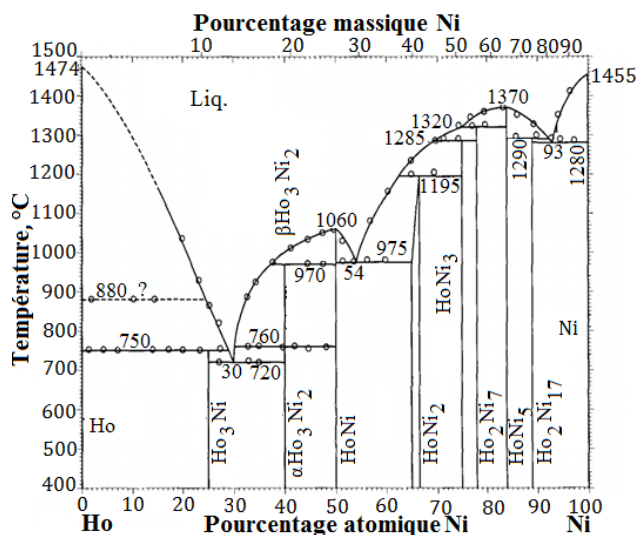


FIGURE 4.7 – Diagramme de phases expérimental du système Ni–Ho établi par Huaiying *et al.* [Huaiying *et al.*, 1991].

Selon [Huaiying *et al.*, 1991], le diagramme de phases du système Holmium–Nickel possède les caractéristiques suivantes :

- Six réactions péritectiques qui incluent Ho_3Ni , $\beta\text{Ho}_2\text{Ni}_3$, HoNi_2 , HoNi_3 , Ho_2Ni_7 et $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$ à 750, 970, 1195, 1285, 1320 et 1290 °C, respectivement.
- Trois réactions eutectiques formées entre Ho_3Ni et $\alpha\text{Ho}_2\text{Ni}_3$ à 720 °C (30,0 at. % Ni), entre HoNi et HoNi_2 à 975 °C (54,0 at. % Ni) et entre $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$ et Nickel à 1280 °C (93,0 at. % Ni).

- Deux fusions congruentes HoNi et HoNi₅ à 1060 et 1370 °C.
- Une gamme d'homogénéité de la phase HoNi₂ qui s'étend de 65,5 à 66,7 at. % Ni, les autres phases sont des composés stœchiométriques.
- Pas de solubilité appréciable à l'état solide d'Holmium dans Nickel ou de Nickel dans l'Holmium.
- Deux variétés allotropiques de Ho₂Ni₃. La transformation polymorphe $\alpha\text{Ho}_3\text{Ni}_2 \rightleftharpoons \beta\text{Ho}_3\text{Ni}_2$ se produit à 760 °C.

En outre, les composés intermétalliques du système Ho–Ni ont été étudiés et rapportés par différents auteurs. Ces données ont été résumées par Pan et Nash [Pan *et al.*, 1991], Iandelli et Palenzona [Iandelli & Palenzona, 1979] et Taylor [Taylor, 1971]. Les mesures d'ATD à 880 °C près de l'axe Ho et marquées d'une ligne en pointillés sur la figure 4.7 sont discutables [Okamoto, 1992b]. La réaction thermique n'a pas été identifiée. Selon les critères des diagrammes de phases improbables [Okamoto & Massalski, 1991], le liquidus de HoNi semble trop asymétrique.

Les données cristallographiques des phases sont énumérées dans le tableau 4.5. Lemaire et al. [Lemaire *et al.*, 1968] ont rapporté que Ho₃Ni a une structure orthorhombique de type Fe₃C et de groupe d'espace *Pnma*. Taylor [Taylor, 1971] a également indiqué que cette phase est de type Al₃Ni.

Le composé Ho₃Ni₂ a été signalé sous la forme des structures de types Dy₃Ni₂ et Er₃Ni₂ [Iandelli & Palenzona, 1979], mais aucune donnée cristallographique n'a été rapportée. Comme cité ci-dessus par l'ATD, MEB et EPMA, Huaiying et al. [Huaiying *et al.*, 1991] a révélé la formation d'un composé (existant sous deux formes structurales) à proximité de la composition 40,0 at. % Ni, c'est-à-d., Ho₃Ni₂. Le diagramme de diffraction du phase $\alpha\text{Ho}_3\text{Ni}_2$ à la température ambiante a été obtenu à partir d'un échantillon de 40,0 at. % Ni qui contenait principalement la phase $\alpha\text{Ho}_3\text{Ni}_2$ et seulement une petite quantité de la phase HoNi. Il a été indexé en utilisant une méthode analytique en se basant sur un réseau tétragonal avec $a = 0,719 \text{ nm}$ et $c = 0,831 \text{ nm}$.

Walline et Wallace [Walline & Wallace, 1964] ont examiné la structure du composé HoNi par le biais de XRD et ont trouvé un réseau orthorhombique, de type FeB, de paramètres cristallins $a = 0,531 \text{ nm}$, $b = 0,428 \text{ nm}$ et $c = 0,649 \text{ nm}$. Abrahams et al. [Abrahams *et al.*, 1964] ont rapporté que HoNi appartient au type CrB, avec $a = 0,5432 \text{ nm}$, $b = 0,7016 \text{ nm}$ et $c = 0,4134 \text{ nm}$. Enfin, Dwight et al. [Dwight *et al.*, 1965] ont déterminé la structure cristalline de ce composé et ont suggéré qu'il se forme avec la structure de type FeB, mais les paramètres de maille signalés étaient assez différents à ceux donnés par Walline et Wallace [Walline & Wallace, 1964].

Le composé HoNi₂ a été étudié par Wernick et Geller [Wernick & Geller, 1960] et Nassau et al. [Nassau *et al.*, 1960] en utilisant XRD. D'après Huaiying et al. [Huaiying *et al.*, 1991], une phase de Laves (C15) cubique a été trouvée. La même conclusion a été obtenue par Farrell et Wallace [Farrell & Wallace, 1966]. Sur la base de la variation des paramètres de maille, Huaiying et al. [Huaiying *et al.*, 1991] a trouvé que cette phase était de composition légèrement variable et que la gamme de composition monophasée était comprise entre environ 65,6 et 66,7 at. % Ni à la température ambiante.

Par le biais de XRD d'un alliage homogénéisé à 1000 °C pendant trois jours, Dwight [Dwight, 1968] a suggéré que la phase HoNi₃ a la structure rhomboédrique, de type PuNi₃. Cela a été confirmé par Buschow et Van Der Goot [Buschow & Van Der Goot, 1970].

On peut discuter si un composé RENi₄ existe dans les systèmes RE–Ni dans la gamme de 77,0 à 80,0 at. % Ni compte tenu du fait de l'existence des composés GdNi₄, SmNi₄ et DyNi₄ [Jian-xuan & Chun-Zheng, 2005; Novy *et al.*, 1961; Yu-ying & Jian-xuan, 2005b; Yu-ying *et al.*, 2005], mais aucun échantillon monophasé n'a été obtenu dans les études de Huaiying et al. [Huaiying

et al., 1991]. Iandelli et Palenzona [Iandelli & Palenzona, 1979] et Taylor [Taylor, 1971] ont collecté toutes les données cristallographiques concernant les compositions et les types de structure des composés intermétalliques formés dans les systèmes RE–Ni. Leurs résultats montrent qu’aucun composé RENi_4 n’est formé à l’exception de GdNi_4 .

Pour la plupart des systèmes RE–Ni, la formation du composé RE_2Ni_7 a été confirmée. Dans le travail de Huaiying *et al.* [Huaiying *et al.*, 1991], les auteurs ont confirmé l’existence de Ho_2Ni_7 , avec la structure rhomboédrique, type Gd_2Co_7 [Lemaire *et al.*, 1968]. Buschow et Van Der Goot [Buschow & Van Der Goot, 1970] ont abouti à la même conclusion.

Wernick et Geller [Wernick & Geller, 1959] et Nassau *et al.* [Nassau *et al.*, 1960] ont déterminé la structure de HoNi_5 par XRD, ils ont trouvé que ce composé a une structure hexagonale, de type CaCu_5 . Cela a été confirmé par Nesbitt *et al.* [Nesbitt *et al.*, 1962] et Buschow [Buschow, 1968]. En outre, [Huaiying *et al.*, 1991] a confirmé les paramètres de maille donnés par Buschow [Buschow, 1968].

Buschow [Buschow, 1966] a étudié les composés intermétalliques de la forme $\text{RE}_2\text{Ni}_{17}$, $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$ et $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ et a constaté que la structure de ces composés dépend de la taille du composant de RE et de la température. La structure de $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$ est hexagonale, de type $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$. Les paramètres de maille sont similaires à ceux de $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$ et $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$. Laforest *et al.* [Laforest *et al.*, 1967] ont rapporté la même structure avec $a = 0,829 \text{ nm}$ et $c = 0,802 \text{ nm}$ [Chuang *et al.*, 1984].

4.2.3 Données thermodynamiques

Guo et Kleppa [Guo & Kleppa, 1998] ont déterminé en utilisant DSC, les enthalpies standard de formation du composé HoNi_5 à $T = 1474 \pm 2 \text{ K}$ et HoNi à $T = 1476 \pm 2 \text{ K}$. Les valeurs trouvées de ΔH_f^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$) sont : $-29,9 \pm 0,8$ pour HoNi et $-41,7 \pm 1,4$ pour HoNi_5 . Les résultats sont comparés avec les valeurs prédites à partir du modèle semi empirique de Miedema [De Boer *et al.*, 1988; Niessen *et al.*, 1988] (voir le tableau 4.6). Ce modèle donne des valeurs moins exothermiques que celles observées par exemple pour le composé HoNi_5 . En outre, Gozzi et Iervolino [Gozzi & Iervolino, 2005] ont déterminé l’enthalpie et l’entropie de formation de $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$ à $T = 1085 \text{ K}$ par le biais de FEM. Les mesures expérimentales ont été obtenues à partir de cellules galvaniques avec le monocristal CaF_2 comme électrolyte. L’enthalpie de mélange à $x_{\text{Ni}} = 0,8$ et à $x_{\text{Ni}} = 0,6$ et l’enthalpie partielle à dilution infinie de Ni ont été calculées par Nikolaenko et Beloborodova [Nikolaenko & Beloborodova, 1991] à $T = 1750 \text{ K}$. Les états de référence sont : Ho liquide et Ni liquide.

Les propriétés magnétiques de composés du système Ho–Ni ont été étudiées systématiquement par Buschow [Buschow, 1977], et sont présentées dans le tableau 4.7, avec d’autres données. Nous n’avons pas pris en compte la contribution magnétique à l’énergie libre de Gibbs des composés intermétalliques au cours de la procédure d’optimisation. La transformation magnétique du Nickel pur à la température de Curie est donnée par Hillert et Jarl [Hillert & Jarl, 1978]. Aucune tentative n’a été faite pour régler les propriétés magnétiques dans la gamme de composition étroite du phase fcc_A1 de Nickel, en raison des faibles influences et avantages pratiques des propriétés magnétiques.

La température de Curie et le moment magnétique utilisés pour les deux phases (Ni, fcc_A1) et (Ni, bcc_A2) sont indiqués dans le tableau 4.7.

4.2.4 Résultats et discussion

La figure 4.8 montre le tracé du diagramme de phases Ho–Ni calculé, optimisé avec la base de données rapportées dans le tableau 4.8. La comparaison avec le diagramme de phases expérimental (voir la figure 4.7) montre un bon accord.

TABEAU 4.5 – Structures cristallines des phases présentes dans le système Ni–Ho.

Phases	Composit- ion at. % Ho	Symbole utilisé dans Thermo-Calc	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Structure	Modèle de la phase	Modèle utilisé	Références
Ni	100	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	fcc_A1	Cu	(Ho,Ni) ₁ : (Va) ₁ *	SM	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
Ho ₃ Ni	25,0	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	D0 ₁₁	Al ₃ Ni	(Ho) ₃ : (Ni) ₁	TSM	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991; Taylor, 1971]
βHo ₃ Ni ₂	40,0	<i>hR15</i>	$R\bar{3}$	–	Er ₃ Ni ₂	(Ho) ₃ : (Ni) ₂	TSM	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
αHo ₃ Ni ₂	40,0	<i>mC20</i>	<i>C2/m</i>	–	Dy ₃ Ni ₂	(Ho) ₃ : (Ni) ₂	TSM	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
HoNi	50,0	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	B27	FeB	(Ho) ₁ : (Ni) ₁	TSM	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
			<i>Cmcm</i>		CrB			[Dwight <i>et al.</i> , 1965]
			<i>Pnma</i>		FeB			[Abrahams <i>et al.</i> , 1964]
HoNi ₂	65,6 à 66,7	<i>cF24</i>	$Fd\bar{3}m$	C 15	MgCu ₂	(Ho,Ni) ₁ : (Ni) ₁	TSM	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
								[Abrahams <i>et al.</i> , 1964]
HoNi ₃	75,0	<i>hR12</i>	$R\bar{3}m$	–	PuNi ₃	(Ho) ₁ : (Ni) ₃	TSM	[Dwight, 1968]
Ho ₂ Ni ₇	77,8	<i>hR18</i>	$R\bar{3}m$	–	Gd ₂ Co ₇	(Ho) ₂ : (Ni) ₇	TSM	[LEMAIRE <i>et al.</i> , 1967]
HoNi ₅	83,3	<i>hP6</i>	<i>P6/mmc</i>	D2 _a	CaCu ₅	(Ho) ₁ : (Ni) ₅	TSM	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]

Ho ₂ Ni ₁₇	89,5	<i>hP</i> 38	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	–	Th ₂ Ni ₁₇	(Ho) ₂ : (Ni) ₁₇	TSM	[Nassau <i>et al.</i> , 1960] [Buschow, 1966; Huaiying <i>et al.</i> , 1991] [Chuang <i>et al.</i> , 1984] [Laforest <i>et al.</i> , 1967]
Ho	0,00	<i>hP</i> 2	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	hcp_A3	Mg	(Ho,Ni) ₁ : (Va) _{0,5} [*]	SM	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]

(Va)^{*} = Lacune.

TABLEAU 4.6 – Comparaison des enthalpies $\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , entropies $\Delta S_f^{298,15}$ ou ΔS_f^T de formation et capacités calorifiques C_p calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Ni–Ho.

Composés intermé- talliques	$\Delta H_f^{298,15}$ ou ΔH_f^T , kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹	$\Delta S_f^{298,15}$, J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	C_p , J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	Technique utilisée	Tempé- rature, K	Références
Ho ₃ Ni	-25,00	–	–	Prédiction	298, 15	[De Boer <i>et al.</i> , 1988]
	-38,00	–	–	Interpolation	298, 15	Ce travail
	-23,95	59,24	26,61	Optimisation	298, 15	Ce travail
	-24,00	–	24,71	Calcul	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
α Ho ₃ Ni ₂	-40,00	–	–	Prédiction	298, 15	[De Boer <i>et al.</i> , 1988]
	-47,00	–	–	Interpolation	298, 15	Ce travail
	-38,45	53,31	26,28	Optimisation	298, 15	Ce travail
	-38,00	–	–	Calcul	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
β Ho ₃ Ni ₂	-28,34	63,25	25,85	Optimisation	298, 15	Ce travail
HoNi	-45,00	–	–	Prédiction	298, 15	[De Boer <i>et al.</i> , 1988]
	-41,70 ± 1,40	–	26,28	DSC	1476 ± 2	[Guo & Kleppa, 1996]
	-48,60 ± 0,77	–	–	DSC	1476 ± 2	[Gozzi & Iervolino, 2005]
	-48,80	–	–	Interpolation	298, 15	Ce travail
	-48,23	46,21	26,07	Optimisation	298, 15	Ce travail
	-53,32	–	–	Calcul	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
HoNi ₂	-45,00	–	–	Prédiction	298, 15	[De Boer <i>et al.</i> , 1988]
	-47,50	–	–	Interpolation	298, 15	Ce travail
	-42,67	42,32	25,71	Optimisation	298, 15	Ce travail
	-45,00	–	–	Calcul	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
HoNi ₃	-37,00	–	–	Prédiction	298, 15	[De Boer <i>et al.</i> , 1988]
	-42,50	–	–	Interpolation	298, 15	Ce travail
	-40,01	38,16	25,52	Optimisation	298, 15	Ce travail
	-37,00	–	–	Calcul	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
Ho ₂ Ni ₇	-35,00	–	–	Prédiction	298, 15	[De Boer <i>et al.</i> , 1988]
	-40,00	–	–	Interpolation	298, 15	Ce travail
	-39,92	36,30	25,46	Optimisation	298, 15	Ce travail
	-34,00	–	–	Calcul	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
HoNi ₅	-26,00	–	–	Prédiction	298, 15	[De Boer <i>et al.</i> , 1988]

	-29,90 ± 0,80	–	–	DSC	1476 ± 2	[Guo & Kleppa, 1998]
	-35,49 ± 0,04	–	–	DSC	1476 ± 2	[Guo & Kleppa, 1996]
	-34,04	34,27	25,34	Optimisation	298,15	Ce travail
	-30,30	–	–	Calcul	298,15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
Ho ₂ Ni ₁₇	-16,00	–	–	Prédiction	298,15	[De Boer <i>et al.</i> , 1988]
	-23,1 ± 0,3	–	–	FEM	500 – 800	[Gozzi & Iervolino, 2005]
	-21,33	33,56	25,21	Optimisation	298,15	Ce travail
	-16,00	–	–	Calcul	298,15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]

La réaction péritectique : $\text{Liq} + (\text{Ho}) \rightleftharpoons \text{Ho}_3\text{Ni}$ et la réaction eutectique : $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Ho}_3\text{Ni} + \alpha\text{Ho}_3\text{Ni}_2$ sont bien restituées. Cependant, une exception est notée, pour la réaction invariante $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{HoNi} + \text{HoNi}_2$ qui est calculée à 1049 °C au lieu de 975 °C (données expérimentales de Huaiying *et al.* [Huaiying *et al.*, 1991]), voir le tableau 4.9, qui compare la température et la composition at. % Ni des phases en présence dans les différentes réactions. Nous n'avons pas réussi à avoir une meilleure optimisation pour mieux rendre compte de cette température inférieure à celle établie expérimentalement.

Un zoom indiqué dans la figure 4.9a montre la partie riche en Ho entre 700 et 780 °C où les trois réactions invariantes ont eu lieu à des températures très proches. La transition allotropique $\alpha\text{Ho}_3\text{Ni}_2 \rightleftharpoons \beta\text{Ho}_3\text{Ni}_2$ est bien calculée à 760 °C.

TABLEAU 4.8 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ni–Ho (J. mol⁻¹. at⁻¹. et J. mol⁻¹. at⁻¹. K⁻¹).

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques, Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948]
Liquide	(Ho,Ni) ₁	${}^0L_{\text{Ho,Ni}}^{\text{Liq}} = -1,5232801\text{E}05 + 9,36494 \times T$ ${}^1L_{\text{Ho,Ni}}^{\text{Liq}} = 16,262819 + 9,9093534 \times T$ ${}^2L_{\text{Ho,Ni}}^{\text{Liq}} = 86874,186 - 55,10028 \times T$
fcc_A1	(Ho,Ni) ₁ Va ₁ [*]	Pas de terme d'excès ${}^{298,15}T_{c,\text{Ni:Va}}^{\text{fcc_A1}} = 633, {}^{298,15}\beta_{\text{mag,Ni:Va}}^{\text{fcc_A1}} = 0,52$
hcp_A3	(Ho,Ni) ₁ Va _{0,5} [*]	Pas de terme d'excès
bcc_A2	(Ho,Ni) ₁ Va ₃ [*]	Pas de terme d'excès ${}^{298,15}T_{c,\text{Ni:Va}}^{\text{bcc_A2}} = 575, {}^{298,15}\beta_{\text{mag,Ni:Va}}^{\text{bcc_A2}} = 0,85$
Ho ₃ Ni	(Ho) _{0,750} : (Ni) _{0,250}	$G_{\text{Ho:Ni}}^{\text{Ho}_3\text{Ni}} - 0,250 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,750 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,750 \times \text{GHSErHo} + 0,250 \times \text{GHSErNi}$ $-24510,6991 + 2,15532 \times T$
Ho ₃ Ni ₂ _LT	(Ho) _{0,60} : (Ni) _{0,40}	$G_{\text{Ho:Ni}}^{\text{Ho}_3\text{Ni}_2\text{-LT}} - 0,400 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,600 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,600 \times \text{GHSErHo} + 0,400 \times \text{GHSErNi}$

Ho ₃ Ni ₂ _HT	(Ho) _{0,60} : (Ni) _{0,40}	$-39188,871 + 3,444008 \times T$ $G_{\text{Ho:Ni}}^{\text{Ho}_3\text{Ni}_2\text{-HT}} - 0,400 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{\text{fcc-A1}} - 0,600 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp-A3}} =$ $0,600 \times \text{GHSERHo} + 0,400 \times \text{GHSErNi}$ $-38700 + 2,98 \times T$
HoNi	(Ho) _{0,50} : (Ni) _{0,50}	$G_{\text{Ho:Ni}}^{\text{HoNi}} - 0,500 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{\text{fcc-A1}} - 0,500 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp-A3}} =$ $0,500 \times \text{GHSERHo} + 0,500 \times \text{GHSErNi}$ $-49153,493 + 7,8070661 \times T$
HoNi ₂	(Ho) _{0,333} : (Ho :Ni) _{0,667}	$G_{\text{Ho:Ho}}^{\text{HoNi}_2} - 0,333 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp-A3}} =$ $\text{GHSErHo} + 10000$ $G_{\text{Ho:Ni}}^{\text{HoNi}_2} - 0,333 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{\text{fcc-A1}} - 0,667 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp-A3}} =$ $0,333 \times \text{GHSERHo} + 0,667 \times \text{GHSErNi}$ $-43922,998 + 4,6890000 \times T$ $L_{\text{Ho:Ho,Ni}}^{\text{HoNi}_2} = -32000 + 8 \times T$
HoNi ₃	(Ho) _{0,250} : (Ni) _{0,750}	$G_{\text{Ho:Ni}}^{\text{HoNi}_3} - 0,750 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{\text{fcc-A1}} - 0,250 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp-A3}} =$ $0,250 \times \text{GHSERHo} + 0,750 \times \text{GHSErNi}$ $-41469,053 + 5,3658079 \times T$
Ho ₂ Ni ₇	(Ho) _{0,222} : (Ni) _{0,778}	$G_{\text{Ho:Ni}}^{\text{Ho}_2\text{Ni}_7} - 0,222 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{\text{fcc-A1}} - 0,778 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp-A3}} =$ $0,222 \times \text{GHSERHo} + 0,778 \times \text{GHSErNi}$ $-40674,717 + 6,0498853 \times T$
HoNi ₅	(Ho) _{0,167} : (Ni) _{0,833}	$G_{\text{Ho:Ni}}^{\text{HoNi}_5} - 0,167 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{\text{fcc-A1}} - 0,833 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp-A3}} =$ $0,167 \times \text{GHSERHo} + 0,833 \times \text{GHSErNi}$ $-35569,712 + 5,7631969 \times T$
Ho ₂ Ni ₁₇	(Ho) _{0,105} : (Ni) _{0,895}	$G_{\text{Ho:Ni}}^{\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}} - 0,105 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{\text{fcc-A1}} - 0,895 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp-A3}} =$ $0,105 \times \text{GHSERHo} + 0,895 \times \text{GHSErNi}$ $-23178,496 + 3,859 \times T$

(Va)* : Lacune.

Toutes les valeurs des paramètres thermodynamiques énumérés dans le tableau 4.8 doivent être utilisés pour calculer la bonne température. Dans la figure 4.9b, un zoom montre la plage d'homogénéité du composé HoNi₂ (non-stœchiométrique en Ho), et comparée aux données expérimentales. La forme du domaine calculé du composé intermétallique HoNi₂ est due au modèle utilisé dans le logiciel Thermo-Calc [Sundman *et al.*, 1985]. Lorsque la température diminue, ce domaine se rétrécit, mais conserve sa limite 0,667 at. Ni. A haute température (T = 1050 °C), l'extension de la gamme d'homogénéité est en bon accord avec les données expérimentales de Huaiying *et al.* [Huaiying *et al.*, 1991] (comprises entre 0,655 à 0,667 at. Ni).

TABLEAU 4.7 – Températures de Curie expérimentales et moments magnétiques expérimentaux des composés intermétalliques du système Ni–Ho.

Phases	Température de Curie, °C	Moment magnétique, μ_B $\text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$.	Références
Ho ₃ Ni	20,0 ($T_{\text{Néel}}$)	7,30	[Buschow, 1977]
Ho ₃ Ni ₂	33,0	10,90	[Dong <i>et al.</i> , 2011]
HoNi	37,5	10,70	[Blanco <i>et al.</i> , 1995]
	39,2	–	[Blanco <i>et al.</i> , 1995]
	37,0	–	[Gignoux <i>et al.</i> , 1973]
	56,0	8,27	[Buschow, 1977]
HoNi ₂	16,0	–	[Gignoux <i>et al.</i> , 1975]
	16,0 (paramag.)	–	[Gignoux <i>et al.</i> , 1975]
	13,4	7,55	[Gignoux <i>et al.</i> , 1975]
	22,0	8,40	[Farrell & Wallace, 1966]
	20,0 (paramag.)	8,80	[Buschow, 1977]
HoNi ₃	66,0	7,84	[Buschow, 1977]
HoNi ₅	23,0	–	[Dong <i>et al.</i> , 2011]
	4,20	–	[Kayzel, 1997]
	20,50	7,50	[Buschow, 1977]
Ho ₂ Ni ₇	70,0	6,28	[Buschow, 1977]
Ho ₂ Ni ₁₇	162	12,20	[Pop <i>et al.</i> , 1993]
	611	13,80 (paramag.)	[Pop <i>et al.</i> , 1993]
	–	15,40 (calc.)	[Pop <i>et al.</i> , 1993]
	162	13,0	[Buschow, 1977]
Ni fcc_A1	633	0,52	[Dinsdale, 1991]
Ni bcc_A2	575	0,85	[Dinsdale, 1991]

TABLEAU 4.9 – Réactions invariantes dans le système Ni–Ho. Comparaison entre les données expérimentales de Huaiying et al. [Huaiying *et al.*, 1991] et celles calculées après l’optimisation en utilisant le modèle de Redlich–Kister.

Réaction	Compositions respectives des phases (at. % Ni)			Tempér- ature, °C	Référence
Liq $\rightleftharpoons$ Ho	0,00	0,00	–	1474	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	0,00	0,00	–	1474	Ce travail
Liq + Ho $\rightleftharpoons$ Ho ₃ Ni	29,0	0,00	25,0	750	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	25,63	0,00	25,0	741	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ Ho ₃ Ni + Ho ₂ Ni ₃ LT	30,0	25,0	40,0	720	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	28,13	25,0	40,0	733	Ce travail
Ho ₂ Ni ₃ LT $\rightleftharpoons$ Ho ₂ Ni ₃ HT	40,0	40,0	–	760	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	40,0	40,0	–	758	Ce travail
Liq + HoNi $\rightleftharpoons$ Ho ₂ Ni ₃ HT	38,0	50,0	40,0	970	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	39,44	50,0	40,0	968	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ HoNi	50,0	50,0	–	1060	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	50,0	50,0	–	1060	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ HoNi + HoNi ₂	54,0	50,0	65,6	975	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	53,55	50,0	65,9	1049	Ce travail
Liq + HoNi ₃ $\rightleftharpoons$ HoNi ₂	63,0	75,0	66,7	1195	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	64,00	75,0	66,7	1195	Ce travail
Liq + Ho ₇ Ni ₂ $\rightleftharpoons$ HoNi ₃	70,0	77,8	75,0	1285	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	70,19	77,8	75,0	1285	Ce travail
Liq + Ho ₅ Ni $\rightleftharpoons$ Ho ₇ Ni ₂	74,0	83,3	77,8	1320	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	75,87	83,3	77,8	1320	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ Ho ₅ Ni	83,3	83,3	–	1370	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	78,3	–	77,8	1370	Ce travail
Liq + Ho ₅ Ni $\rightleftharpoons$ Ho ₁₇ Ni ₂	92,0	83,3	89,5	1290	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	91,93	83,3	90,5	1290	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ Ho ₁₇ Ni ₂ + fcc_A1	93,0	89,5	100	1280	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]

	93,14	89,5	100	1290	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ fcc_A1	100,0	100,0	–	1455	[Huaiying <i>et al.</i> , 1991]
	100,0	100,0	–	1455	Ce travail

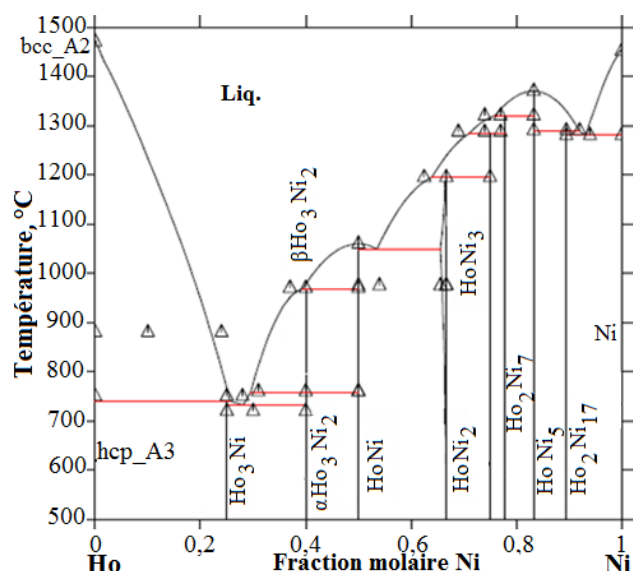


FIGURE 4.8 – Diagramme de phases calculé du système Ni–Ho (ligne continue) avec les données optimisées dans ce travail, comparé aux données expérimentales Δ de Huaiying *et al.* [Huaiying *et al.*, 1991].

Les enthalpies de mélange intégrales calculées (HMR) de la phase liquide aux températures 1500, 1760 et 2000 K sont superposées (ligne continue) et présentées dans la figure 4.10. Le minimum de la courbe symétrique est observé à $x_{(Ni)} = 0,5$ et $HMR = -38000 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$. Cette valeur est en accord satisfaisant avec celle donnée par Nikolaenko et Beloborodova [Nikolaenko & Beloborodova, 1991]. Les courbes de l'énergie libre de Gibbs (GMR) calculées à 1500 K (ligne en pointillés) et 2000 K (ligne continue) diffèrent lorsque la température T augmente, $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$ diminue comme attendu, à cause du terme $T \times \Delta S$ avec ΔS qui est négatif.

Dans le tableau 4.6 et la figure 4.11 nous avons comparé les enthalpies HMR (ligne continue) et les énergies libres de Gibbs GMR (ligne discontinue) calculées des neuf composés avec certaines données expérimentales de Guo et Kleppa [Guo & Kleppa, 1998], prédites (ligne pointillée) [Niessen *et al.*, 1988] et calculées à partir de [Dębski *et al.*, 2014].

La méthode de Miedema permet d'avoir des valeurs approximatives des enthalpies lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible pour une phase.

Les entropies de formation SMR (trait plein) et les capacités calorifiques C_p (trait en pointillés) des différents composés stœchiométriques sont également indiquées dans le tableau 4.6 et la figure 4.12. On notera que seulement cinq valeurs expérimentales ont été déterminées : quatre par DSC pour HoNi et HoNi₅ par [Guo & Kleppa, 1996, 1998] et la cinquième par FEM pour Ho₂Ni₁₇ [Gozzi & Iervolino, 2005].

Nous avons interpolé quelques paramètres thermodynamiques pour avoir une valeur de départ raisonnable pour commencer l'optimisation (voir le tableau 4.6).

Nous avons vérifié que lorsque la phase liquide est suspendue lors du calcul du diagramme de phases, à des températures élevées, les composés intermétalliques disparaissent et les solutions solides terminales bcc_A2 (Ho), fcc_A1 (Ni) existent respectivement dans les côtés riches en Ho ou Ni [Dinsdale, 1991], tandis qu'entre ces domaines monophasés, le domaine biphasé [(bcc_A2) Ho + (fcc_A1) Ni] est stable comme prévu (voir la figure 4.13).

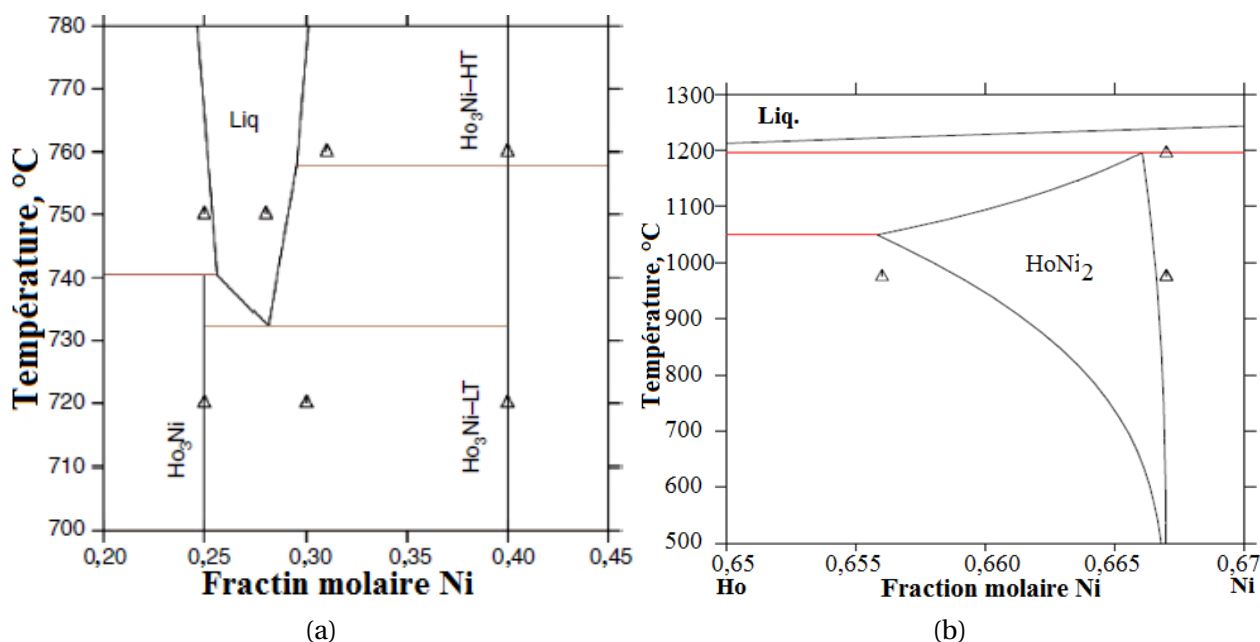


FIGURE 4.9 – Partie agrandie du diagramme de phases Ho–Ni calculé dans le côté riche en Ho (a) et montrant le domaine d’homogénéité de la phase HoNi₂ (sous-stœchiométrique en Ho) entre 0,655 à 0,667 at. Ho (b).

4.2.5 Conclusion

Un ensemble cohérent de paramètres thermodynamiques a été établi pour les différentes phases du système Holmium–Nickel qui ne l’avaient pas eu auparavant (par optimisation puis calcul). Un bon accord a été obtenu entre le diagramme de phases expérimental et celui calculé. Un accord satisfaisant a été également obtenu entre les enthalpies, les entropies et les capacités calorifiques expérimentales et calculées. D’autres données expérimentales sont nécessaires, notamment en ce qui concerne les enthalpies intégrales ou partielles de mélange de la phase liquide afin d’améliorer le présent travail.

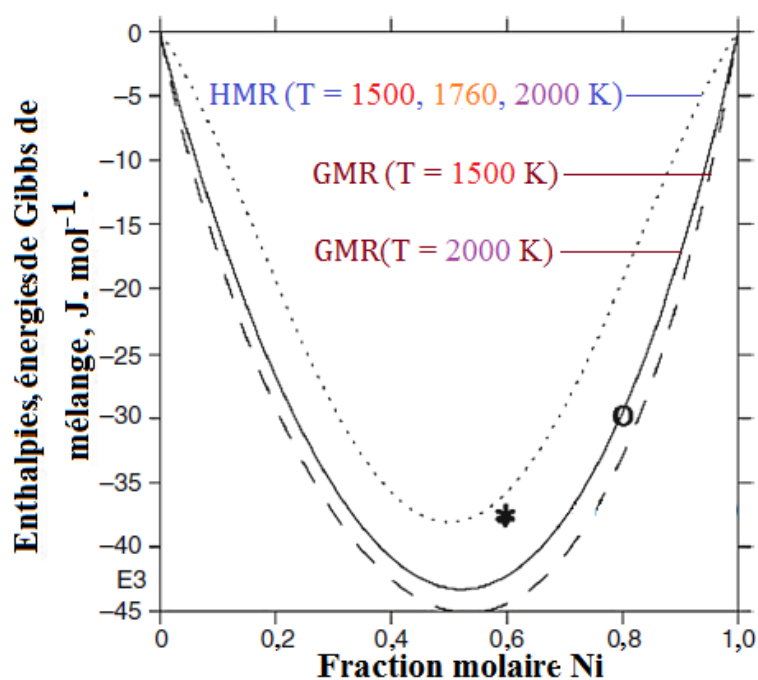


FIGURE 4.10 – Enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide calculées à $T = 1500$ K et 2000 K (ligne en pointillées). Énergies libres de Gibbs de la phase liquide calculées à $T = 1500$ K (ligne discontinue), à $T = 2000$ K (ligne continue) comparées aux résultats expérimentaux * et O de [Nikolaenko & Beloborodova, 1991] (les états de référence sont : Ho liquide et Ni liquide).

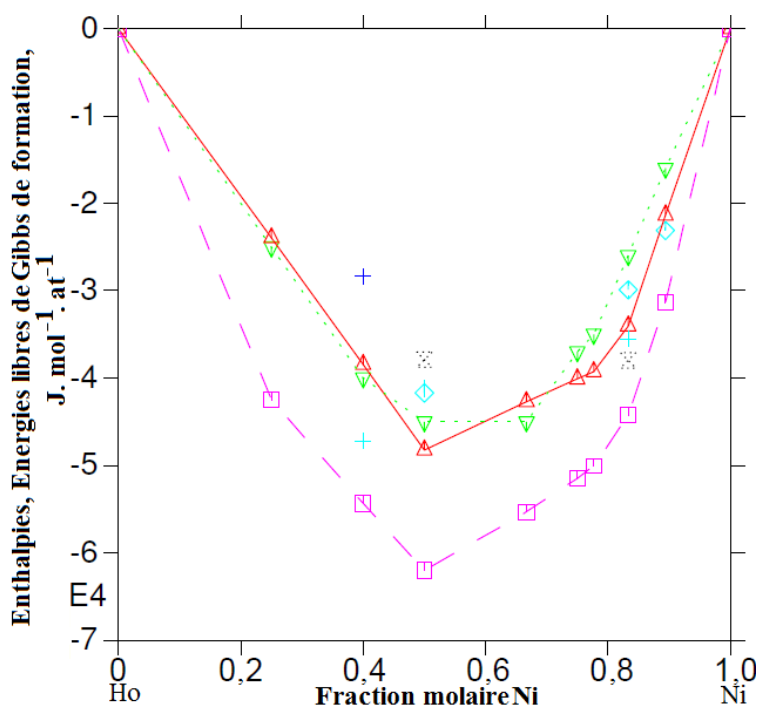


FIGURE 4.11 – Comparaison des enthalpies de formation et énergies libres de Gibbs calculées des neuf composés intermétalliques avec les données expérimentales. HMR calculée avec les présentes données (ligne continue avec Δ), HMR prédites à partir du modèle de Miedema [Dębski *et al.*, 2014] (ligne en pointillée avec ∇), GMR calculée avec les présentes données (line discontinue avec $\square$). (+) donnée calculée de $\beta\text{Ho}_3\text{Ni}_2$; ($\diamond$) donnée expérimentale de [Guo & Kleppa, 1998] avec | est la faible incertitude d'erreur sur HoNi et HoNi_5 ; ($\boxtimes$) (HMR par DSC) [Guo & Kleppa, 1998]; (O) mesuré par le biais FEM par Gozzi et Iervolino [Gozzi & Iervolino, 2005].

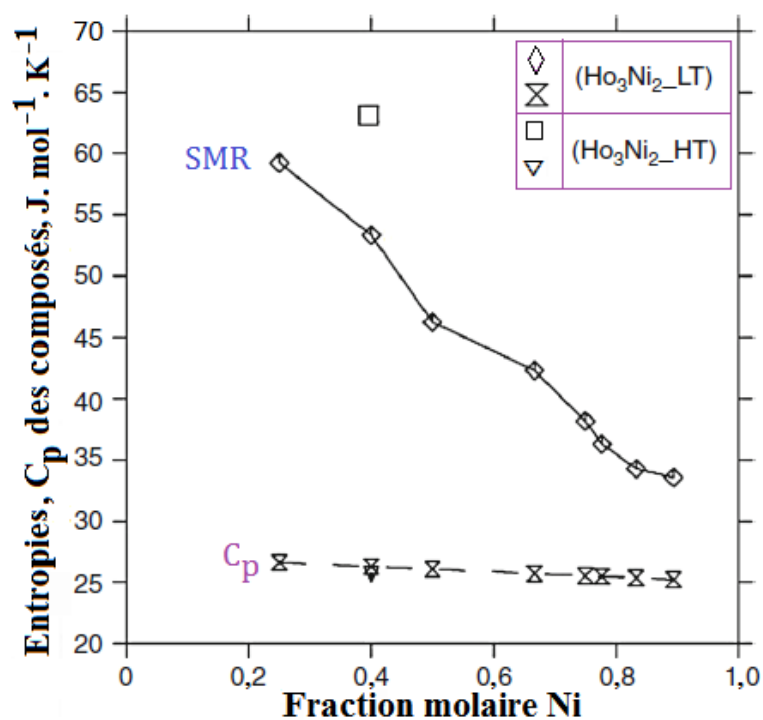


FIGURE 4.12 – Entropies (ligne continue) et capacités calorifiques (ligne discontinue) des composés intermétalliques du système Ho–Ni.

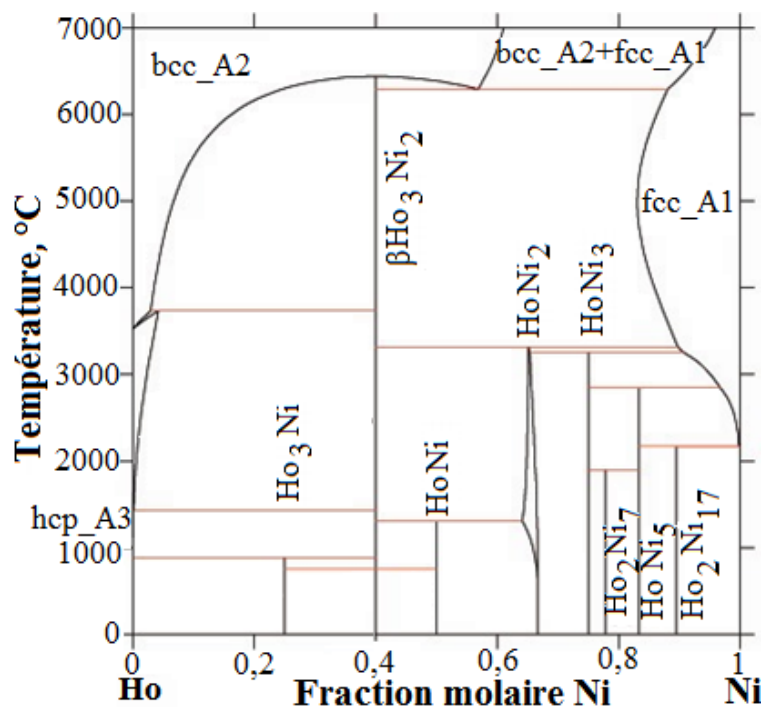


FIGURE 4.13 – Diagramme de phases Ho–Ni calculé lorsque la phase liquide est suspendue.

4.3 Systèmes Ni–Yb et Ni–Eu

4.3.1 Introduction

Face aux énormes difficultés expérimentales d'obtention d'un échantillon compact non-oxydé, de travailler avec des alliages liquides liés aux pressions de vapeur élevées et de l'agressivité chimique des matériaux d'étalonnage et celles qui constituent les creusets, les deux systèmes Ni–Yb et Ni–Eu restent moins étudiés par rapport aux autres systèmes composés d'un métal appartenant à la famille des lanthanides (Ln) et d'un métal de transition. La pression de vapeur des lanthanides (Ln) liquides est assez élevée, pour l'Yb elle atteint 10^4 Pa à la température $T = 993$ °C et 1830 Pa à la température de fusion d'Ytterbium, pour l'Eu 10^4 Pa à la température $T = 1179$ °C et 155 Pa à la température de fusion d'Europium. Par conséquent, les propriétés physico-chimiques de ces deux systèmes restent peu étudiées et ses utilisations pratiques demeurent au-delà de toute considération [Haynes, 2013].

4.3.2 Évaluation des données expérimentales

Système Ni–Yb

Les données expérimentales sur le système Ni–Yb sont limitées. En utilisant XRD, Buschow [Buschow, 1972] a étudié les cinq composés intermétalliques du système binaire Ni–Yb : NiYb (_LT et _HT), Ni₂Yb, Ni₃Yb, Ni₅Yb et Ni₁₇Yb₂. Par la suite, Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] ont déterminé le diagramme de phases du système Ni–Yb par XRD, ATD et EPMA. Dans le travail de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973], les deux composés NiYb et Ni₃Yb naissent selon des fusions congruentes aux températures 1035 °C et 1310 °C, respectivement, tandis que NiYb montre une transformation polymorphique NiYb-HT $\rightleftharpoons$ NiYb-LT à 1000 °C. Les composés Ni₂Yb, Ni₅Yb et Ni₁₇Yb₂ naissent par des réactions péritectiques aux températures 1255, 1295 et 1245 °C, respectivement. Trois réactions eutectiques ont été définies : Liq $\rightleftharpoons$ fcc_A1 + Ni₁₇Yb₂ à 1230 °C et 7,5 at. % Yb, Liq $\rightleftharpoons$ Ni₂Yb + NiYb-LT à 990 °C et 46,0 at. % Yb et Liq $\rightleftharpoons$ NiYb + fcc_A1 à 790 °C et ~ 98,0 at. % Yb. Selon [Palenzona & Cirafici, 1973], de 55 à 90 at. % Yb, Yb et NiYb donnent lieu à l'état liquide, à un écart de non-miscibilité qui s'étend au-dessus de 1025 °C.

Les structures cristallines des phases présentes dans le diagramme de phases Ni–Yb sont rapportées dans le tableau 4.10. Les structures cristallines des phases NiYb et Ni₂Yb ont été confirmées par [Ensslen *et al.*, 1983], mais aucun détail n'a été donné. La structure cristalline de la phase NiYb-HT observée par [Buschow, 1972] n'a pas été déterminée expérimentalement.

Très récemment, Berezutskii *et al.* [Berezutskii *et al.*, 2014] ont publié un important travail expérimental par le biais de DSC, qui a consisté à déterminer les enthalpies de mélange de la phase liquide des deux systèmes Ni–Yb et Ni–Eu, et à calculer des grandeurs thermodynamiques dans une large gamme de températures et de composition atomique (at. % Yb). En se basant sur les résultats obtenus dans le précédent travail et d'une point de vue thermodynamique, Berezutskii *et al.* [Berezutskii *et al.*, 2014] a vérifié les diagrammes de phases des deux systèmes Ni–Yb et Ni–Eu déterminés par Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] et Tung et Nash [Tung & Nash, 1989], respectivement.

Le diagramme de phases proposé par Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] a été révisé par Nash [Nash, 1989]. les résultats trouvées sont en coïncidence sauf la réaction eutectique Liq $\rightleftharpoons$ NiYb-LT + fcc_A1, qui est rapporté à 805 °C au lieu de 790 °C. Les détails des différentes réactions invariantes dans le système Ni–Yb sont présentés dans le tableau 4.11.

Berezutskii *et al.* [Berezutskii *et al.*, 2014] ont suggéré un modèle établi par [Kubaschewski *et al.*, 1967] afin de déterminer les entropies de mélange d'excès ΔS^{exp} . Selon ce modèle, ces

dernières sont proportionnelles aux enthalpies de mélange ΔH^{exp} dans toute la gamme de composition selon l'équation semi-empirique : $\Delta S^{exp} = \Delta H \times 6,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Les valeurs obtenues confortent remarquablement avec le diagramme de phases calculé selon les modèles de [Berezutskii *et al.*, 2014] et celles prises à partir de la littérature.

Berezutskii *et al.* [Berezutskii *et al.*, 2014] ont déterminé les activités des composés intermétalliques présentes dans le système Ni–Yb à $T = 1600 \text{ K}$.

Après une analyse des diagrammes de phases similaires à Ni–Yb, c-à-d. Ni–Ln (Ln = La [Okamoto, 2002], Ce [Okamoto, 2009], Pr [Pan & Nash, 1989], Nd [Pan & Zheng, 1985], Sm [Borzzone *et al.*, 2001], Gd [Pan *et al.*, 1986], Dy [Jian-xuan & Chun-Zheng, 2005], Ho [Huaiying *et al.*, 1991], Er [Buschow, 1968] et Tb [Okamoto, 2005]), Berezutskii *et al.* [Berezutskii *et al.*, 2014], a conclu que le diagramme de phases proposé par Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] montre des situations discutables.

Selon cet auteur, si nous sommes d'accord avec le point de vue de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973], les composés de prédominance importante en nickel devraient contenir Yb de valence 3, similaire aux autres lanthanides, et les propriétés de ces composés peuvent être pas très différentes de celles des composés analogues présentes dans les lanthanides voisins. Mais l'analogie complète n'est pas prévue, car le processus d'élévation de valence d'Yb à 3 est défavorable énergétiquement.

Régulièrement, il devrait être prévu une diminution de la stabilité des phases solides contenant de grande quantité d'Yb, par rapport aux autres lanthanides. En revanche, il est indiqué par Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973], que le composé Ni_3Yb est le plus réfractaire dans le système Ni–Yb, alors que pour tous les autres systèmes Ni–Ln, les composés Ni_5Ln sont les plus réfractaires. Ce fait rend les résultats obtenus dans l'étude de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] douteux.

Il y a deux faits qui s'opposent à la fusion congruente de Ni_3Yb à 1310°C :

- Premièrement, si ce point prend une telle place sur le diagramme de phases, le liquidus dans la plage de composition $0,25 < x_{\text{Ni}} < 0,50$ devrait être très raide. À partir des considérations thermodynamiques, cela peut indiquer un très faible effet exothermique durant la formation des phases solides Ni_3Yb et Ni_2Yb , sinon les activités des composés doivent être changées brusquement dans cette gamme de composition (cela est équivalent à une valeur très grande de d^2G/dx_{Yb}^2). Selon Brutti *et al.* [Brutti *et al.*, 2002], $\Delta_f H(\text{Ni}_2\text{Yb}) = -32,0$ et $\Delta_f H(\text{Ni}_3\text{Yb}) = -26,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$, ce sont des effets exothermiques importants par rapport aux alliages Ni–Ln liquides de la même composition. Et le changement brusque dans les activités des composants dans cette gamme de compositions (équivalent à la forte affinité entre les composants) est extrêmement improbable, puisque cette région est voisine de la gamme de démixtion de la phase liquide, où les activités des composants ne changent pas avec la concentration, et la pente de la courbe de liquidus devient horizontale pour aller vers la spinodale.
- Deuxièmement, un problème d'interaction de la fusion du composé Ni–Yb (à $x_{\text{Yb}} < 0,25$) avec des creusets de molybdène a été discuté par Nash [Nash, 1989]. Il est connu que les lanthanides ne dissolvent pas le molybdène, tandis que le nickel forme un eutectique à $x_{\text{Mo}} = 0,33$ ainsi que le composé MoNi [Massalski *et al.*, 1990]. La contamination des alliages à base de molybdène dans les expériences de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] devrait être importante non seulement pour $x_{\text{Yb}} < 0,25$, mais aussi pour $0,25 < x_{\text{Yb}} < 0,5$, parce que l'activité du nickel est encore assez élevée dans cette gamme de composition. Ainsi, le liquidus dans la gamme $0,25 < x_{\text{Yb}} < 0,50$ déterminée par Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973], ne peut être considéré comme fiable.

TABEAU 4.10 – Structures cristallines des phases présentes dans les système Ni–RE (RE = Yb, Eu).

Phase	Compo- sition at. % Yb	Symbole utilisé dans Thermo–Calc	Symbole Pear- son	Groupe d'espace	Structure	Format du modèle en sous-réseaux	Modèle utilisé	Références
Ni–Yb								
(Ni)	0,00	fcc_A1	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	Cu	(Ni,Yb) ₁ : (Va) ₁ [*]	SM	[Gschneidner Jr & Calderwood, 1986] [Nash, 1989]
Ni ₁₇ Yb ₂	10,50	...	(a)	$P6_3/mmc$	Ni ₁₇ Th ₂	(Ni) ₁₇ : (Yb) ₂	TSM	[Buschow, 1972] [Palenzona & Cirafici, 1973]
Ni ₅ Yb	16,70	D2 _d	<i>hP6</i>	$P6/mmm$	Cu ₅ Ca	(Ni) ₅ : (Yb) ₁	TSM	[Buschow, 1972; Haszko, 1960a] [Palenzona & Cirafici, 1973]
Ni ₃ Yb	25,0	...	(b)	$R\bar{3}m$	Ni ₃ Pu	(Ni) ₃ : (Yb) ₁	TSM	[Buschow, 1972; Lemaire, 1969] [Palenzona & Cirafici, 1973]
Ni ₂ Yb	33,3	C15	<i>cF24</i>	$Fd\bar{3}m$	Cu ₂ Mg	(Ni) ₂ : (Yb) ₁	TSM	[Buschow, 1972; Haszko, 1960a] [Palenzona & Cirafici, 1973]
αNiYb	50,00	B27	<i>oP8</i>	$Pnma$	FeB	(Ni) ₁ : (Yb) ₁	TSM	[Buschow, 1972; Palenzona & Cirafici, 1973]

β NiYb	50, 00	...	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	FeB	(Ni) ₁ : (Yb) ₁	TSM	[Buschow, 1972; Palenzona & Cirafici, 1973]
γ Yb (c)	100	bcc_A2	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	W	(Ni,Yb) ₁ : (Va) ₃ *	SM	[Gschneidner Jr & Calderwood, 1986]
β Yb (d)	100	fcc_A1	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu	(Ni,Yb) ₁ : (Va) ₁ *	SM	[Gschneidner Jr & Calderwood, 1986]
α Yb (e)	100	hcp_A3	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	Mg	(Ni,Yb) ₁ : (Va) _{0,5} *	SM	[Gschneidner Jr & Calderwood, 1986]
Ni–Eu								
(Ni)	0, 00	fcc_A1	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu	(Ni,Yb) ₁ : (Va) ₁ *	SM	[Gschneidner Jr & Calderwood, 1986]
Ni ₁₇ Eu ₂	10, 50	...	(a)	<i>P6₃/mmc</i>	Ni ₁₇ Th ₂	(Ni) ₁₇ : (Eu) ₂	TSM	[Savitskii <i>et al.</i> , 1967; Terekhova, 1967]
Ni ₅ Eu	16, 70	D2 _d	<i>hP6</i>	<i>P6/mmm</i>	Cu ₅ Ca	(Ni) ₅ : (Eu) ₁	TSM	[Gavra <i>et al.</i> , 1985; Oliver <i>et al.</i> , 1978]
								[Terekhova, 1967]
Ni ₂ Eu	33, 3	C36	<i>cF24</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	Ni ₂ Mg	(Ni) ₂ : (Eu) ₁	TSM	[Ning <i>et al.</i> , 1989]
(Eu)	100	bcc_A2	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	W	(Ni,Eu) ₁ : (Va) ₃ *	SM	[Gschneidner Jr & Calderwood, 1986]

(Va)* = Lacune.

(a) Hexagonal.

(b) Rhombohedral.

(c) De 795 à 819 °C.

(d) De –3 à 795 °C.

(e) < –3 °C.

Par conséquent, Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] ont présenté le liquidus du diagramme de phases du système Ni–Yb montré dans la figure 4.14 en comparaison avec celui déterminé par Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973].

TABLEAU 4.11 – Réactions invariantes dans le système Ni–Yb. Comparaison entre les différentes données expérimentales et celles calculées après les deux optimisations I et II en utilisant les polynômes de Redlich–Kister.

Réaction	Compositions respectives des phases (at. % Yb)			Température, °C	Référence
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{fcc_Al} + \text{Ni}_{17}\text{Yb}_2$	8,0	0,00	10,5	1230	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	7,3	0,00	10,5	1222	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	8,0	0,00	10,5	1235	Ce travail ^I
	7,2	0,00	10,5	1185	Ce travail ^{II}
$\text{Liq} + \text{Ni}_5\text{Yb} \rightleftharpoons \text{Ni}_{17}\text{Yb}_2$	8,5	16,67	10,5	1245	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	10,5	16,67	10,5	1245	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	10,0	16,67	10,5	1247	Ce travail ^I
	10,5	16,67	10,7	1215	Ce travail ^{II}
$\text{Liq} + \text{Ni}_3\text{Yb} \rightleftharpoons \text{Ni}_5\text{Yb}$	15,2	25,0	16,67	1295	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	–	25,0	16,67	–	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	11,2	25,0	16,67	1244	Ce travail ^I
	–	25,0	16,67	1138,7	Ce travail ^{II}
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Ni}_5\text{Yb}$	–	–	–	–	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	16,67	–	–	1300	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	16,67	16,67	–	1300	Ce travail ^I
	16,67	16,67	–	1277	Ce travail ^{II}
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{Yb}$	25,0	–	–	1310	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	16,67	–	–	1300	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	24,8	–	–	1314	Ce travail ^I
	–	–	–	–	Ce travail ^{II}
$\text{Liq} + \text{Ni}_3\text{Yb} \rightleftharpoons \text{Ni}_5\text{Yb}$	15,2	–	–	1295	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	28,00	16,67	25,00	1173	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	20,50	16,67	25,00	1272	Ce travail ^I
	–	–	–	–	Ce travail ^{II}
$\text{Liq} + \text{Ni}_3\text{Yb} \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{Yb}$	34,5	25,0	0,667	1255	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]

	43,6	25,0	0,667	1057	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	30,9	25,0	0,667	1248	Ce travail ^I
	40,6	25,0	0,667	1057	Ce travail ^{II}
Liq $\rightleftharpoons$ NiYb_HT	50,0	50,0	–	1035	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	50,0	50,0	–	1035	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	50,0	50,0	–	1026	Ce travail ^I
	50,0	50,0	–	1030	Ce travail ^{II}
NiYb_LT $\rightleftharpoons$ NiYb_HT	50,0	50,0	–	1000	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	–	–	–	–	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	50,0	50,0		998	Ce travail ^I
	–	–	–	–	Ce travail ^{II}
Liq $\rightleftharpoons$ Ni ₂ Yb + NiYb_LT	45,5	33,3	50,0	990	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	–	–	–	–	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	48,2	33,3	50,0	1025	Ce travail ^I
	47,8	33,3	50,0	1030	Ce travail ^{II}
Liq $\neq$ 1 $\rightleftharpoons$ Liq $\neq$ 2 +	53,60	90,90	–	1025	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
NiYb_LT	53,60	90,90	–	1033	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	55,00	91,60	–	1016	Ce travail ^I
	52,70	87,00	–	1030	Ce travail ^{II}
Haut point du	75,0		–	1230	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
monotectique	67,5		–	1249	Ce travail ^I
Liq $\rightleftharpoons$ fcc_A1 + NiYb_LT	98,00	100,0	50,0	805	[Nash, 1989; Palenzona & Cirafici, 1973]
	98,10	100,0	50,0	805	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	98,20	100,0	50,0	805	Ce travail ^I
	98,60	100,0	50,0	807	Ce travail ^{II}
Liq $\rightleftharpoons$ NiYb_LT	–	–	50,0	1030,5	Ce travail ^{II}

Les propriétés magnétiques des phases intermédiaires dans le système Ni–Yb ont été étudiées expérimentalement par [Bleaney, 1963a,b; Carfagna & Wallace, 1968; Klaasse *et al.*, 1977; Nesbitt *et al.*, 1962; Nowik & Dunlap, 1973] et théoriquement par [Nowik *et al.*, 1967].

Brutti *et al.* [Brutti *et al.*, 2002] ont rapporté les enthalpies de formation à T= 298 K pour les composés solides : Ni₁₇Yb₂, Ni₅Yb, Ni₃Yb, Ni₂Yb et NiYb au moyen des mesures tensimétriques KEM (Knudsen effusion–mass spectrometry et Knudsen effusion–weightloss) et DSC. Cependant, l’enthalpie de formation de la phase Ni₂Yb rapporté par Borzone *et al.* [Borzone *et al.*, 1995] est plus grande que celle obtenue par Brutti *et al.* [Brutti *et al.*, 2002]. Miedema *et al.* [Miedema *et al.*, 1977] et Bayanov *et al.* [Bayanov, 1973] ont calculé les valeurs des enthalpies de formation des composés du système Ni–Yb. Les données expérimentales de [Brutti *et al.*,

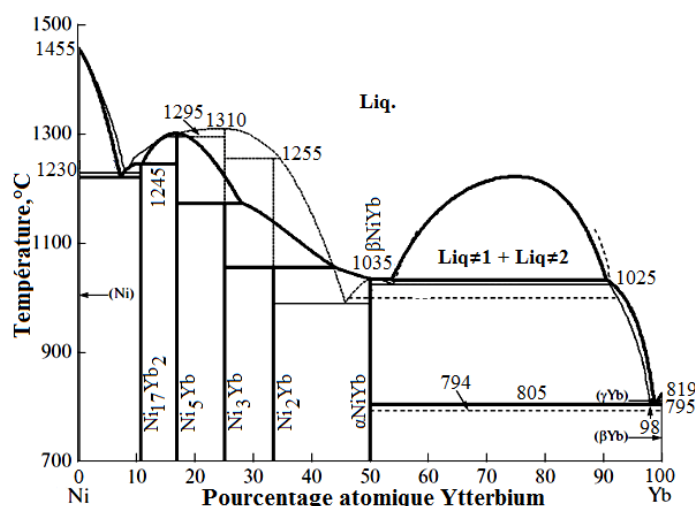


FIGURE 4.14 – Diagramme de phases évalué du système Ni–Yb présenté par Berezhutskii et al. [Berezhutskii et al., 2014] (ligne continue en gras) en comparaison avec celui expérimental de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] (ligne en pointillée).

2002] ont été utilisées pour évaluer les paramètres thermodynamiques de la présente modélisation. Ces données sont collectées à partir de la littérature dans le tableau 4.12. Les données calculées par Berezhutskii et al. [Berezhutskii et al., 2014] concernant les enthalpies et entropies de formation sont aussi répertoriées dans le tableau 4.12.

Selon Berezhutskii et al. [Berezhutskii et al., 2014], les enthalpies de formation mesurées par Brutti et al. [Brutti et al., 2002] sont douteuses. La valeur maximale des enthalpies de formation (de -30 à -32 kJ. mol $^{-1}$.) selon [Brutti et al., 2002] est attribuée au composé Ni₂Yb. Ce nombre est trois fois supérieur à la valeur absolue de l'enthalpie de mélange pour la même composition, et il est excessivement déplacé vers Yb (alors que le minimum des enthalpies intégrales de mélange a été observé à $x_{Yb} = 0,24$). De plus, puisque les températures de fusion des composés intermétalliques sont égaux, les valeurs les plus négatives des enthalpies et entropies de formation correspondent aux composés de composition de liquidus moins raides.

Système Ni–Eu

Par le biais d'ATD, XRD, EPMA et mesures de dureté, Savitskii et al. [Savitskii et al., 1967] ont étudié le diagramme d'équilibre entre phases du système Ni–Eu. Dix alliages contenant de 0 à 4 at. % Eu et un alliage contenant environ 19 at. % Eu ont été préparé à partir d'électrolytique du Ni et Eu contenant $< 0,23$ wt. % d'impuretés. Deux composés ont été établies dans ces deux gammes de composition : Ni₁₇Eu₂ et Ni₅Eu. La formation péritectique proposée de Ni₁₇Eu₂ n'a pas été discutée ou documentée par les preuves thermiques ou métallographiques par [Savitskii et al., 1967]. En remarquant que l'alliage contenant environ de 19 at. % Eu fondu à 1440 ± 10 °C, [Savitskii et al., 1967] suppose que Ni₅Eu fond d'une manière congruente près de cette température. Avant les travaux de [Savitskii et al., 1967], Chechernikov et al. [Chechernikov et al., 1965] ont utilisé l'électrolytique Ni (pur 99,9 at. %) et Eu contenant moins de 0,1 at. % Sm et Gd, 0,075 at. % Ca, 0,01 at. % Fe, 0,005 at. % Cu et 0,04 at. % Ta, a indiqué que la réaction eutectique $\text{Liq} \rightleftharpoons (\text{Ni}) + \text{Ni}_{17}\text{Eu}_2$ se fait à 1190 ± 10 °C au lieu de 1200 ± 10 °C [Savitskii et al., 1967]. La composition de cette réaction a été estimée à environ de 5 à 6 at. % Eu. Le liquidus comprise entre 0 et 4 at. % Eu dans ce système a été établi et représenté par une ligne continue, alors que le reste n'a pas été déterminée. Alliages avec 0,3 at. % Eu, trempé à 1100 °C avaient une paramètre de maille de Ni égale à 0,35216 nm, par rapport à 0,35211 nm pour Ni pur [Savitskii et al., 1967] c'est à dire une expansion de 0,014 %. Par conséquent, la solubilité maximale d'Eu dans (Ni)

est conclu d’être moins de 0,3 at. %. Eu à 1100 °C et atteint le zéro à la température ambiante. Chechernikov et al. [Chechernikov *et al.*, 1965] ont obtenu les mêmes résultats en utilisant XRD et des analyses microstructure. Ils ont déterminé que le composé Ni₁₇Eu₂ est le plus réfractaire, ce qui a été confirmé par [Savitskii *et al.*, 1967] et [Terekhova, 1967]. Le composé Ni₅Eu a été signalée par [Kripyakevich & Gladishevskii, 1966] et confirmée par [Palenzona, 1967; Savitskii *et al.*, 1967; Terekhova, 1967]. Selon [Gavra *et al.*, 1985] une compilation des paramètres de maille du composé Ni₅Eu a montré des différences entre les chercheurs qui pourraient suggérer que le composé Ni₅Eu a une gamme de solubilité solide. Les efforts pour produire Ni₂Eu par [Moriarty *et al.*, 1966] ont été infructueuses. [Olcese, 1973] dans son étude sur les systèmes RE–T, (où T est un élément du groupe 8) n’a pas trouvé le composé Ni₃Eu₇.

TABLEAU 4.12 – Comparaison des enthalpies et entropies de formation calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Ni–Yb.

Composés intermétalliques	Enthalpies de formation, kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹	Entropies de formation, J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	Technique utilisée	Température, K	Références
Ni ₁₇ Yb ₂	–12,70	–	Prédiction	298,15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	–13,90 ± 0,30	–	KEM	990	[Brutti <i>et al.</i> , 2002]
	–13,85	35,07	Optimisation I	298,15	Ce travail
	–13,15	33,33	Optimisation II	298,15	Ce travail
	–14,80	–2,50	DSC	298	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	–17,00 ± 0,10	1,96 ± 0,07	FEM	298,15	[Di Pascasio <i>et al.</i> , 2002]
Ni ₅ Yb	–20,20	–	Prédiction	298,15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	–16,40	–	Calcul	990	[Bayanov, 1973]
	–20,90 ± 4,0	–	KEM	298,15	[Brutti <i>et al.</i> , 2002]
	–22,56	35,96	Optimisation I	298,15	Ce travail
	–20,47	33,50	Optimisation II	298	Ce travail
	–22,0 ± 0,10	–4,00	DSC	298	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
Ni ₃ Yb	–28,80	–	Prédiction	298,15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	–26,00 ± 4,8	–	KEM	990	[Bayanov, 1973]
	–26,45	39,75	Optimisation I	298,15	Optimisation II
	–23,42	33,98	Optimisation II	298,15	Ce travail
	–24,80	–6,00	DSC	298	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
Ni ₂ Yb	–33,60	–	Prédiction	298,15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	–30,0	–	DSC	298	[Borzone <i>et al.</i> , 2001]
	–32,0 ± 4,6	–	KEM	298,15	[Brutti <i>et al.</i> , 2002]
	–31,20	40,31	Optimisation I	298,15	Ce travail

	–22,07	36,47	Optimisation II	298	Ce travail
	–23,30	–5,30	DSC	298	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
NiYb_LT	–27,80	–	Prédiction	298, 15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
	–28,0 ± 2,0	–	DSC	298	[Brutti <i>et al.</i> , 2002]
	–28,13	–	KEM	298, 15	Ce travail
	–17,28	40,31	Optimisation I	298, 15	Ce travail
	–18,80	36,47	Optimisation II	298	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
NiYb_HT	–23,45	–	Optimisation I	298, 15	Ce travail
	–17,28	–	Optimisation II	298, 15	Ce travail
	–	–	–	–	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]

Ces résultats ont été prises par Tung et Nash [Tung & Nash, 1989] Pour dessiner un diagramme de phase partielle. Ning et al. [Ning *et al.*, 1989] ont trouvé une phase intermédiaire supplémentaire nommée Ni₂Eu. Ainsi, Okamoto [Okamoto, 1992a] a construit le diagramme de phase dans toute la gamme de concentration, voir la figure 4.15 (ligne en tirets). La formation péritectique du composé Ni₂Eu est basée sur la similitude supposée avec le système Ni–Yb. Le composé Ni₃Yb existe dans le système Ni–Yb, mais l’existence du composé Ni₃Eu n’a pas été signalée. Probablement, Ni₃Eu est méta-stable, car le point de fusion du composé Ni₅Eu est beaucoup plus élevé que celui du composé Ni₅Yb. La région entre Ni₂Eu et (Eu) est provisoirement établi en supposant la similitude avec le système Ni–Yb. L’existence du composé NiEu et la gamme d’immiscibilité liquide doit être confirmée. La pente initiale de liquidus du (Ni) est modifié dans la figure 4.15 (ligne pointillée), car selon Okamoto [Okamoto, 1992a], il était trop raide dans le diagramme de phase proposé par [Tung & Nash, 1989].

Selon Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014], le diagramme de phase du système Ni–Eu évalué par Okamoto [Okamoto, 1992a], présent des situations incertaines. En particulier, la température d’eutectique le plus proche du nickel qui semble être fortement erronée (1200 ± 10 °C). Thermodynamiquement, une telle pente de la courbe de liquidus signifierait que l’affinité du nickel dans l’euprium est extrêmement élevé, dépassant bien les paramètres analogues pour le reste des systèmes Ni–Ln. Cependant, l’expérience dit le contraire, même les effets exothermiques de mélange d’euprium dans cette région sont assez grande (–80 ... –60 kJ. mol^{–1}), ils restent inférieures deux fois par rapport aux autres lanthanides (sauf l’Yb) [Berezutskii & Ivanov, 2009; Nikolaenko & Vlasova, 1992]. En raison des faibles interactions dans le système Ni–Eu, Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] a reporté que le composé Ni₅Eu ne devrait pas être le plus réfractaire comme indiqué par Okamoto [Okamoto, 1992a]. Par conséquence, les valeurs trouvées par Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] pour les deux réactions précédentes sont : pour l’eutectique : $T_{eutectique} = 1273$ K et $x_{Eu} = 0,07$ at. et pour la fusion de Ni₅Eu : $T_{fusion} = 1397$ K.

Le liquidus du diagramme de phases du système Ni–Yb tracé par Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] est montré dans la figure 4.14 en comparaison avec celui déterminé par Tung et Nash [Tung & Nash, 1989] et évalué par Okamoto [Okamoto, 1992a].

Dans le diagramme de phase publiée par Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014], il y a deux points que nous avons remarqué :

- Dans l’équilibre eutectique à $T = 1275$ °C, quatre phases sont concernés : (Ni, fcc_A1, Liq, Eu₂Ni₁₇ et EuNi₅. Nous pensons qu’il existe deux réactions, une eutectique $Liq \rightleftharpoons (Ni)$

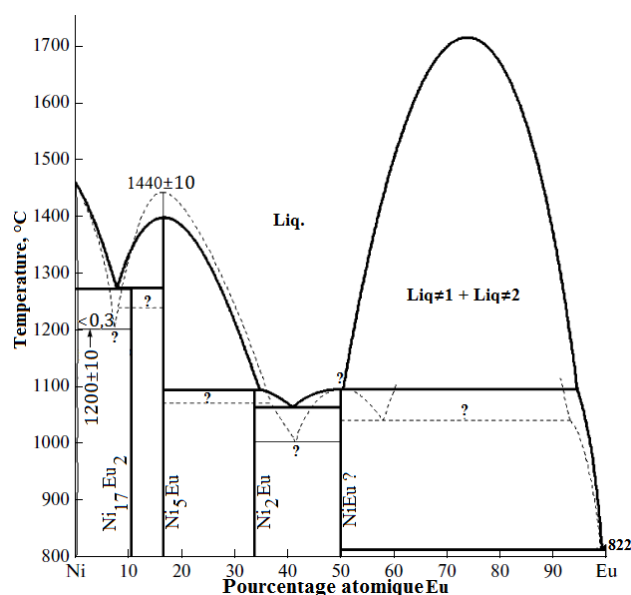


FIGURE 4.15 – Diagramme de phases évalué du système Ni–Eu présenté par Berezutskii et al. [Berezutskii et al., 2014] (ligne continue en gras) en comparaison avec celui expérimental de Tung et Nash [Tung & Nash, 1989] (ligne en pointillée).

$\text{fcc_Al} + \text{Ni}_{17}\text{Eu}_2$ et une péritectoïde $\text{Ni}_{17}\text{Eu}_2 \rightleftharpoons \text{Ni}_5\text{Eu} + \text{fcc_Al}$. Les températures de ces deux réactions invariantes sont décalées d'environ 1 °C.

- La température de fusion congruente de la phase NiEu peut être supérieure de 1 ou 2 °C à la température 1095 °C d'eutectique Liq (environ 50,1 at. Eu %) $\rightleftharpoons$ NiEu (50 at. % Eu) + Liquid $\neq$ 1 (environ 50,2 % at. Eu).

Les données des structures cristallines du système Ni–Eu sont énumérées dans le tableau 4.10. En utilisant XRD, Gschneidner et Calderwood [Gschneidner Jr & Calderwood, 1986] ont rapporté que le métal Eu pur a un volume atomique égal $28,979 \text{ cm}^3 / \text{mol.}$, une densité égale à $5,244 \text{ g} / \text{cm}^3$ et un rayon métallique moyen égal à $0,20418 \text{ nm}$. Oliver et al. [Oliver et al., 1978] ont trouvé Eu dans Ni_5Eu être trivalent, et le composé ne montre aucune preuve de l'ordre magnétique à $T = 2,6 \text{ K}$. En raison de la similitude chimique entre Ca et Eu, les deux composés intermétalliques Ni_5Ca et Ni_5Eu ont la même structure et le même volume de cellule et présentent des compositions chimiques et des propriétés physiques semblables [Gavra et al., 1985].

Tung et Nash [Tung & Nash, 1989] et Chechernikov et al. [Chechernikov et al., 1965] ont étudié les propriétés magnétiques des alliages Ni–Eu entre 300 et 1000 °C. La valeur réciproque du sensibilité spécifique $1 / \chi$ est linéaire dans une large plage de températures. Seulement à des températures très élevées, elle commence à se stabiliser. Le composé $\text{Ni}_{17}\text{Eu}_2$ a été également produit, mais ses propriétés magnétiques n'ont pas été étudiés par [Chechernikov et al., 1965] car il contient 1,0 at. % de Mo.

4.3.3 Résultats et discussion

Nous avons essayé de modéliser le système Ni–Yb pour les XL^{ÉMES} Journées d'Étude des Équilibres entre Phases JEEP 2014 –ou 40th edition of the Joint European days on Equilibrium between Phases– (JEEP)2014, avant la publication de Berezutskii et al. [Berezutskii et al., 2014]. Nous présentons ici à titre de comparaison les calculs obtenus selon deux optimisations :

Optimisation I, en se basant sur les données expérimentales :

- **Diagrammatiques** : Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] et Nash [Nash, 1989].

- **Thermodynamiques** : [Bayanov, 1973; Borzone *et al.*, 2001; Brutti *et al.*, 2002; Di Pascasio *et al.*, 2002; Niessen *et al.*, 1983].

Optimisation II, en se basant sur les résultats plus vraisemblables publiés par Berezuskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014].

Dans l'optimisation I, le diagramme de phase que nous avons calculé est en accord satisfaisant avec celui expérimental de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] et Nash [Nash, 1989] à l'exception du :

- mode de décomposition du composé Ni_5Yb qui naît selon une réaction eutectique au lieu d'une réaction péritectique,
- $\text{Ni}_{17}\text{Yb}_2$ et Ni_2Yb qui naissent selon des réactions péritectiques dégénérées,
- réaction eutectique : $\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{Yb} + \text{NiYb}_{\text{HT}}$ qui se produit à une température peu élevée.

Le diagramme de phases calculé est montré sur la figure 4.16. Un zoom de ce diagramme de phases dans le côté très riche en Yb est représenté dans la figure 4.17b. Un autre zoom montrant les modes de décompositions des phases : $\text{Ni}_{17}\text{Yb}_2$, Ni_5Yb , Ni_3Yb , Ni_2Yb et NiYb_{HT} est représenté dans la figure 4.17a.

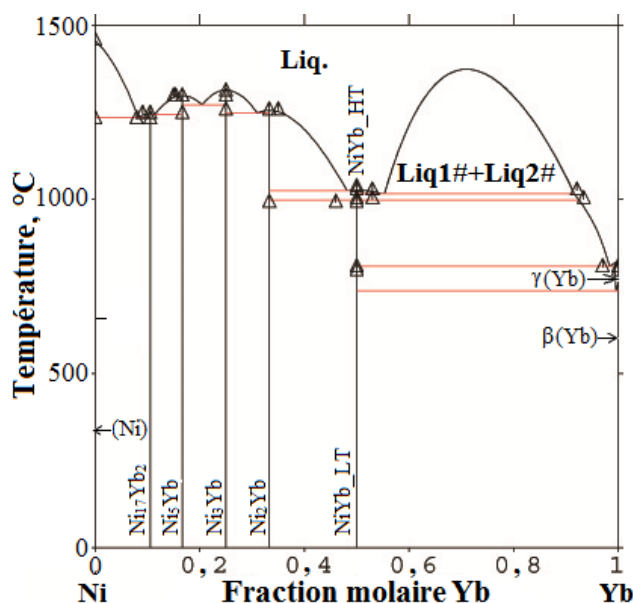


FIGURE 4.16 – Diagramme de phases calculé du système Ni–Yb pendant l'optimisation I en comparaison avec quelques points expérimentaux Δ de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973].

Comme nous le verrons dans la figure 4.15 (ligne continue en gras selon Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014]), le composé $\text{Ni}_{17}\text{Yb}_2$ se forme selon une réaction péritectique dégénérée ce qui est en accord avec notre calcul.

Les enthalpies intégrales de mélange HMR et les énergies libres de Gibbs GMR de la phase liquide ont été calculées à différentes températures 1000, 1500 et 1800 K (voir les figures 4.18a et 4.18b).

Les enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide dépend légèrement de la température due aux termes d'excès ajoutés $T \times \ln T$. L'énergie libre de Gibbs, est d'autant plus négative que la température est élevée, en raison du terme $-T \times S$ (avec S est positif) dans $\text{GMR} = \text{HMR} - T \times \text{SMR}$.

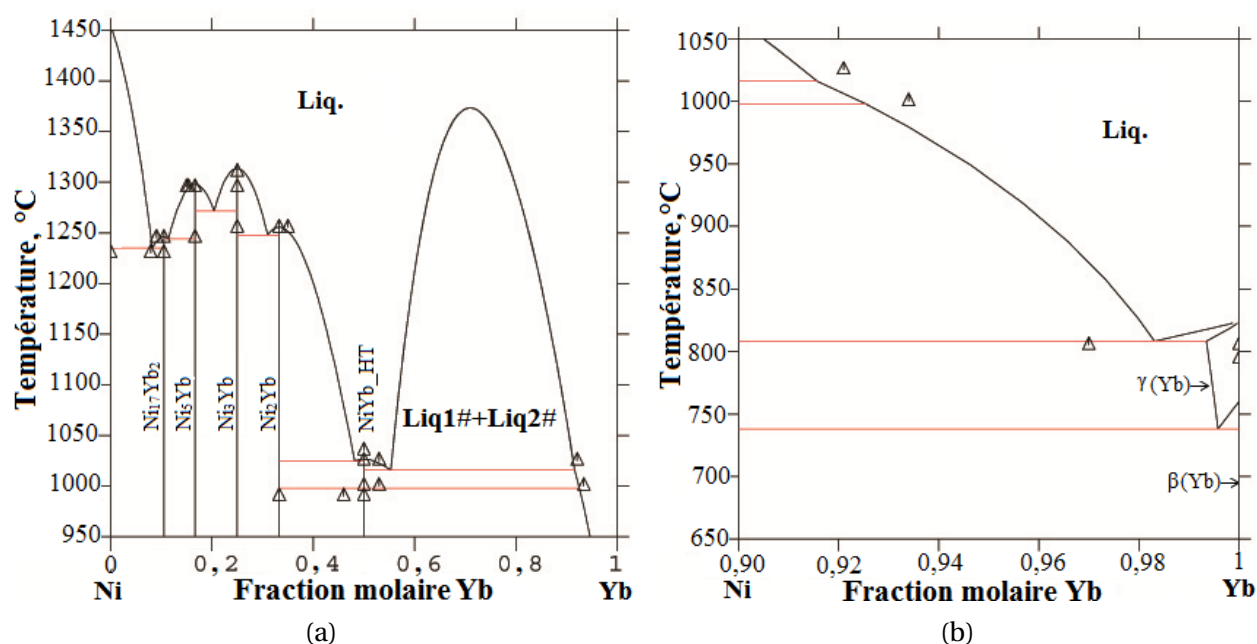


FIGURE 4.17 – Partie agrandie du diagramme de phases calculé du système Ni–Yb pendant l’optimisation I montrant les modes de décompositions des composés intermétalliques (a) et la partie très riche en Yb (b).

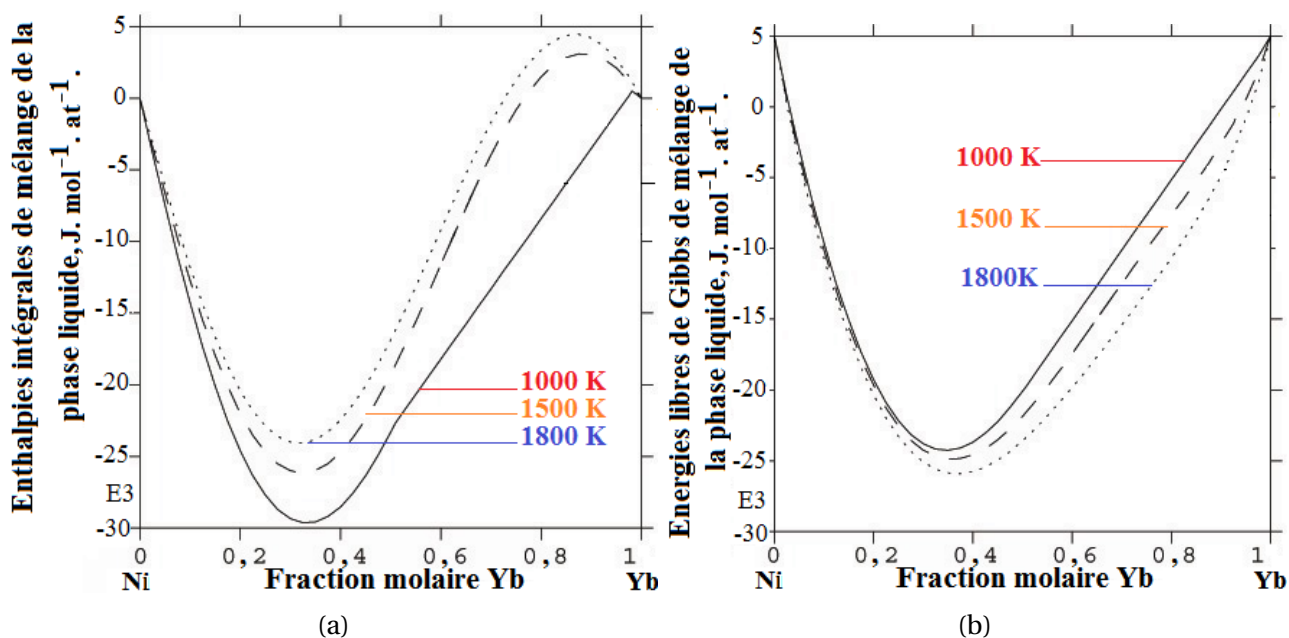


FIGURE 4.18 – Enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide, calculées aux températures 1000 K (ligne continue), 1500 K (ligne tiretée) et 1800 K (petits points) (a). Énergies libres de Gibbs de mélange de la phase liquide, calculées aux températures 1000 K (ligne continue), 1500 K (ligne tiretée) et 1800 K (petits points) (b).

Les enthalpies de mélange intégrales calculées à $T = 1500$ K de la phase liquide sont présentées dans la figure 4.19. Un accord satisfaisant est noté avec les résultats de [Berezutskii *et al.*, 2014].

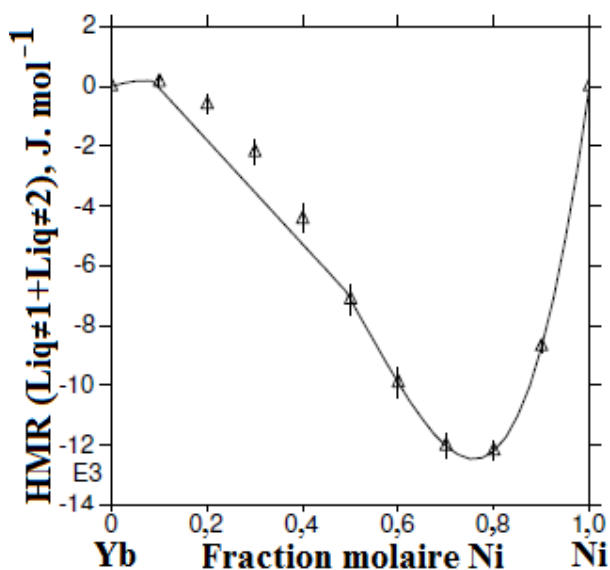


FIGURE 4.19 – Enthalpies de mélange de la phase liquide calculées à $T = 1500$ K (ligne continue) comparées aux celles Δ mesurées par [Berezutskii *et al.*, 2014] avec $|$ est la barre d'incertitude d'erreur.

Les enthalpies de formation des composés intermétalliques calculées sont en très bon accord avec les données de la littérature [Bayanov, 1973; Borzone *et al.*, 2001; Brutti *et al.*, 2002; Di Pascasio *et al.*, 2002; Niessen *et al.*, 1983] (voir la figure 4.20 et le tableau 4.12). Nous avons calculé les enthalpies HMR, entropies SMR de formation et énergies libre de Gibbs GMR des deux phases NiYb_LT et NiYb_HT à 298, 15 K. Les résultats sont classés dans le tableau 4.13. A partir de ce dernier, nous remarquons que la phase à basse température NiYb_LT a une :

- enthalpie de formation plus négative,
- entropie de formation plus faible,
- énergie libre de Gibbs plus négative,

que la phase à haute température NiYb_HT. Ce qui justifie que la phase à basse température NiYb_LT soit plus stable que la phase à haute température NiYb_HT à 298, 15 K.

TABLEAU 4.13 – Enthalpies (kJ. mol^{-1}), Entropies ($\text{kJ. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) de formation et énergies libres de Gibbs (kJ. mol^{-1}) calculés des deux phases NiYb_LT et NiYb_HT à $T = 298, 15$ K.

Phase	Enthalpies de formation, kJ. mol^{-1}	Entropies de formation, $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Énergies libres de Gibbs, kJ. mol^{-1}
NiYb_LT	-28,130	43,207	-41,013
NiYb_HT	-28,054	43,267	-40,954

Lorsque la phase liquide est suspendue, le diagramme de phases du système Ni–Yb calculé montre la disparition des composés intermétalliques à haute température et la solution solide monophasée bcc_A2 existe sur toute la gamme de composition comme le montre la figure 4.21.

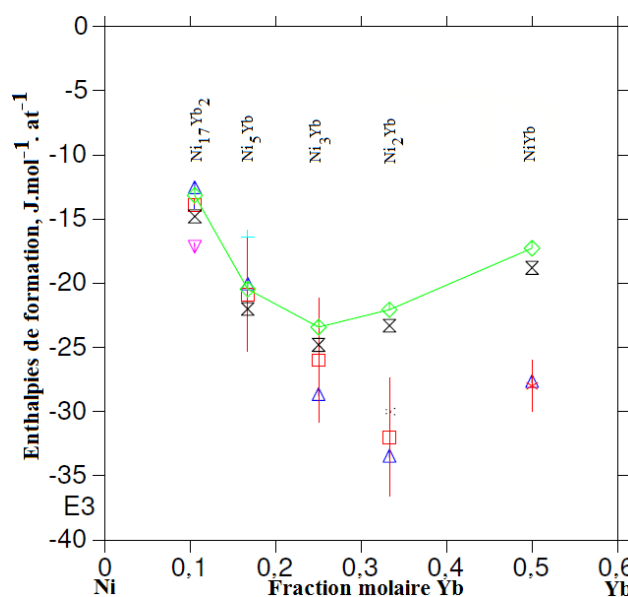


FIGURE 4.20 – Enthalpies de formation des composés intermétalliques calculées pendant l’optimisation II (ligne continue avec ◇) comparées aux différentes données expérimentales □ (| est la barre d’incertitude d’erreur) de Brutti et al. [Brutti *et al.*, 2002], ⊠ de Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014], △ prédites par Miedema [Niessen *et al.*, 1983], × de [Borzone *et al.*, 2001], ▽ de [Di Pascasio *et al.*, 2002], + de [Bayanov, 1973].

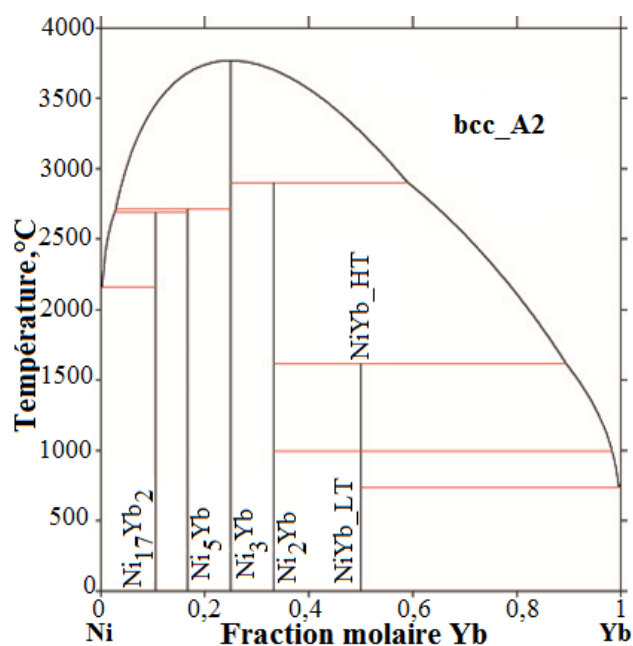


FIGURE 4.21 – Diagramme de phases Ni–Yb calculé pendant l’optimisation I lorsque la phase liquide est suspendue.

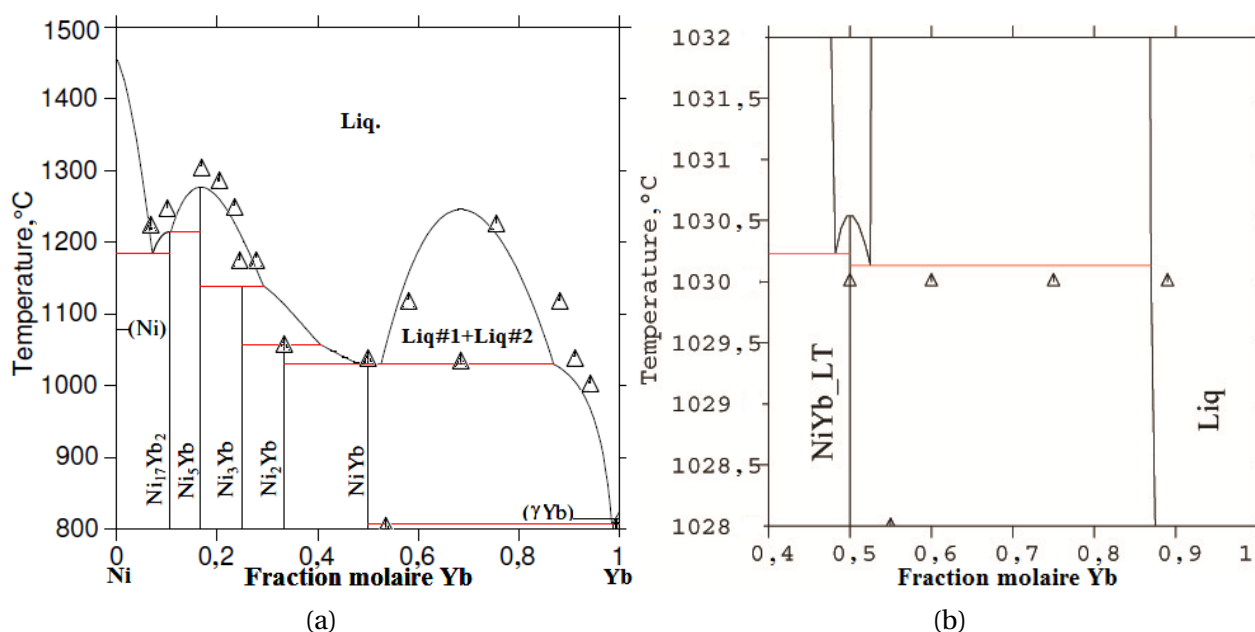


FIGURE 4.22 – Diagramme de phases calculé du système Ni–Yb pendant l’optimisation II comparé avec les données expérimentales Δ de Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] (a). Partie agrandie de ce diagramme de phases montrant le mode de décomposition du composé équi-atomique NiYb (b).

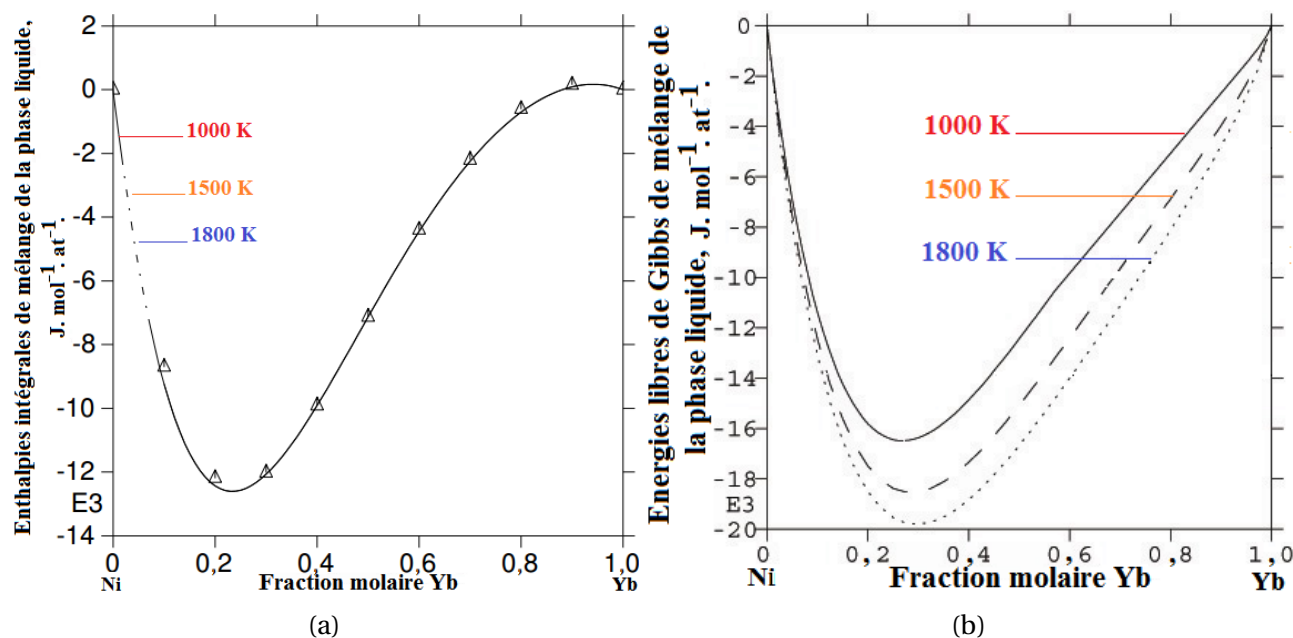


FIGURE 4.23 – Enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide, calculées aux températures 1000 K (ligne continue), 1500 K (ligne tiretée) et 1800 K (petits points) comparées aux celles mesurées Δ par Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] (a). Énergies libres de Gibbs de mélange de la phase liquide, calculées aux températures 1000 K (ligne continue), 1500 K (ligne tiretée) et 1800 K (petits points) (b).

TABLEAU 4.14 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ni–Yb ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ et $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) selon les deux optimisations I et II.

Phases	Format du modèle en sous-réseaux	Optimisation I	Optimisation II
Liquid	(Ni,Yb) ₁	${}^0\text{L}_{\text{Ni,Yb}}^{Li q} = -125000 + 2700 \times T - 32 \times T \times \ln T$ ${}^1\text{L}_{\text{Ni,Yb}}^{Li q} = -131000 + 0,807 \times T + 4,92 \times T \times \ln T$ ${}^2\text{L}_{\text{Ni,Yb}}^{Li q} = 21800 + 48,54 \times T - 9,84 \times T \times \ln T$ ${}^3\text{L}_{\text{Ni,Yb}}^{Li q} = 45110 - 5,387 \times T + 0,03 \times T \times \ln T$	${}^0\text{L}_{\text{Ni,Yb}}^{Li q} = -28520 + 1,85 \times T$ ${}^1\text{L}_{\text{Ni,Yb}}^{Li q} = -56380 + 3,36 \times T$ ${}^2\text{L}_{\text{Ni,Yb}}^{Li q} = -34790 + 2,26 \times T$ ${}^3\text{L}_{\text{Ni,Yb}}^{Li q} = -13028,9 + 0,96 \times T$ ${}^4\text{L}_{\text{Ni,Yb}}^{Li q} = -7,85 - 0,52 \times T$
fcc_A1	(Ni, Yb) ₁ (Va) ₁ [*]	${}^0\text{L}_{\text{Ni,Yb;Va}}^{fcc_A1} = 150000$ ${}^{298,15}\text{T}_{\text{c,Ni;Va}}^{fcc_A1} = 633$ ${}^{298,15}\beta_{\text{mag,Fe;Va}}^{fcc_A1} = 0,52$	${}^0\text{L}_{\text{Ni,Yb;Va}}^{fcc_A1} = 200000$ ${}^{298,15}\text{T}_{\text{c,Ni;Va}}^{fcc_A1} = 633$ ${}^{298,15}\beta_{\text{mag,Ni;Va}}^{fcc_A1} = 0,52$
bcc_A2	(Ni, Yb) ₁ (Va) ₃ [*]	${}^0\text{L}_{\text{Ni,Yb;Va}}^{bcc_A2} = -10800$ ${}^{298,15}\text{T}_{\text{c,Ni;Va}}^{bcc_A2} = 575$ ${}^{298,15}\beta_{\text{mag,Ni;Va}}^{bcc_A2} = 0,85$	${}^0\text{L}_{\text{Ni,Yb;Va}}^{bcc_A2} = 50000$ ${}^{298,15}\text{T}_{\text{c,Ni;Va}}^{bcc_A2} = 575$ ${}^{298,15}\beta_{\text{mag,Ni;Va}}^{bcc_A2} = 0,85$
hcp_A3	(Ni, Yb) ₁ (Va) _{0,5} [*]	Pas de terme d'excès	Pas de terme d'excès
Ni ₁₇ Yb ₂	Ni _{0,895} : Yb _{0,105}	$\text{G}_{\text{Ni;Yb}}^{\text{Ni}_{17}\text{Yb}_2} - 0,895 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} -$ $0,105 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{hcp_A3} =$ $0,895 \times \text{GHSErNi} + 0,105 \times \text{GHSErYb}$	$\text{G}_{\text{Ni;Yb}}^{\text{Ni}_{17}\text{Yb}_2} - 0,895 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} -$ $0,105 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{hcp_A3} =$ $0,895 \times \text{GHSErNi} + 0,105 \times \text{GHSErYb}$
Ni ₅ Yb	Ni _{0,833} : Yb _{0,167}	$\text{G}_{\text{Ni;Yb}}^{\text{Ni}_5\text{Yb}} - 0,833 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} -$ $0,167 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{hcp_A3} =$ $-15500 + 0,765 \times T$	$\text{G}_{\text{Ni;Yb}}^{\text{Ni}_5\text{Yb}} - 0,833 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} -$ $0,167 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{hcp_A3} =$ $-14800 + 2,50 \times T$

Ni ₃ Yb	Ni _{0,750} : Yb _{0,250}	$0,833 \times \text{GHSERNi} + 0,167 \times \text{GHSERYb}$	$0,833 \times \text{GHSERNi} + 0,167 \times \text{GHSERYb}$
		$-24100 + 1,53 \times \text{T}$	$-22200 + 4,0 \times \text{T}$
		$G_{\text{Ni:Yb}}^{\text{Ni}_3\text{Yb}} - 0,750 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} -$	$G_{\text{Ni:Yb}}^{\text{Ni}_3\text{Yb}} - 0,750 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} -$
		$0,250 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{\text{hcp_A3}} =$	$0,250 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{\text{hcp_A3}} =$
		$0,750 \times \text{GHSERNi} + 0,250 \times \text{GHSERYb}$	$0,750 \times \text{GHSERNi} + 0,250 \times \text{GHSERYb}$
Ni ₂ Yb	Ni _{0,667} : Yb _{0,333}	$-27800 - 0,023 \times \text{T}$	$-24800 + 5,74 \times \text{T}$
		$G_{\text{Ni:Yb}}^{\text{Ni}_2\text{Yb}} - 0,667 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} -$	$G_{\text{Ni:Yb}}^{\text{Ni}_2\text{Yb}} - 0,667 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} -$
		$0,333 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{\text{hcp_A3}} =$	$0,333 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{\text{hcp_A3}} =$
		$0,667 \times \text{GHSERNi} + 0,333 \times \text{GHSERYb}$	$0,667 \times \text{GHSERNi} + 0,333 \times \text{GHSERYb}$
		$-32400 + 1,64 \times \text{T}$	$-23300 + 5,48 \times \text{T}$
NiYb _{LT}	Ni _{0,500} : Yb _{0,500}	$G_{\text{Ni:Yb}}^{\text{NiYb_LT}} - 0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} -$	$G_{\text{Ni:Yb}}^{\text{NiYb_LT}} - 0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} -$
		$0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{\text{hcp_A3}} =$	$0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{\text{hcp_A3}} =$
		$0,500 \times \text{GHSERNi} + 0,500 \times \text{GHSERYb}$	$0,500 \times \text{GHSERNi} + 0,500 \times \text{GHSERYb}$
		$-29000 + 3,22 \times \text{T}$	$-18200 + 4,0 \times \text{T}$
		$G_{\text{Ni:Yb}}^{\text{NiYb_HT}} - 0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} -$	
NiYb _{HT}	Ni _{0,500} : Yb _{0,500}	$0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Yb}}^{\text{hcp_A3}} =$	
		$0,500 \times \text{GHSERNi} + 0,500 \times \text{GHSERYb}$	
		$-28970 + 3,16 \times \text{T}$	

(Va)* : Lacune.

Nous avons tenu compte de la présence des lacunes dans les phases solides primaires (fcc_A1 et bcc_A2).

Dans l'optimisation II, le diagramme de phase calculé du système Ni–Yb en se basant sur les résultats de Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] est présenté dans la figure 4.22a. Une partie agrandie de ce diagramme de phases montrant le mode de décomposition de la phase NiYb est présentée sur la figure 4.22b.

Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] ont déterminé expérimentalement par le biais DSC, dans la plage de températures allant de 1300 à 1750 K et à 1600 K dans toute la gamme de composition, les enthalpies intégrales et partielles de mélange de la phases liquide et les activités du Ni dans Yb et d'Yb dans Ni, respectivement.

Nous avons calculé les enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide et comparé les résultats obtenus à ceux déterminés par Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] (voir la figure 4.23a). Contrairement à l'optimisation I, les enthalpies intégrales de mélange de la phase liquide est indépendante de la température, les courbes tracées pour les températures 1000, 1500 et 1800 K sont en effet superposées.

Les enthalpies de formations calculées des composés intermétalliques sont présentées sur la figure 4.20 et répertoriées dans le tableau 4.12. Un accord satisfaisant est noté avec les différentes données expérimentales [Bayanov, 1973; Borzone *et al.*, 2001; Brutti *et al.*, 2002; Di Pascasio *et al.*, 2002; Niessen *et al.*, 1983].

Le tableau 4.14 répertorie les paramètres thermodynamiques optimisés selon les deux optimisations I et II.

Les énergies libres de Gibbs de mélange du liquide calculées ont la même allure dans les deux optimisations (voir la figure 4.23b). Cependant les GMR sont plus négative dans l'optimisation I en raison des valeurs plus fortes des HMR.

Nous avons calculé les activités du Ni dans Yb et d'Yb dans Ni à $T = 1600$ K en se basant sur les paramètres optimisés à partir de l'optimisation I. Le résultat en comparaison avec les données expérimentales mesurées par Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014] est montré sur la figure 4.24a.

Les activités thermodynamiques que nous avons aussi calculé du Ni dans Yb et d'Yb dans Ni à $T = 1600$ K, en se basant sur les paramètres optimisés à partir de l'optimisation II, sont présentées sur la figure 4.24b. Un bon accord est noté avec les données expérimentales mesurées par Berezutskii et al. [Berezutskii *et al.*, 2014].

En ce qui concerne le système binaire Ni–Eu, nous avons répertorié ses paramètres thermodynamiques optimisés dans le tableau 4.15. Le tracé du diagramme de phases de ce système que nous avons obtenu avec la base de données optimisée est montré sur la figure 4.25a. Un zoom dans le coin le plus riche en Ni est montré sur la figure 4.25b. Comme vous pouvez le constater, il y a quelques divergences avec le diagramme de phases publié par [Berezutskii *et al.*, 2014] en particulier dans la gamme d'immiscibilité de la phase liquide ($0,1 < x_{Ni} < 0,4$ at.) à $T = 1600$ K.

Les enthalpies de formations calculées des quatre composés intermétalliques présents dans ce système sont désignées sur la figure 4.26 et répertoriées dans le tableau 4.16. Un accord satisfaisant est noté avec les différentes données expérimentales [Berezutskii *et al.*, 2014; Cignini *et al.*, 2003].

Les réactions invariantes sont comparées avec celles expérimentales dans le tableau 4.17. Les enthalpies de mélange intégrales calculées à $T = 1600$ K de la phase liquide sont présentées dans la figure 4.27. En tenant en compte l'incertitude d'erreur, nous avons enregistré un bon accord avec les mesures effectuées par [Berezutskii *et al.*, 2014].

Nous avons aussi calculé les activités du Ni dans l'Eu et d'Eu dans le Ni à $T = 1600$ K, et comparé ces résultats avec les données mesurés par [Berezutskii *et al.*, 2014]. Comme le montre la figure 4.28, un accord satisfaisant a été obtenu.

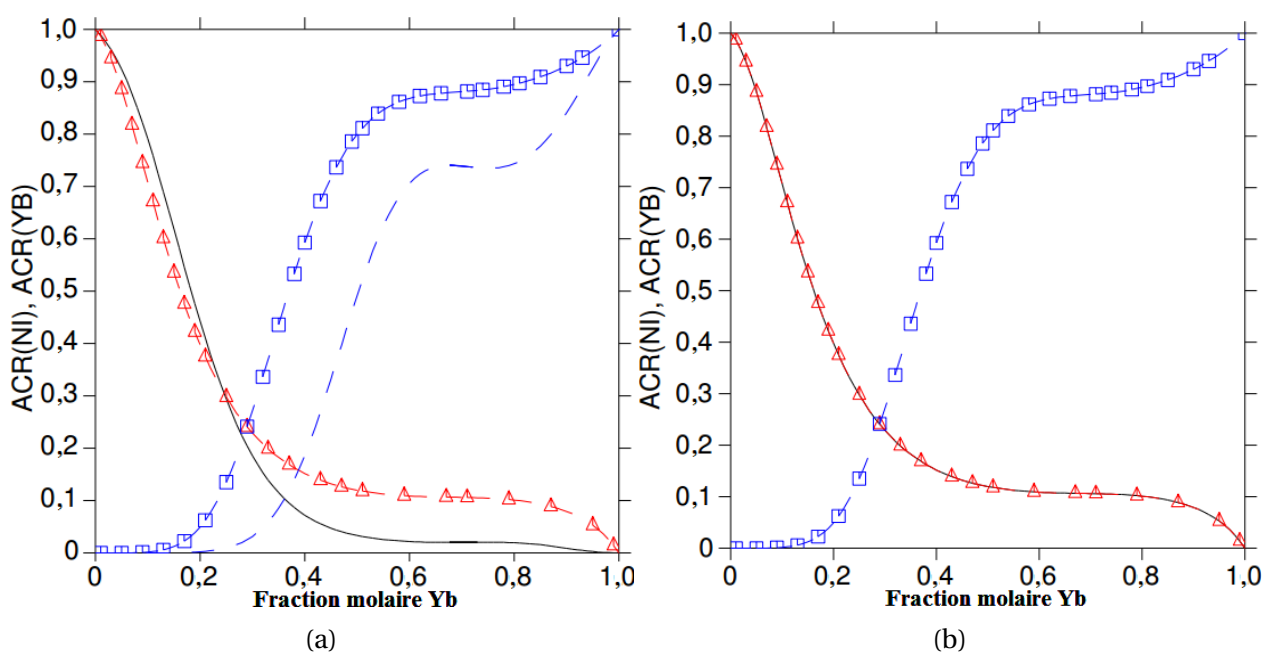


FIGURE 4.24 – Activités calculées de la phase liquide selon les deux optimisations I (a) et II (b) du Ni dans Yb (ligne continue) et d'Yb dans Ni (ligne tiretée) à $T = 1600$ K dans le système Ni–Yb comparées aux données expérimentales $\square$ et Δ de [Berezutskii *et al.*, 2014].

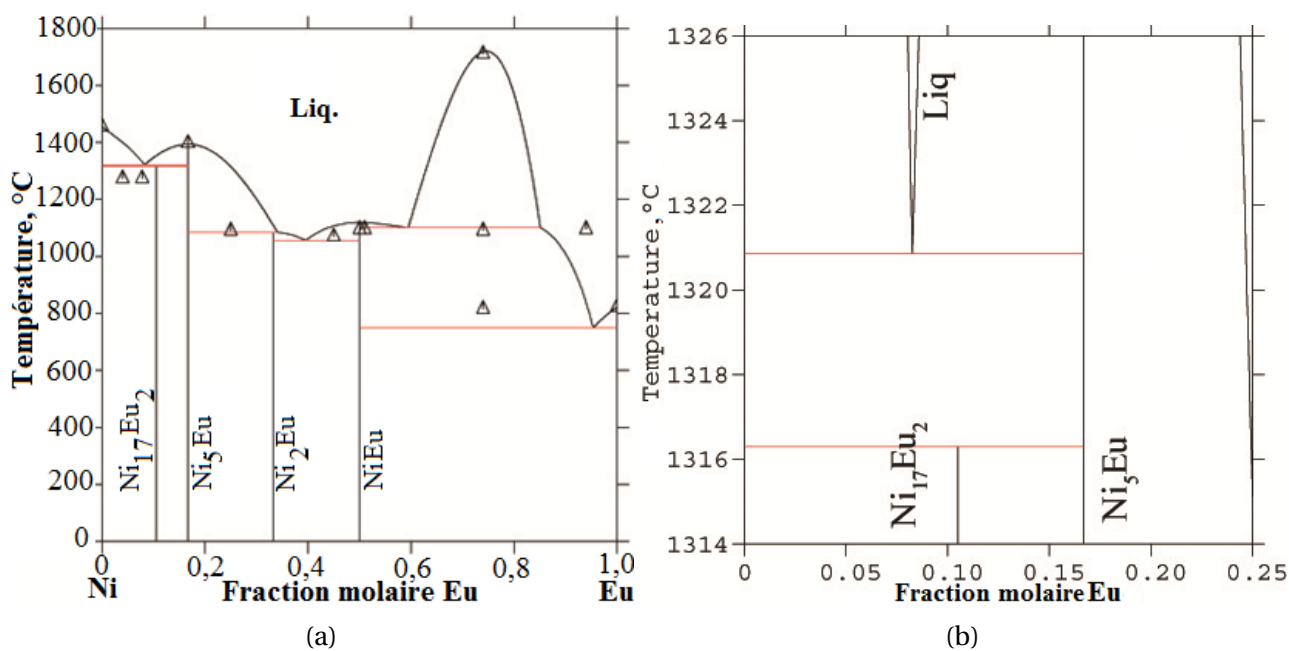


FIGURE 4.25 – Diagramme de phases calculé du système Ni–Eu en comparaison avec quelques points expérimentaux Δ de [Berezutskii *et al.*, 2014] (a). Zoom de la partie la plus riche en Ni montrant la réaction péritectique et l'étendue du domaine du monotectique à la base(b).

TABLEAU 4.15 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ni–Eu (J. mol⁻¹. at⁻¹. et J. mol⁻¹. at⁻¹. K⁻¹).

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques, Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948]
Liquide	(Ni,Eu) ₁	${}^0L_{Ni,Eu}^{Li q} = -22750 - 14,58 \times T$ ${}^1L_{Ni,Eu}^{Li q} = -40000 + 7,915 \times T$ ${}^2L_{Ni,Eu}^{Li q} = -17439 + 12,22 \times T$ ${}^3L_{Ni,Eu}^{Li q} = -28541 - 3,440 \times T$
fcc_A1	(Ni,Eu) ₁ Va ₁ [*]	${}^0L_{Ni,Eu:Va}^{fcc_A1} = 200000$ ${}^{298,15}T_{c,Ni:Va}^{fcc_A1} = 633, {}^{298,15}\rho_{mag,Ni:Va}^{fcc_A1} = 0,52$
bcc_A2	(Ni,Eu) ₁ Va ₃ [*]	${}^0L_{Ni,Eu:Va}^{bcc_A2} = 50000$ ${}^{298,15}T_{c,Fe:Va}^{fcc_A1} = 575, {}^{298,15}\rho_{mag,Fe:Va}^{bcc_A2} = 0,85$
Ni ₁₇ Eu ₂	Ni _{0,895} : Eu _{0,105}	$G_{Ni:Eu}^{Ni_{17}Eu_2} - 0,895 \times {}^{298,15}H_{Ni}^{fcc_A1} - 0,105 \times {}^{298,15}H_{Eu}^{bcc_A2} =$ $0,895 \times GHSERNi + 0,105 \times GHSEREu$ $-10650 + 0,25 \times T$
Ni ₅ Eu	Ni _{0,833} : Eu _{0,167}	$G_{Ni:Eu}^{Ni_5Eu} - 0,833 \times {}^{298,15}H_{Ni}^{fcc_A1} - 0,167 \times {}^{298,15}H_{Eu}^{bcc_A2} =$ $0,833 \times GHSERNi + 0,167 \times GHSEREu$ $-16000 - 0,192 \times T$
Ni ₂ Eu	Ni _{0,667} : Eu _{0,333}	$G_{Ni:Eu}^{Ni_2Eu} - 0,667 \times {}^{298,15}H_{Ni}^{fcc_A1} - 0,333 \times {}^{298,15}H_{Eu}^{bcc_A2} =$ $0,667 \times GHSERNi + 0,333 \times GHSEREu$ $-17586,3 - 0,618 \times T$
NiEu	Ni _{0,500} : Eu _{0,500}	$G_{Ni:Eu}^{NiEu} - 0,500 \times {}^{298,15}H_{Ni}^{fcc_A1} - 0,500 \times {}^{298,15}H_{Eu}^{bcc_A2} =$ $0,500 \times GHSERNi + 0,500 \times GHSEREu$ $-17139 - 0,8325 \times T$

(Va)^{*} : Lacune.

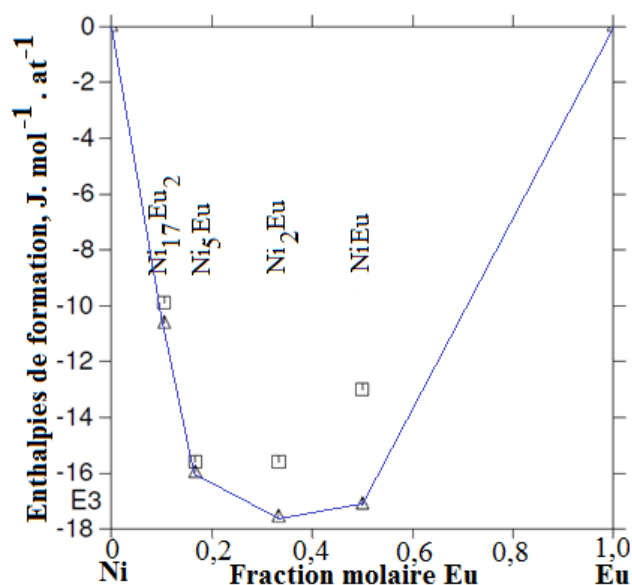


FIGURE 4.26 – Enthalpies de formation des composés intermétalliques calculées pendant ce travail Δ comparées aux celles $\square$ déterminées par [Berezutskii *et al.*, 2014; Cignini *et al.*, 2003].

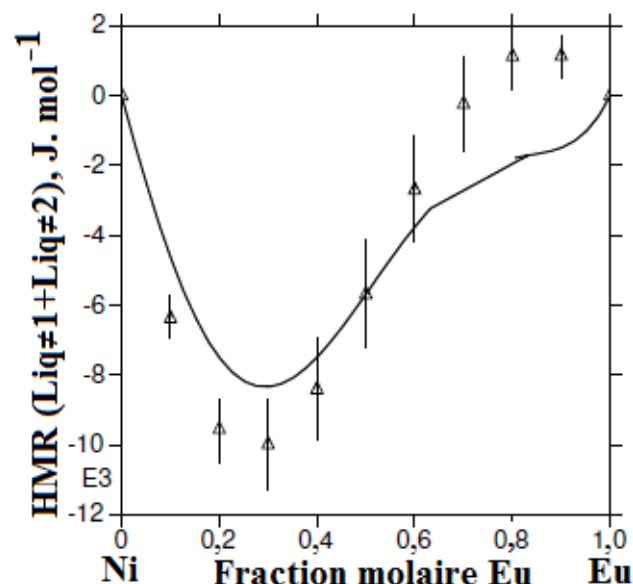


FIGURE 4.27 – Enthalpies de mélange de la phase liquide calculées à $T = 1600$ K (ligne continue) comparées aux celles Δ mesurées par [Berezutskii *et al.*, 2014] avec $|$ est la barre d'incertitude d'erreur.

TABEAU 4.16 – Comparaison des enthalpies et entropies de formation calculées et mesurées des composés intermétalliques du système Ni–Eu.

Composés intermétalliques	Enthalpies de formation, kJ. mol ⁻¹ . at ⁻¹	Entropies de formation, J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	Technique utilisée	Température, K	Références
Ni ₁₇ Eu ₂	-9,9	-0,1	DSC	298,15	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	-48 ± 4	2 ± 0,2	FEM	910	[Cignini <i>et al.</i> , 2003]
	-9,0	37,79	Optimisation	298,15	Ce travail
Ni ₅ Eu	-15,6	-0,1	DSC	298,15	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	-14,47	41,19	Optimisation	298,15	Ce travail

Ni ₂ Eu	–15,6	–0,2	DSC	298,15	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	–16,36	49,55	Optimisation	298,15	Ce travail
NiEu	–13	–0,2	DSC	298,15	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	–16,22	57,74	Optimisation	298,15	Ce travail

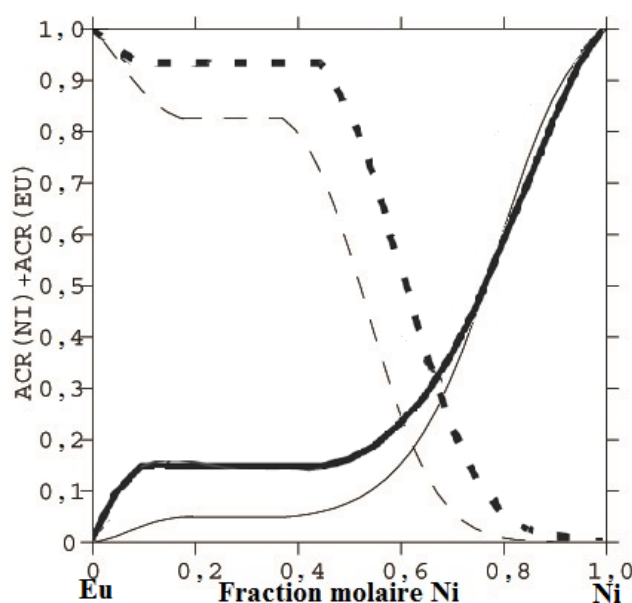


FIGURE 4.28 – Activités calculées du Ni dans l’Eu (ligne continue mince) et d’Eu dans Ni (ligne tire-tée mince) à $T = 1600$ K dans le système Ni–Eu comparées aux données expérimentales de [Berezutskii *et al.*, 2014] (lignes continues et tiretées en gras).

TABLEAU 4.17 – Équilibres invariants dans le système Ni–Eu. Comparaison entre différentes données expérimentales disponibles et celles calculées par l’optimisation en se basant sur le modèle de Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948].

Réaction	Compositions respectives des phases (at. % Eu)		Température, °C	Référence
$\text{Liq} \rightleftharpoons \text{fcc_A1} + \text{Ni}_5\text{Eu}$	5,0	–	1200 ± 10	[Savitskii <i>et al.</i> , 1967]
	7,3	–	1200 ± 10	[Tung & Nash, 1989]
	7,8	–	1270	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	8,27	–	1320,8	Ce travail
$\text{Liq} + \text{Ni}_5\text{Eu} \rightleftharpoons \text{Ni}_{17}\text{Eu}_2$	7,8		1270 ± 1	[Savitskii <i>et al.</i> , 1967; Tung & Nash, 1989]
	7,88		1237	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	8,27		1316,3	Ce travail
$\text{Ni}_5\text{Eu} \rightleftharpoons \text{Liq}$	16,6	–	1440 ± 10	[Savitskii <i>et al.</i> , 1967; Tung & Nash, 1989]
		–	1397	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
		–	1393	Ce travail

Liq + Ni ₅ Eu $\rightleftharpoons$ Ni ₂ Eu	36,6		1069,5	[Savitskii <i>et al.</i> , 1967; Tung & Nash, 1989]
	34,7		1092,4	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	34,1		1085	Ce travail
NiEu $\rightleftharpoons$ Liq	50	–	1092,4	[Savitskii <i>et al.</i> , 1967; Tung & Nash, 1989]
	50	–	1092,4	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	50	–	1118,6	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ NiEu + Ni ₂ Eu	41,5		1008	[Savitskii <i>et al.</i> , 1967; Tung & Nash, 1989]
	41,0		1062	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	39,6		1057	Ce travail
Liq $\neq$ 1 $\rightleftharpoons$ Liq $\neq$ 2 + NiEu	58,1	93,4	1039	[Savitskii <i>et al.</i> , 1967; Tung & Nash, 1989]
	50,5	94,8	1092,4	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	60,0	85,1	1098	Ce travail
haut du domaine		74	1710	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
monotectique		74,5	1720	Ce travail
Liq $\rightleftharpoons$ NiEu + fcc_A1	99,7		810	[Savitskii <i>et al.</i> , 1967; Tung & Nash, 1989]
	99,7		810	[Berezutskii <i>et al.</i> , 2014]
	95,4		750	Ce travail

4.3.4 Conclusion

Deux versions du système Ni–Yb ont été publiées dont la deuxième est très récent par [Berezutskii *et al.*, 2014]. La première version expérimentale établie par Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973] et évalué par Nash [Nash, 1989] est douteuse compte tenu des réactions chimiques probables des alliages de Ni–Yb avec les creusets de molybdène dans lesquels les expériences ont été effectuées. Nous avons choisi de modéliser thermodynamiquement les deux versions du diagramme de phases qui présentent une large différence dans le liquidus dans la gamme de composition 0,20 – 0,50 at. Yb, et par conséquent, sur les types et les températures des différentes réactions invariantes. Par contre, Dans les deux optimisations, les énergies libres de Gibbs, les enthalpies et les entropies de formation des phases sont très proches pour les phases Ni₁₇Yb₂, Ni₅Yb et Ni₃Yb. Pour les deux autres phases Ni₂Yb et NiYb_LT qui sont moins stables à haute température d’après [Berezutskii *et al.*, 2014], les énergies libres de Gibbs et les enthalpies de formation sont moins négatives, et les entropies de formation sont assez voisines. En ce qui concerne le système Ni–Eu nous avons obtenu des résultats satisfaisantes en se basant sur les mesures effectuées par [Berezutskii *et al.*, 2014]. Même remarques concernant l’optimisation II du système Ni–Yb restent valables pour le système Ni–Eu.

Chapitre 5

Modélisation thermodynamique du système ternaire Fe–Ho–Ni

Sommaire

5.1 Introduction	142
5.2 Données de la littérature	143
5.2.1 Systèmes binaires Fe–Ho, Ho–Ni et Fe–Ni	143
5.2.2 Système ternaire Fe–Ho–Ni	145
5.3 Modèles thermodynamiques	147
5.3.1 Éléments purs	147
5.3.2 Phases primaires solides	147
5.3.3 Composés intermétalliques	148
5.4 Résultats et discussion	148
5.5 Conclusions du chapitre	151

5.1 Introduction

Les alliages fer–nickel sont utilisés pour leurs propriétés physiques, parfois étonnantes. Par exemple, l’invar, alliage fer–nickel contenant 36 % de nickel (FeNi_{36}), est quasiment indilatable au-dessous de 200 °C. Il y est utilisé en cryogénie (cuve des navires méthaniers), en physique des lasers (éléments de structure) ou dans les écrans de téléviseurs cathodiques "shadow mask". Les propriétés physiques des alliages fer–nickel mises à profit sont les propriétés magnétiques (alliages de forte perméabilité magnétique, de bas point de Curie et magnétostrictifs) et élastiques (de très faible coefficient thermoélastique) [Donachie & Donachie, 2002]. Il n'existe à ce jour que très peu d'informations sur le système ternaire Fer–Holmium–Nickel.

L'objectif de ce chapitre est d'en établir une description basée sur une modélisation de type CALPHAD [Kaufman & Bernstein, 1970]. Ainsi, une banque ternaire a été constituée en intégrant les descriptions des trois bordures binaires Fe–Ho, Ho–Ni et Fe–Ni. Le système ternaire Fe–Ho–Ni a été évalué en tenant compte les données expérimentales de Xin et al. [Xin *et al.*, 1993], en particulier dans la gamme de composition d'Ho $\leq 33,3$ at. %. Un SM a été utilisé pour les phases en solution désordonnées.

Nous allons commencer le présent chapitre par une brève description de diagrammes des phases binaires, ainsi que par une revue de données disponibles concernant ce système ternaire. Nous présenterons et discuterons ensuite nos résultats.

5.2 Données de la littérature

5.2.1 Systèmes binaires Fe–Ho, Ho–Ni et Fe–Ni

Systèmes Fe–Ho et Ho–Ni

Les évaluations thermodynamiques des systèmes Fe–Ho et Ho–Ni ont été réalisées en se basant sur les données expérimentales. Les diagrammes de phases calculés sont en bon accord avec les données expérimentales. Ainsi, les descriptions et paramètres thermodynamiques des systèmes Fe–Ho (04 composés stœchiométriques), Ho–Ni (08 composés stœchiométriques) que nous avons évalués (voir chapitres 3 et 4) [Kardell *et al.*, 2014b, 2015] et le système Fe–Ni que nous avons ré-optimisé en se basant sur les paramètres thermodynamiques calculés par Cacciamani *et al.* [Cacciamani *et al.*, 2006] ont été prises comme des paramètres thermodynamiques initiaux d'évaluation du système ternaire Fe–Ho–Ni.

Système Fe–Ni

L'étude du système Fe–Ni a été menée de la manière suivante :

Le diagramme de phases Fe–Ni a été étudié pendant plus d'un siècle, les premières enquêtes ont été menées par Osmond [Osmond, 1899], Guertler et Tamman [Guertler & Tammann, 1905], Hegg [Hegg, 1910] et Ruer et Schuz [Ruer & Schutz, 1910]. Les diagrammes de phases du système Fe–Ni évalués d'une façon critique ont été élaborés par Marsh [Marsh, 1938], Kubaschewski [Kubaschewski, 1982], Swartzendruber *et al.* [Swartzendruber *et al.*, 1991], Yang *et al.* [Yang *et al.*, 1996], et Kuznetsov [Kuznetsov, 2008].

Une brève discussion de la littérature récente sur le système Fe–Ni et le diagramme de phases mis à jour, montrée sur la figure 5.1, a été rapporté par Cacciamani *et al.* [Cacciamani *et al.*, 2006], qui a en particulier tenu compte les équilibres entre phases à basse température proposés par [Yang *et al.*, 1996]. Une discussion plus détaillée des données de la littérature disponibles est rapportée dans la description thermodynamique du système Fe–Ni par Cacciamani *et al.* [Cacciamani *et al.*, 2010].

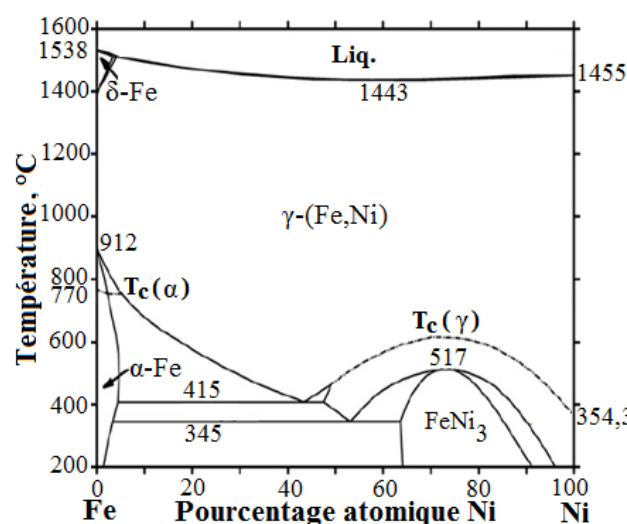


FIGURE 5.1 – Diagramme de phases Fe–Ni évalué par Cacciamani *et al.* [Cacciamani *et al.*, 2006] montrant les équilibres des phases stables.

Les structures cristallines des phases stables dans le système Fe–Ni sont listées dans le tableau 5.1.

TABLEAU 5.1 – Structures cristallines des phases stables du système Fe–Ni selon Cacciamani et al. [Cacciamani *et al.*, 2010].

Nom de la phase, Désignation de Strukturbericht	Symbole du Pearson– prototype, groupe d'espace	Domaine du Température, °C	Domaine du Composition
γ -(Fe,Ni)	<i>cF4</i> , Cu	Fe : 1394 – 912	0 – 100 at. % Ni
fcc_A1	<i>Fm$\bar{3}m$</i>		
α -(Fe), δ -(Fe)	<i>cI2</i> , W	Fe : 1538 – 1394	Fe–Ni : 0–3 at. % Ni à 1514 °C
bcc_A2	<i>Im$\bar{3}m$</i>	et < 912	0 – 5 at. % Ni à ~ 500 °C
FeNi ₃	<i>cP4</i> –AuCu ₃	< 517	Fe–Ni : 36 – ~ 85 at. % Ni
L1 ₂	<i>Pm$\bar{3}m$</i>		

La température de Curie T_C a été déterminée dans la plage de 0 – 30 at. % Ni pour la phase (bcc_A2, α Fe) par [Gossels, 1929; Hoselitz & Sucksmith, 1943; Peschard, 1925] et pour (fcc_A1, γ -(Fe,Ni)) dans 30 – 100 at. % Ni par [Crangle & Hallam, 1963; Gossels, 1929; Hoselitz & Sucksmith, 1943; Orehotzky *et al.*, 1982; Peschard, 1925; Wakelin & Yates, 1953]. En outre [Wakelin & Yates, 1953] a montré que la température de Curie, pour la structure ordonnée FeNi₃ (681 °C) était sensiblement plus élevée que celle de la phase α -(Fe,Ni).

Les moments magnétiques ont été déterminés, dans les gammes de composition mentionnées ci-dessus, par [Gossels, 1929; Kuznetsov, 2008] pour (bcc_A2, α Fe) et par [Asano, 1969; Bando, 1964; Crangle & Hallam, 1963; Peschard, 1925; Shull & Wilkinson, 1955] pour γ -(Fe,Ni), respectivement.

Les mesures thermodynamiques dans le système Fe–Ni jusqu'à 1989 ont été examinées par [Swartzendruber *et al.*, 1991] et des enquêtes plus récentes ont été décrites dans [Cacciamani *et al.*, 2006].

Plusieurs évaluations thermodynamiques de type CALPHAD du système Fe–Ni ont été obtenues par Kaufman et Nesor [Kaufman & Nesor, 1973], Chart et al. [DINSDALE *et al.*, 1985; Xing *et al.*, 1985], Chuang et al. [Chuang *et al.*, 1986b,c]. Celles-ci ont été améliorées par Lee [Byeong-Joo, 1993], qui a utilisé un modèle unique en cinq sous-réseaux pour décrire à la fois la phase ordonnée FeNi₃ et la phase désordonnée fcc comme deux phases (en tenant compte les lacunes). Il a également ré-optimisé les paramètres du liquide. Par la suite Ohnuma et al. [Himuro *et al.*, 2004; Ohnuma *et al.*, 2002], a re-optimisé la contribution magnétique à l'énergie libre de Gibbs de la phase ordonné FeNi₃. La phase L10 FeNi, qui semble être stable dans le premier document [Ohnuma *et al.*, 2002], a été calculée pour être méta-stable dans la dernière publication de Himuro et al. [Himuro *et al.*, 2004]. Dans un calcul thermodynamique indépendant du diagramme de phases Fe–Ni récemment publié par Howald [Howald, 2003], la phase L10–FeNi est stable dans la plage de température 100 – 250 °C.

Le diagramme de phase ré-optimisé du système Fe–Ni en se basant sur les calculs de [Cacciamani *et al.*, 2010], est montré dans la figure 5.2.

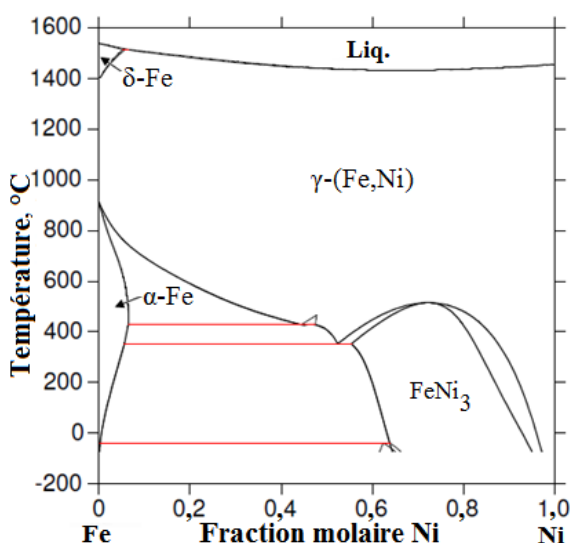


FIGURE 5.2 – Diagramme de phases du système Fe–Ni ré-optimisé dans ce travail selon les travaux de Cacciamani et al. [Cacciamani *et al.*, 2010].

Les points de Curie des différentes phases n'ont pas été reportés sur la figure 5.2.

5.2.2 Système ternaire Fe–Ho–Ni

À partir des métaux de pureté 99,95 % Fe, 99,95 % Ho, et 99,99 % Ni, Xin et al. [Xin *et al.*, 1993] a préparé 123 échantillons d'alliages par fusion à induction (induction melting) dans un atmosphère d'Ar. Les alliages ont été recuits à 500 °C pendant cinq jours et ont été refroidis lentement à la vitesse de 10 °C h⁻¹ jusqu'à la température ambiante (25 °C). On suppose que les équilibres entre phases correspondent à 25 °C. L'identification des phases a été réalisée par le biais XRD et EPMA.

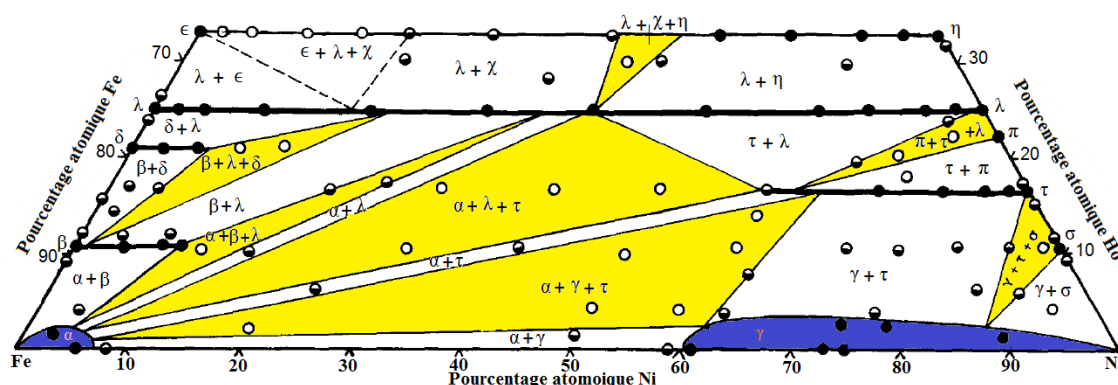


FIGURE 5.3 – Diagramme de phases expérimental du système Fe–Ho–Ni (Ho ≤ 33,3 at. %) à la température ambiante selon Xin et al. [Xin *et al.*, 1993] ;

- les régions de phases : • monophasées, ● biphasées et ○ triphasées.
- les régions bleues : solutions solides monophasées bcc dans le coin riche en Fe et fcc ordonné autour de FeNi₃, triangles jaunes : régions triphasées.

La section ternaire partielle isotherme (jusqu'à 0,333 at. Ho) à 25 °C représentée sur la figure 5.3 se compose de 10 régions monophasées : α (solution solide du Ni dans Fe), β–(Ho₂Fe₁₇), γ–(solution solide du Fe dans Ni), δ–(Ho₆Fe₂₃), σ–(Ho₂Ni₁₇), τ–(Ho₂Ni₅), π–(Ho₂Ni₇), λ–(solution solide continue de HoFe₃ et HoNi₃), ε–(HoFe₂), η–(HoNi₂), de 14 régions biphasées : α + β, β + δ,

Ni, respectivement, [Zheng & Zhou, 1986]. Il n'y a pas de solubilité détectable d'Ho dans le Fe et le Ni, mais Xin et al. [Xin et al., 1993], par le biais d'EPMA, ont trouvé que la solubilité d'Ho dans les solutions solides du Ni dans le Fe et du Fe dans le Ni est à environ 2,0 et 2,5 at. %, respectivement.

En utilisant XRD, Xin et al. [Xin et al., 1993] ont en déduit que l'intervalle des phases individuelles $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$, HoNi_5 et HoNi_2 s'étend parallèlement à la ligne du binaire Fe–Ni.

En utilisant EPMA, Xin et al. [Xin et al., 1993] ont trouvé que les solubilités maximales du Ni dans $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ et du Fe dans HoNi_5 à la température ambiante sont environ 10 et 7 at. % Ni et 24 at. % Fe, respectivement. La solubilité maximale du Fe dans HoNi_2 est d'environ 23 at. %.

5.3 Modèles thermodynamiques

5.3.1 Éléments purs

Dans ce travail, les fonctions d'énergie libre de Gibbs des corps purs Fe, Ho et Ni sont obtenues à partir de la base des données des corps purs SGTE compilée par Dinsdale [Dinsdale, 1991].

5.3.2 Phases primaires solides

Dans le système ternaire Fe–Ho–Ni, il existe trois phases solides primaires Φ ($\Phi = \text{fcc_A1}$, bcc_A2 et hcp_A3), qui ont été modélisées par un SM. Ses énergies libres de Gibbs sont données par :

$$G_m^\Phi = x_{\text{Fe}}^\Phi \times G_{\text{Fe}}^\Phi + x_{\text{Ho}}^\Phi \times G_{\text{Ho}}^\Phi + x_{\text{Ni}}^\Phi \times G_{\text{Ni}}^\Phi + R \times T \times (x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}} + x_{\text{Ho}} \ln x_{\text{Ho}} + x_{\text{Ni}} \ln x_{\text{Ni}}) + {}^E G_m^\Phi \quad (5.1)$$

${}^E G_m^\Phi$ est l'énergie libre de Gibbs d'excès exprimée par le formalisme de Redlich–Kister–Muggianu [Muggianu et al., 1975; Redlich & Kister, 1948] :

$$\begin{aligned} {}^E G_m^\Phi = & x_{\text{Fe}} \times x_{\text{Ho}} \times \sum_n {}^n L_{\text{Fe,Ho}}^\Phi \times (x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ho}})^n + x_{\text{Ho}} \times x_{\text{Ni}} \times \sum_n {}^n L_{\text{Ho,Ni}}^\Phi \times (x_{\text{Ho}} - x_{\text{Ni}})^n \\ & + x_{\text{Fe}} \times x_{\text{Ni}} \times \sum_n {}^n L_{\text{Fe,Ni}}^\Phi \times (x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}})^n + x_{\text{Fe}} \times x_{\text{Ho}} \times x_{\text{Ni}} \times L_{\text{Fe,Ho,Ni}}^\Phi \end{aligned} \quad (5.2)$$

où : ${}^n L_{i,j}^\Phi$ avec $i, j = \text{Fe, Ho ou Ni}$ et $i \neq j$ sont les $n^{\text{ième}}$ paramètres d'interactions binaires entre les éléments i et j ou k et leur forme est donné par :

$${}^n L_{i,j}^\Phi = a + b \times T + c \times T \times \ln T + d \times T^2 + e \times T^3 + f \times T^{-1} \quad (5.3)$$

Le premier terme est lié à une enthalpie de mélange des éléments et les autres sont dépendants de la température.

$L_{\text{Fe,Ho,Ni}}^\Phi$ est le paramètre d'interaction ternaire, exprimé comme :

$$L_{\text{Fe,Ho,Ni}}^\Phi = x_{\text{Fe}} \times {}^0 L_{\text{Fe,Ho,Ni}}^\Phi + x_{\text{Ho}} \times {}^1 L_{\text{Fe,Ho,Ni}}^\Phi + x_{\text{Ni}} \times {}^2 L_{\text{Fe,Ho,Ni}}^\Phi \quad (5.4)$$

où : ${}^n L_{\text{Fe,Ho,Ni}}^\Phi = a_n^\Phi + b_n^\Phi \times T$ et a_n^Φ et b_n^Φ sont des paramètres à optimiser dans ce travail.

5.3.3 Composés intermétalliques

Les composés binaires $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$, HoNi_5 , Ho_2Ni_7 et HoNi_3 dans le système Ho–Ni et $\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$, $\text{Fe}_{23}\text{Ho}_6$ et FeHo_2 dans le système Fe–Ho sont des composés stœchiométriques. Dans le système ternaire Fe–Ho–Ni avec $\text{Ho} \leq 33,3$ at. %, ces composés sont parallèles à l'axe du binaire Fe–Ni, donc avec une teneur constante en Ho. Leur extension est plus ou moins importante. Dans ce travail, ils sont traités par la formule $(\text{Fe},\text{Ni})_m\text{Ho}_n$ (notée M_pHo_q). En raison du manque de mesures expérimentales, on suppose que la règle Neumann–Koop s'applique pour la capacité thermique, c.-à-d. : $\Delta C_p = 0$. Ainsi, l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

$$\begin{aligned} G_m^{\text{M}_p\text{Ho}_q} = & y_{\text{Fe}} \times G_{\text{Fe:Ho}}^{\text{M}_p\text{Ho}_q}(\text{T}) + y_{\text{Ni}} \times G_{\text{Ni:Ho}}^{\text{M}_p\text{Ho}_q}(\text{T}) + p \times R \times T \times (y_{\text{Fe}} \times \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{Ni}} \times \ln y_{\text{Ni}}) \\ & + y_{\text{Fe}} \times y_{\text{Ni}} \times \sum_n^n L_{\text{Fe,Ni:Ho}}^{\text{M}_p\text{Ho}_q} \times (y_{\text{Fe}} - y_{\text{Ni}})^n + \text{mag} G_m^{\text{M}_p\text{Ho}_q} \end{aligned} \quad (5.5)$$

En absence de données expérimentales pour $T > 300$ K, aucune dépendance de la température n'a été ajoutée à l'énergie libre de Gibbs des différentes phases et composés ternaires.

5.4 Résultats et discussion

L'ensemble des paramètres d'interactions déterminés au cours de l'étude des bordures binaires Fe–Ho, Ho–Ni et Fe–Ni a été intégré à la banque ternaire.

La section isotherme calculée du système Fe–Ho–Ni à 300 K par la présente description thermodynamique en utilisant les données expérimentales déterminées par Xin et al. [Xin et al., 1993] est illustrée dans la figure 5.5a. Elle montre les différentes phases présentes ainsi que les équilibres dans les conditions imposées de la température, composition et pression. Une comparaison avec les différents types des domaines d'existence des phases a été illustrée sur la figure 5.5b. Nous n'avons pas limité la teneur en Ho à 0,333 at. comme la section expérimentale ternaire partielle publiée, mais nous avons tracé la section complète jusqu'à 1 at. Ho.

$\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$ s'étend parallèlement à l'axe du binaire Fe–Ni. La solubilité maximale du Ni calculée est d'environ 0,45 at. alors expérimentalement elle est d'environ 0,10 at., Cette plus forte concentration en Ni calculée est possible car les deux composés $\text{Fe}_{17}\text{Ho}_2$ et $\text{Ni}_{17}\text{Ho}_2$ ont la même structure cristalline, et Ni se substitue aisément à Fe selon le format du modèle $(\text{Fe},\text{Ni})_{17}\text{Ho}_2$, comme nous le verrons pour le composé $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{Ho}$. Une étude du paramètre cristallin de cette phase en fonction de sa teneur en Ni pourrait permettre de déterminer plus précisément sa teneur maximale en Ni.

$\text{Fe}_{23}\text{Ho}_6$ s'étend parallèlement à l'axe du binaire Fe–Ni. La solubilité maximale de Ni calculée est d'environ 0,13 at. alors expérimentalement elle est d'environ de 0,07 at.

Dans le cas du composé Ho_5Ni , la solubilité maximale du Fe est d'environ 0,25 at. alors expérimentalement elle est d'environ de 0,24 at.

Fe_3Ho s'étend parallèlement à l'axe du binaire Fe–Ni jusqu'à 1 at. Ni ce qui est en coïncidence avec l'expérience où la solubilité est continue de Fe_3Ho à HoNi_3 .

HoNi_2 s'étend parallèlement à l'axe du binaire Fe–Ni. La solubilité calculée du Fe dans cette phase est supérieure à celle déterminée expérimentalement par Xin et al. [Xin et al., 1993] d'environ 0,23 at.

Ho_3Ni_2 s'étend parallèlement à l'axe du binaire Fe–Ni jusqu'à 0,60 at. Fe. Cette phase pourrait être liée à la phase χ mentionnée par Xin et al. [Xin et al., 1993] dans sa section ternaire isothermale tracée à 25 °C, dans les domaines triphasés $\epsilon + \lambda + \chi$ et $\chi + \eta + \lambda$ et biphasé $\lambda + \chi$. L'énergie libre de Gibbs du phase χ n'a pas été déterminée expérimentalement. Cette phase n'est peut-être pas une phase ternaire mais l'extension de la phase Ho_3Ni_2 parallèlement à l'axe du binaire Fe–Ni.

TABLEAU 5.2 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système ternaire Fe–Ho–Ni (J. mol⁻¹. at⁻¹).

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques, Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948]
fcc_A1	(Fe,Ho,Ni) ₁ : Va ₁ [*]	${}^0L_{\text{Fe,Ho,Ni:Va}}^{fcc_A1} = -150000$
hcp_A3	(Fe,Ho,Ni) ₁ : Va _{0,5} [*]	${}^0L_{\text{Fe,Ho,Ni:Va}}^{hcp_A3} = -350000$
bcc_A2	(Fe,Ho,Ni) ₁ : Va ₃ [*]	${}^0L_{\text{Fe,Ho,Ni:Va}}^{bcc_A2} = +120000$
FCC4	(Fe,Ho,Ni) : (Fe,Ho,Ni) : (Fe,Ho,Ni) : (Fe,Ho,Ni) : (Va) [*]	${}^0L_{\text{Ni:Ni:Ni:Ho:Va}}^{FCC4} = -200000$
		${}^0L_{\text{Ni:Ho:Ni:Ni:Va}}^{FCC4} = -200000$
		${}^0L_{\text{Ni:Ni:Ho:Ni:Va}}^{FCC4} = -200000$
		${}^0L_{\text{Ho:Ni:Ni:Ni:Va}}^{FCC4} = -200000$
		${}^0L_{\text{Ni:Ni:Fe:Ho:Va}}^{FCC4} = -80000$
		${}^0L_{\text{Ni:Fe:Ni:Ho:Va}}^{FCC4} = -80000$
		${}^0L_{\text{Ni:Fe:Ni:Ho:Va}}^{FCC4} = -80000$
		${}^0L_{\text{Fe:Ni:Ni:Ho:Va}}^{FCC4} = -80000$
		${}^0L_{\text{Ni:Ho:Fe:Ni:Va}}^{FCC4} = -80000$
		${}^0L_{\text{Ni:Fe:Ho:Ni:Va}}^{FCC4} = -80000$
		${}^0L_{\text{Ho:Ni:Fe:Ni:Va}}^{FCC4} = -80000$
		${}^0L_{\text{Ho:Fe:Ni:Ni:Va}}^{FCC4} = -80000$
		${}^0L_{\text{Fe:Ho:Ni:Ni:Va}}^{FCC4} = -80000$
Fe ₁₇ M ₂	Fe ₁₇ : (Ni,Ho) ₂	${}^0L_{\text{Fe:Ni,Ho}}^{\text{Fe}_{17}(\text{Ni,Ho})_2} = -168000$
Fe ₂₃ M ₆	Fe ₂₃ : (Ni,Ho) ₆	${}^0L_{\text{Fe:Ni,Ho}}^{\text{Fe}_{23}(\text{Ni,Ho})_6} = -190000$
Fe ₃ M	Fe ₃ : (Ni,Ho) ₁	${}^0L_{\text{Fe:Ni,Ho}}^{\text{Fe}_3(\text{Ni,Ho})_1} = -168000$
Fe ₁₇ M ₂	Fe ₁₇ : (Ni,Ho) ₂	${}^0L_{\text{Fe:Ni,Ho}}^{\text{Fe}_{17}(\text{Ni,Ho})_2} = -186000$

Ho ₃ M ₂	Ho ₁₇ : (Ni,Fe) ₂	${}^0L_{\text{Ho:Ni,Fe}}^{\text{Ho}_{17}(\text{Ni,Fe})_2} = -95000$
MNi ₃	(Fe,Ho) ₁ : (Ni) ₃	${}^0L_{\text{Fe,Ho:Ni}}^{(\text{Fe,Ho})_1(\text{Ni})_3} = -180000$
MNi ₅	(Fe,Ho) ₁ : (Ni) ₅	${}^0L_{\text{Fe,Ho:Ni}}^{(\text{Fe,Ho})_1(\text{Ni})_5} = -125000$
New2	(Ho,Fe) ₁ : (Ni) ₃	${}^0L_{\text{Fe,Ho:Ni}}^{(\text{Fe,Ho})_1(\text{Ni})_3} = -159000$

(Va)* : Lacune.

Nous avons optimisé le terme d'excès d'énergie libre de Gibbs de cette phase (voir le tableau 5.2), qui rend compte de la substitution du Fe par Ni dans son premier sous-réseau selon le format du modèle (Ni,Fe)₃Ho₂ et donc de son extension horizontale vers le composé Fe₃Ho₂ qui n'a pas été mis en évidence expérimentalement dans le système binaire Fe–Ho.

Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de la température de fusion des alliages, nous avons calculé le liquidus représenté dans la figure 5.6.

La solution solide calculée fcc est moins étendue le long de l'axe Fe–Ni que celle expérimentale, mais le composé FeNi₃ ordonné a bien été calculé avec $\sim 0,03 - 0,04$ at. Ho.

Différentes sections verticales (isoplèthes) ont été calculées (voir les figures 5.7, 5.8 et 5.9). Les deux premières isoplèthes sont très complexes compte tenu le grand nombre des phases binaires existantes.

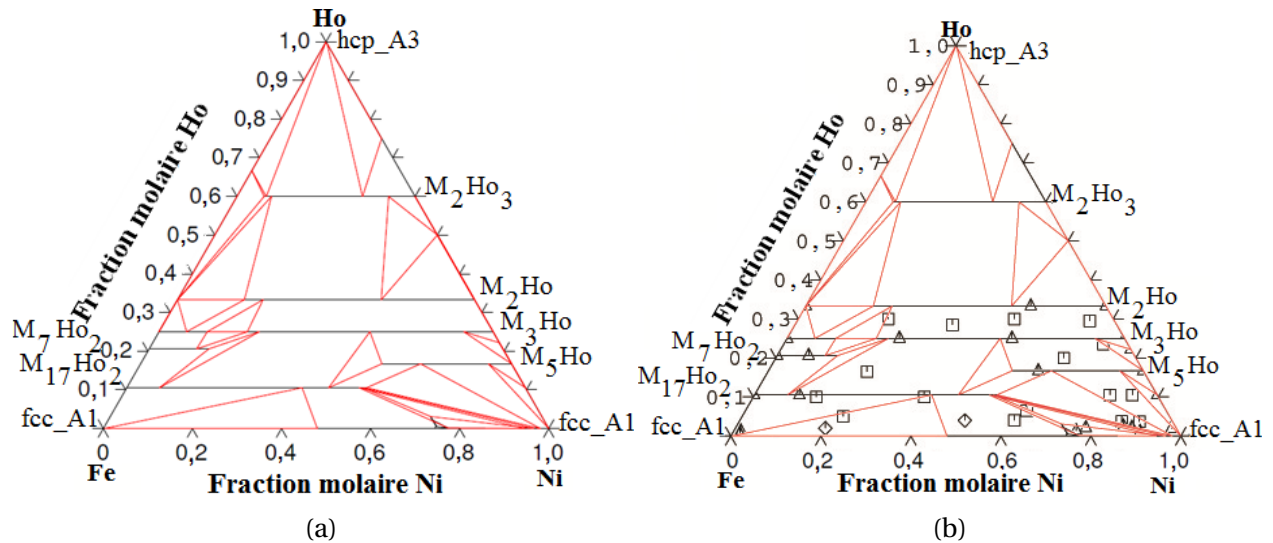


FIGURE 5.5 – Section isotherme calculée du système ternaire Fe–Ho–Ni à $T = 300$ K (a). Comparaison avec données expérimentales de Xin et al. [Xin et al., 1993] Δ : Domaines monophasés, $\square$: domaines biphasés et $\diamond$: domaines triphasés.

Les paramètres thermodynamiques ternaires avec les valeurs optimisées de la phase FCC4 (modélisation FCC à quatre sous-réseaux) et des autres phases binaires du paramètre d'excès rendant compte de la substitution du Fe par Ni ou de Ni par Fe sont présentés dans le tableau 5.2.

Une modélisation plus poussée de ce système ternaire nécessite plus de données expérimentales afin de pouvoir calculer les coupes isothermes à plusieurs températures.

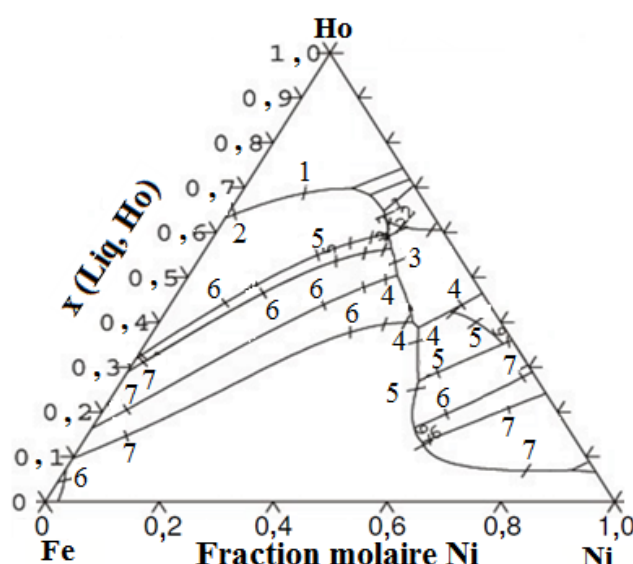


FIGURE 5.6 – Liquidus calculé du système Fe–Ho–Ni. La température T / K (enregistrée sur le troisième axe z) est donnée par l'équation axe $z = 967,6 + 82,51 \times z$. Les chiffres de 1 à 7 représentent la valeur de z dans cette équation, par exemple, pour $z = 1$, la température du liquidus correspond à 1050,11 K.

5.5 Conclusions du chapitre

Le système ternaire Fe–Ho–Ni est thermodynamiquement évalué selon la méthode **CALPHAD** dans la gamme de composition d'Ho $\leq 33,33$ at. %, en utilisant le formalisme de Redlich–Kister pour exprimer l'énergie libre de Gibbs des phases. Les fonctions thermodynamiques et les équilibres de phases stables connus expérimentalement dans le système Fe–Ni ont été reproduites à l'intérieur de la gamme des incertitudes expérimentales. Compte tenu du peu d'informations expérimentales du système ternaire Fe–Ho–Ni publiées dans la littérature et dont nous disposons, seuls la section isotherme à $T = 300$ K, le liquidus et des sections isothermales verticales ont pu être calculés sans tenir compte de phases ternaires éventuelles, mais de phases binaires substituées en Ni ou Fe. Ces calculs prédictifs des différentes sections permettront de mieux cibler les teneurs des alliages ternaires à élaborer puis à étudier par différentes méthodes expérimentales pour avoir des données permettant une meilleure optimisation puis un calcul de ce système ternaire.

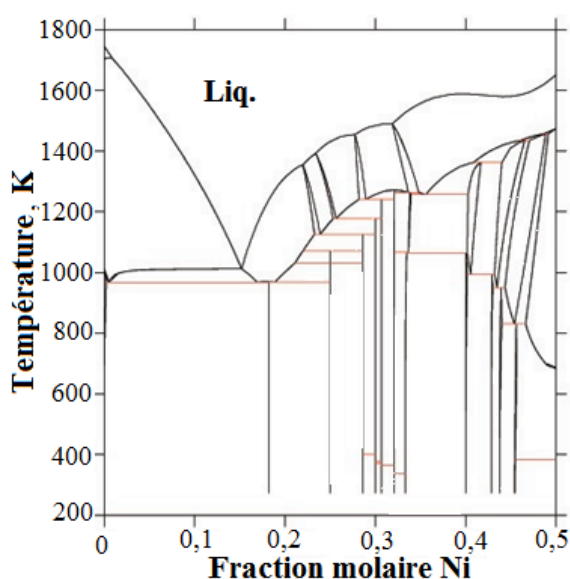


FIGURE 5.7 – Isoplèthe calculée avec l'équation $x_{(Fe)} - x_{(Ni)} = 0,0$, c'est-à-dire le long de la ligne Ho–(0,5Ni – 0,5Fe).

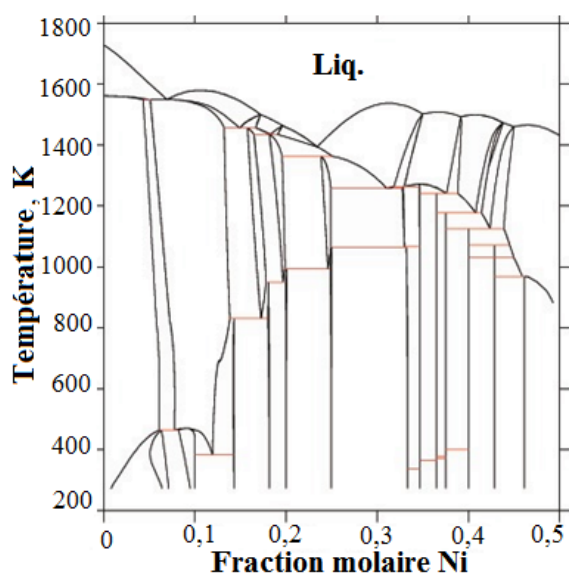


FIGURE 5.8 – Isoplèthe calculée avec l'équation $x_{(Fe)} - x_{(Ho)} = 0,0$, c'est-à-dire le long de la ligne Ni–(0,5Ho–0,5Fe).

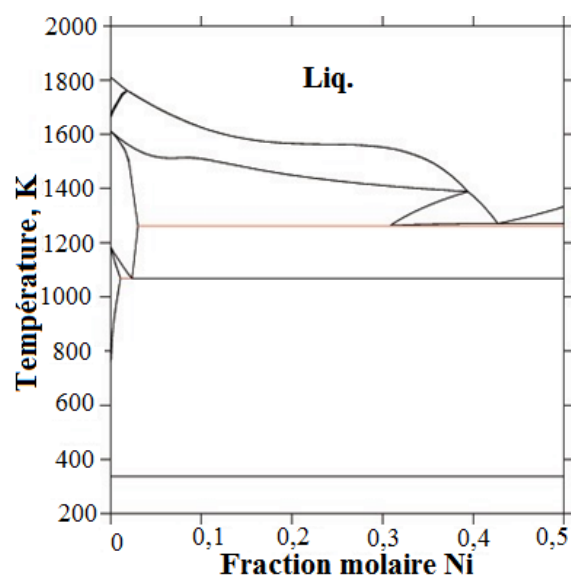


FIGURE 5.9 – Isoplèthe calculée avec l'équation $x_{(Ni)} - x_{(Ho)} = 0,0$, c'est-à-dire le long de la ligne Fe–(0,5Ni–0,5Ho).

Chapitre 6

Modélisation thermodynamique du système ternaire Ho–Ni–Ge

Sommaire

6.1 Introduction	153
6.2 Présentation des systèmes	153
6.2.1 Étude bibliographique	153
6.2.2 Données thermodynamiques du système ternaire Ho–Ni–Ge	165
6.3 Résultats et discussions	166
6.4 Conclusions du chapitre	174

6.1 Introduction

La connaissance des équilibres entre phases permet de préparer des échantillons avec le minimum ou l'absence des impuretés. En terme de sections isothermes et de structures cristallines, les systèmes RE–Ni–Ge avec RE = Sc, Y, La, Ce, Nd, Tb, Dy, Pr, Tm, Lu et Yb ont été largement étudiés [Dzyanyi *et al.*, 1995; Fedyna *et al.*, 1987, 2001; Koterlin *et al.*, 1988; Kotur & Andrusyak, 1991; Salamakha *et al.*, 1996; Zhuang *et al.*, 2005]. Un des membres manquants de cette famille est le système Ho–Ni–Ge, qui a fait l'objet d'une étude expérimentale très récente établie par Morozkin *et al.* [Morozkin *et al.*, 2015]. L'objectif de ce travail est d'établir une description basée sur une modélisation de type CALPHAD. Ainsi, une banque de données a été constituée en intégrant les descriptions des trois constituants binaires Ho–Ni, Ho–Ge et Ni–Ge qui ont été étudiés expérimentalement par différentes équipes [Eremenko *et al.*, 1980; Huaiying *et al.*, 1991; Nash & Nash, 1987]. Nous présentons ici le résultat de cette démarche qui a permis d'aboutir à une description cohérente du système Ho–Ni–Ge.

6.2 Présentation des systèmes

6.2.1 Étude bibliographique

Dans cette section, nous passons tout d'abord en revue les données de la littérature pour les sous-systèmes du système Holmium–Nickel–Germanium. Une seconde partie contient les résultats de la modélisation thermodynamique à laquelle nous avons procédé.

a. Système Ho–Ni

Nous avons étudié ce système au chapitre 4. Cependant, nous avons remarqué que Morozkin et al. [Morozkin *et al.*, 2015] ont signalé l'existence des domaines d'homogénéité des phases Ho_pNi_q qui s'étendent parallèlement à l'axe du binaire Ge–Ni par substitution du Ni par Ge avec la même valeur respective de la constante Ho en at. %. Ces domaines d'homogénéité ont été observées à $T = 1070$ K pour sept phases (on les voit en noir avec une petite largeur, confère figure 6.7). Par conséquent, nous avons ré-optimisé le diagramme de phases du système binaire Ho–Ni en tenant compte des domaines d'homogénéité des phases. Le diagramme de phases ainsi obtenu est montré sur la figure 6.1. La base de données obtenue pour ce système a été intégrée directement dans celle du ternaire Ho–Ni–Ge sans qu'elle soit mentionnée dans le tableau 6.6. Notons que le modèle en deux sous réseaux (pour les domaines d'homogénéité) introduit dans Thermo–Calc donne une sorte de fuseau, qui s'amenuise beaucoup vers le bas.

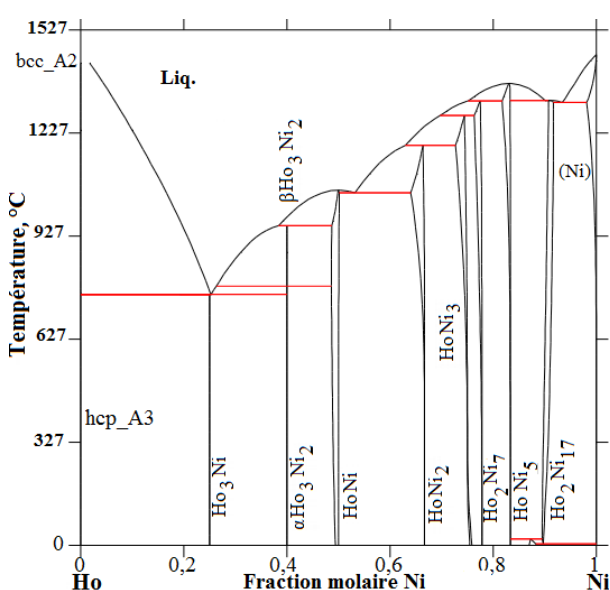
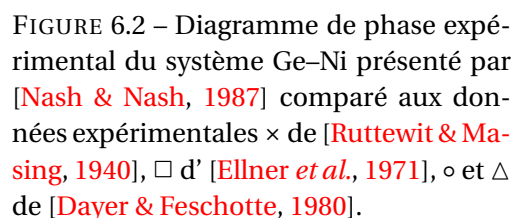


FIGURE 6.1 – Diagramme de phases calculé du système binaire Ho–Ni en tenant compte les domaines d'homogénéité des sept phases observés par Morozkin et al. [Morozkin *et al.*, 2015].

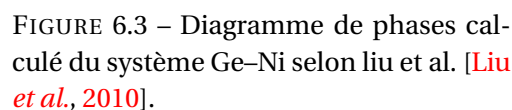
b. Système Ge–Ni

Grâce à leurs excellentes propriétés physiques, à savoir une basse température de formation, une faible résistivité et une stabilité sur une large plage de température, les germaniures de nickel sont des candidats très prometteurs pour de futures applications en micro-électroniques comme matériaux de contact [Dellas *et al.*, 2010; Gaudet *et al.*, 2006; Husain *et al.*, 2009]. Cet intérêt s'est élargi à la fabrication des couches minces, des nanofils et des nanoparticules à cœur-coquille [Greben'kova *et al.*, 2012; Lai *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2011]. Le diagramme de phases ainsi que les propriétés thermodynamiques du système Ge–Ni sont toujours porteurs d'un grand intérêt [Jin *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2010]. Ce diagramme de phases a été au préalable étudié par plusieurs groupes [Dayer & Feschotte, 1980; Ellner *et al.*, 1971; Ruttewit & Masing, 1940]. En effet, il existe neuf composés intermétalliques : $\beta\text{Ni}_3\text{Ge}$, $\gamma\text{Ni}_3\text{Ge}$, $\delta\text{Ni}_5\text{Ge}_2$, Ni_2Ge , $\epsilon\text{Ni}_5\text{Ge}_3$, $\text{Ni}_{19}\text{Ge}_{12}$, Ni_3Ge_2 , $\epsilon'\text{Ni}_5\text{Ge}_3$ et NiGe dans le diagramme de phase Ge–Ni revu par [Nash & Nash, 1987] (voir figure 6.2). Cependant, le travail le plus important effectué dans ce système dans la région de composition entre 25 – 50 at. % Ge reste celui d'Ellner et al. [Ellner *et al.*, 1971], qui a permis de caractériser et d'élucider les structures cristallines de ces phases par XRD [Kars *et al.*, 2015].

Le système binaire Ge–Ni a fait l'objet de plusieurs modélisations thermodynamiques dont la plus aboutie est celle réalisée par Liu et al. [Liu *et al.*, 2010]. Cette description a été directement intégrée dans le calcul.



Un agrandissement des deux parties encadrées sur le diagramme de phases modélisé par Liu et al. [Liu *et al.*, 2010] a été montré sur les figures 6.4b et 6.4a.



Les alliages à base de RE et germanium ont plusieurs applications (semi-conducteurs, supraconducteurs, matériaux résistifs et magnétiques, etc.). Les RE-germanides ont plusieurs variétés structurales et possèdent des caractéristiques physico-chimiques uniques. Par conséquent, ils sont de bons candidats pour la micro-électronique et la technologie des semi-conducteurs.

155

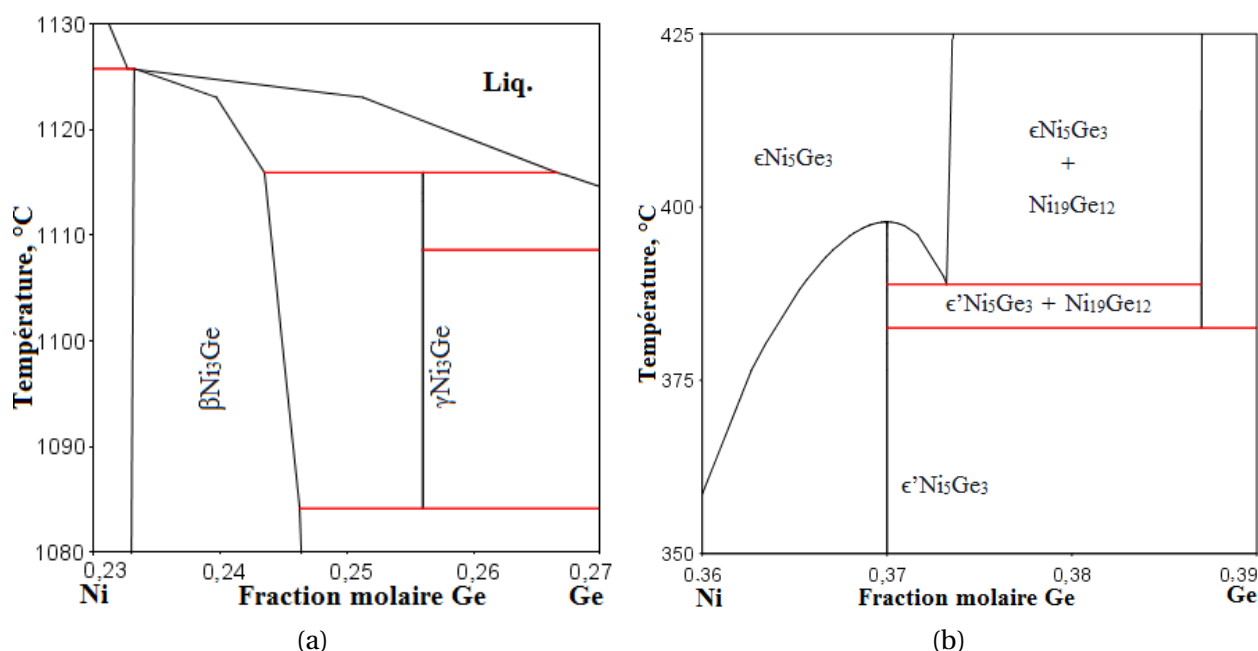


FIGURE 6.4 – Zoom de la partie encadrée en vert dans le diagramme de phases publié par liu et al. [Liu *et al.*, 2010] (a). Zoom de la partie tirée encadrée en bleu dans le même diagramme de phases (b).

fusion sont plus élevés que celui des composants dans la plupart des cas. La solubilité mutuelle des constituants dans les phases solutions solides est très faible [Buyanov *et al.*, 1998].

Les composés RE_5Ge_3 ont été observés dans la plupart des systèmes $RE-Ge$ sauf pour $RE = Yb$ et Eu . Ils ont le plus haut point de fusion et sont les seuls composés qui fondent d’une manière congruente dans les systèmes impliquant les RE lourds. Les autres composés se forment généralement selon des réactions péritectiques. À cet égard, on peut s’attendre à ce que l’énergie des interactions inter-atomiques soit maximale dans la formation des germanides avec les RE s lourds pour les composés RE_5Ge_3 . Cette hypothèse a été confirmée pour le système $Er-Ge$ par [Sidorko & Goncharuk, 2008] qui a un diagramme de phases similaire à celui du système $Ho-Ge$.

Dans ce paragraphe, nous établissons un état des lieux des différentes informations expérimentales aussi bien diagrammatiques que thermodynamiques sélectionnées pour l’établissement de la modélisation de ce système.

c. 1. Diagramme de phases du système Ho–Ge dans la littérature

À partir des données d’EPMA, XRD et ATD, Eremenko et al. [Eremenko *et al.*, 1980] ont construit le premier tracé du diagramme de phases du système $Ho-Ge$ présenté dans figure 6.5. Ils ont confirmé la formation de huit composés Ho_5Ge_3 , Ho_5Ge_4 , $Ho_{11}Ge_{10}$, $HoGe$, $HoGe_{2-b}$ ($b = 0,5$), $HoGe_{2-a}$ ($a < b$), $HoGe_{2-y}$ ($y < a$), $HoGe_{3-x}$ et Ho_3Ge_4 [Oleksyn & Bodak, 1994].

Selon l’analyse par ATD, le composé le plus réfractaire dans le système binaire $Ho-Ge$ est Ho_5Ge_3 qui se décompose d’une manière congruente. Les composés Ho_5Ge_4 , $Ho_{11}Ge_{10}$, $HoGe$, $HoGe_{2-b}$, $HoGe_{2-a}$, $HoGe_{2-y}$ et $HoGe_{3-x}$ fondent d’une manière incongruente. Le composé Ho_3Ge_4 se décompose lorsqu’il est chauffé à $T = 1633$ K en deux phases solides $HoGe$ et $\beta HoGe_{2-b}$.

Selon l’ATD et la XRD, les deux composés $HoGe_{2-b}$ et $HoGe_{2-a}$ sont dimorphiques. Selon [Eremenko *et al.*, 1980], le composé Ho_5Ge_3 a une gamme d’homogénéité (environ 1 at. % Ge). Les deux composés $HoGe_{2-y}$ et $HoGe_{3-x}$ ont les compositions $HoGe_{1,8}$ (64,8 at. % Ge) et $HoGe_{2,7}$ (73 at. % Ge), respectivement. La solubilité d’Ho dans le Ge solide à $T = 880$ °C (1153 K) est plus petite que 1 at. % alors que celle du Ge dans l’Ho à $T = 1250$ °C (1523 K) est plus petite que 0,5 at. %.

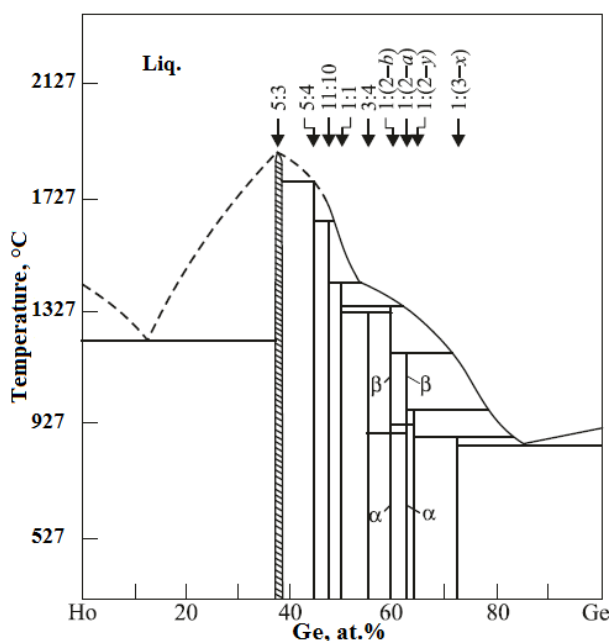


FIGURE 6.5 – Diagramme de phases du système Ho–Ge établi par [Eremenko *et al.*, 1980].

Le composé le plus riche en Ge est HoGe_{3-x} ($\text{HoGe}_{2,7}$) qui contient 72,97 at. %, tandis que le composé le moins riche est Ho_5Ge_3 avec 37,5 at. %.

Le tableau 6.1 regroupe les structures cristallographiques pour les différentes phases du système Ho–Ge.

c. 2. Données thermodynamiques

Par le biais de l'analyse par FEM de piles, Sidorko et al. [Sidorko & Goncharuk, 2014] ont déterminé les enthalpies, entropies de formation et énergies libres de Gibbs dans la gamme de températures allant de 770 à 970 K des composés intermétalliques du système Ho–Ge. Les enthalpies partielles ou intégrales de formation des alliages liquides (Ho, Ge) à $T = 1973$ K dans la gamme de composition 0 – 50 at. % référées aux constituants purs liquides ont été déterminées par le biais de la DSC par [Batalin *et al.*, 1980; Nikolaenko, 1981]. Les enthalpies de mélange de la phase liquide ont été calculées dans [Nikolaenko, 1981] sur l'ensemble de compositions à l'aide de données expérimentales couplées avec la théorie de l'atome entouré [Hicter *et al.*, 1967; Mathieu *et al.*, 1965a,b]. Les propriétés thermodynamiques des deux composés $\text{HoGe}_{2,7}$ et $\text{HoGe}_{1,8}$ ont été étudiées dans la gamme de températures 770 – 965 K par Goncharuk et al. [Goncharuk *et al.*, 2012].

Par le biais d'ADICALO, Goncharuk et al. [Gorbachuk *et al.*, 2008] ont mesuré la capacité calorifique et l'enthalpie de formation du composé HoGe à $T = 298,15$ K.

Dans ce dernier travail, les valeurs des entropies, énergies libres de Gibbs réduites et enthalpies de formation du composé équiatomique HoGe dans la gamme de températures allant de 51,62 à 2096 K ont été déterminées.

Gorbachuk et al. [Gorbachuk *et al.*, 2007] ont mesuré par le biais de la DSC dans la gamme de températures allant de 463 à 2314 K, l'enthalpie de formation du composé Ho_3Ge_5 .

c. 3. Résultats et discussion

Le diagramme de phases calculé du système Ge–Ho durant ce travail est présenté sur la figure 6.6. Un bon accord est enregistré par comparaison avec les données expérimentales d'Eremenko et al. [Eremenko *et al.*, 1980].

Le tableau 6.2 répertorie les différentes valeurs des grandeurs thermodynamiques expérimentales et calculées.

Les réactions invariantes calculées avec les paramètres thermodynamiques optimisés sont listés dans le tableau 6.3

TABLEAU 6.1 – Données cristallographiques des composés ternaires appartenant au système Ho–Ni–Ge selon Morozkin et al. [Morozkin et al., 2015].

Phase	Type de structure	Groupe d'espace	Références
Ho_LT	Mg	$P6_3/mmc$	[Emsley, 1989; Villars et al., 1985]
Ho_HT	W	$Im\bar{3}m$	[Emsley, 1989; Villars et al., 1985]
Ni	Cu	$Fm\bar{3}m$	[Emsley, 1989; Villars et al., 1985]
Ge	C	$Fd\bar{3}m$	[Emsley, 1989; Villars et al., 1985]
Ni ₃ Ge	AuCu ₃	$Pm\bar{3}m$	[Emsley, 1989; Nash et al., 1990; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
Ni ₅ Ge ₂	Pd ₅ Sb ₂	$P6_3/mmc$	[Emsley, 1989; Nash et al., 1990; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
Ni ₂ Ge	Co ₂ Si	$Pnma$	[Emsley, 1989; Nash et al., 1990; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
Ni ₅ Ge ₃	NiAs	$P6_3/mmc$	[Emsley, 1989; Nash et al., 1990; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
Ni ₁₉ Ge ₁₂ _HT	Ni ₁₉ Ge ₁₂	C2	[Emsley, 1989; Kars et al., 2015; Nash et al., 1990; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
Ni ₃ Ge ₂	NiAs	$P6_3/mmc$	[Emsley, 1989; Nash et al., 1990; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
Ni ₅₇ Ge ₄₃	NiAs	$P6_3/mmc$	[Emsley, 1989; Nash et al., 1990; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
NiGe	MnP	$Pnma$	[Emsley, 1989; Nash et al., 1990; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
Ho ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	$P6_3/mcm$	[Emsley, 1989; Eremenko et al., 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
Ho ₅ Ge ₄	Sm ₅ Ge ₄	$Pnma$	[Emsley, 1989; Eremenko et al., 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
Ho ₁₁ Ge ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	$I4/mmm$	[Emsley, 1989; Eremenko et al., 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]
HoGe	CrB	$Cmcm$	[Emsley, 1989; Eremenko et al., 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars et al., 1985]

Ho ₃ Ge ₄	Gd ₃ Ge ₄	<i>Cmcm</i>	[Emsley, 1989; Eremenko <i>et al.</i> , 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars <i>et al.</i> , 1985]
Ho ₂ Ge ₃	AlB ₂	<i>P6/mmm</i>	[Emsley, 1989; Eremenko <i>et al.</i> , 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars <i>et al.</i> , 1985]
Ho ₃ Ge ₅	Y ₃ Ge ₅	<i>Fdd2</i>	[Emsley, 1989; Eremenko <i>et al.</i> , 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars <i>et al.</i> , 1985]
HoGe _{1,7}	ThSi ₂	<i>I4₁/amd</i>	[Emsley, 1989; Eremenko <i>et al.</i> , 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars <i>et al.</i> , 1985]
HoGe _{1,85}	YGe _{1,82}	<i>Cmcm</i>	[Emsley, 1989; Eremenko <i>et al.</i> , 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars <i>et al.</i> , 1985]
HoGe _{2,7}	DyGe ₃	<i>Cmcm</i>	[Emsley, 1989; Eremenko <i>et al.</i> , 1980; Villars & Cenzual, 2009; Villars <i>et al.</i> , 1985]
HoNi ₅ Ge ₃	YNi ₁₇ Si ₃	<i>Pnma</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
Ho ₃ Ni ₁₁ Ge ₄	Sc ₃ Ni ₁₁ Ge ₄	<i>P6₃/mmc</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
HoNi ₂ Ge ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>I4/mmm</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
HoNiGe ₃	SmNiGa ₃	<i>Cmmm</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
HoNi _{0,6} Ge ₂	CeNiSi ₂	<i>Cmcm</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
Ho ₂ NiGe ₆	Ce ₂ CuGe ₆	<i>Amm2</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
HoNiGe	TiNiSi	<i>Pnma</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
HoNi _{0,5} Ge _{1,5}	AlB ₂	<i>P6/mmm</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
Ho ₃ Ni ₂ Ge ₃	Hf ₃ Ni ₂ Si ₃	<i>Cmcm</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
Ho ₃ NiGe ₂	La ₃ NiSi ₂	<i>Pnma</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
Ho ₅ Ni ₂ Ge ₃	inconnue	...	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]
HoNi ₃ Ge ₂	ErNi ₃ Ge ₂	<i>P$\bar{6}$</i>	[Morozkin <i>et al.</i> , 2015]

TABLEAU 6.2 – Comparaison des enthalpies de formation calculées, mesurées et prédites des composés intermétalliques du système Ho–Ge.

Composés intermétalliques	Enthalpies de formation, kJ. $\text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$	Entropies de formation, J. $\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$	Énergies libres de Gibbs, kJ. $\text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$	Technique utilisée	Tempér- ature de Curie, K	Références
HoGe _{2,7}	$-53,8 \pm 1,3$	$3,8 \pm 1,5$	$-57,29 \pm 0,54$	FEM	900	[Sidorko & Goncharuk, 2014]
	$-55,0 \pm 0,7$	$2,4 \pm 0,9$	$-57,23 \pm 0,10$	FEM	900	[Goncharuk <i>et al.</i> , 2012]
	$-60,107$	–	–	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	$-62,296$	6,668	–	Optimisation ^{R-K}	298, 15	Ce travail
HoGe _{1,8}	$-71,1 \pm 1,7$	$5,1 \pm 2,0$	$-75,70 \pm 0,71$	FEM	900	[Sidorko & Goncharuk, 2014]
	$-72,7 \pm 1,0$	$3,2 \pm 1,2$	$-75,64 \pm 0,14$	FEM	900	[Goncharuk <i>et al.</i> , 2012]
	$-78,773$	–	–	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	$-76,396$	5,263	–	Optimisation ^{R-K}	298, 15	Ce travail
HoGe _{1,7}	$-73,8 \pm 1,8$	$5,2 \pm 2,1$	$-78,5 \pm 0,74$	FEM	900	[Sidorko & Goncharuk, 2014]
	$-80,776$	–	–	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	$-78,320$	5,070	–	Optimisation ^{R-K}	298, 15	Ce travail
	$-79,7 \pm 2,0$, $-80,70^*$	$5,7 \pm 2,3$, $-4,04^*$	$-84,78 \pm 0,80$	FEM	900	[Sidorko & Goncharuk, 2014]
Ho ₃ Ge ₄	$-84,367$	–	–	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	$-83,0$	5,55	–	Optimisation ^{R-K}	298, 15	Ce travail
	$-85,2 \pm 2,4$	$5,9 \pm 2,8$	$-90,49 \pm 0,84$	FEM	900	[Sidorko & Goncharuk, 2014]

HoGe	-86,63	-	-	Prédiction	298, 15	[Debski <i>et al.</i> , 2014]
	-87,37	6,594	-	Optimisation ^{R-K}	298, 15	Ce travail
	-98,8 ± 2,5, -99,7*	6,0 ± 2,9, -7,34*	-104,26 ± 0,80	FEM	900	[Sidorko & Goncharuk, 2014]
	-87,96	-	-	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-97,947	8,88	-	Optimisation ^{R-K}	298, 15	Ce travail
Ho ₁₁ Ge ₁₀	-103,2 ± 2,6	6,2 ± 3,0	-108,79 ± 0,82	FEM	900	[Sidorko & Goncharuk, 2014]
	-85,877	-	-	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-100,200	9,054	-	Optimisation ^{R-K}	298, 15	Ce travail
	-108,4 ± 3,3	4,5 ± 3,8	-112,51 ± 0,85	FEM	900	[Sidorko & Goncharuk, 2014]
Ho ₅ Ge ₄	-83,08	-	-	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-103,183	9,98	-	Optimisation ^{R-K}	298, 15	Ce travail
	-114,2 ± 3,4, -115,2*	3,1 ± 3,8, -5,86*	-116,94 ± 0,87	FEM	900	[Sidorko & Goncharuk, 2014]
	-91,8 ± 1,7	-	-	DSC	1473 ± 2	[Meschel & Kleppa, 1997]
	-74	-	-	Prédiction	298, 15	[Niessen <i>et al.</i> , 1983]
Ho ₅ Ge ₃	-73,641	-	-	Prédiction	298, 15	[Dębski <i>et al.</i> , 2014]
	-100,423	9,290	-	Optimisation ^{R-K}	298, 15	Ce travail

* à T = 298, 15 K.

TABLEAU 6.3 – Réactions invariantes calculées dans le système Ho–Ge comparées aux celles expérimentales d’[Eremenko *et al.*, 1980].

Réaction	Compositions respectives des phases (at. % Ho)			Température, °C	Référence
(Ho) + Ho ₅ Ge ₃ $\rightleftharpoons$ Liq	0,00	62,50	87,40	1220	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	0,00	64,13	92,82	1243,5	Ce travail
Ho ₅ Ge ₃ $\rightleftharpoons$ Liq	62,50	62,50	–	1884	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	62,50	62,50	–	1952,2	Ce travail
Ho ₅ Ge ₄ $\rightleftharpoons$ Liq + Ho ₅ Ge ₃	55,55	55,55	62,50	1780	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	55,55	51,74	62,50	1852,2	Ce travail
Ho ₁₁ Ge ₁₀ $\rightleftharpoons$ Liq + Ho ₅ Ge ₄	52,38	47,50	55,55	1641	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	52,38	40,65	55,55	1700	Ce travail
HoGe $\rightleftharpoons$ Liq + Ho ₁₁ Ge ₁₀	50,00	49,80	52,38	1428	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	50,00	–	52,38	1474	Ce travail
Ho ₃ Ge ₄ $\rightleftharpoons$ HoGe + β HoGe _{1,5}	42,85	50,00	40,00	1320	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	42,85	50,00	40,00	1304	Ce travail
β HoGe _{1,5} $\rightleftharpoons$ HoGe + Liq	40,00	50,00	38,50	1346	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	40,00	50,00	28,91	1400	Ce travail
β HoGe _{1,7} $\rightleftharpoons$ β HoGe _{1,5} + Liq	37,03	40,00	29,00	1181,7	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	37,03	40,00	20,43	1178	Ce travail
β HoGe _{1,8} $\rightleftharpoons$ β HoGe _{1,7} + Liq	35,71	37,03	21,90	978	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	35,71	37,03	15,87	1000	Ce travail
β HoGe _{2,7} $\rightleftharpoons$ β HoGe _{1,8} + Liq	27,02	35,71	17,40	887	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	27,02	35,71	13,69	904,3	Ce travail
(Ge) + HoGe _{2,7} $\rightleftharpoons$ Liq	0,00	27,02	15,00	865,5	[Eremenko <i>et al.</i> , 1980]
	0,00	27,02	10,43	800	Ce travail

Les paramètres thermodynamiques optimisés sont regroupés dans le tableau 6.4.

c. 4. Conclusion

La description thermodynamique du système Ho–Ge a été basé sur les résultats de la littérature présentés dans ce chapitre. Les résultats obtenus pour ce système sont satisfaisants par comparaison avec les données expérimentales qui sont la cause de la bonne cohérence entre les

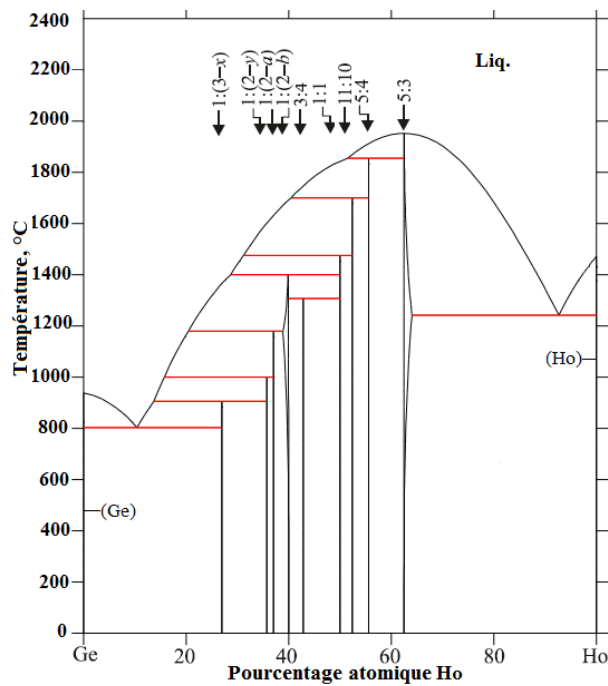


FIGURE 6.6 – Diagramme de phases calculé du système binaire Ge–Ho.

fonctions thermodynamiques et le diagramme de phases optimisé. La bonne connaissance des phases et des équilibres de phases des systèmes binaires considérés a permis la modélisation de l'ensemble des systèmes binaires. Les bases de données correspondantes serviront de socle à la modélisation du système ternaire Ho–Ni–Ge. Dans la suite, les données expérimentales disponibles concernant le système ternaire Ho–Ni–Ge seront présentées dans le paragraphe suivant.

 TABLEAU 6.4 – Paramètres thermodynamiques optimisés du système Ge–Ho ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ et $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Phase	Format du modèle en sous-réseaux	Paramètres thermodynamiques, Redlich–Kister [Redlich & Kister, 1948]
Liquide	$(\text{Ge}, \text{Ho})_1$	${}^0L_{\text{Ge}, \text{Ho}}^{\text{Liq}} = -225000 + 1,995 \times T$ ${}^1L_{\text{Ge}, \text{Ho}}^{\text{Liq}} = -79707,7 + 50,36 \times T$
hcp_A3	$(\text{Ge}, \text{Ho})_1 : \text{Va}_1^*$	${}^0L_{\text{Ge}, \text{Ho}: \text{Va}}^{\text{hcp_A3}} = 1 + 1 \times T$
$\text{Ge}_{1,7}\text{Ho}_{\text{HT}}$	$\text{Ge}_{0,63} : \text{Ho}_{0,37}$	$G_{\text{Ge}: \text{Ho}}^{\text{Ge}_{1,7}\text{Ho}_{\text{LT}}} - 0,63 \times {}^{298,15}H_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,37 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,63 \times \text{GHSErGe} + 0,37 \times \text{GHSErHo}$ $-78050 + 4,9 \times T$
$\text{Ge}_{1,7}\text{Ho}_{\text{LT}}$	$\text{Ge}_{0,63} : \text{Ho}_{0,37}$	$G_{\text{Ge}: \text{Ho}}^{\text{Ge}_{1,7}\text{Ho}_{\text{LT}}} - 0,63 \times {}^{298,15}H_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,37 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,63 \times \text{GHSErGe} + 0,37 \times \text{GHSErHo}$ $-78340 + 5,39 \times T$
$\text{Ge}_{1,8}\text{Ho}$	$\text{Ge}_{0,643} : \text{Ho}_{0,357}$	$G_{\text{Ge}: \text{Ho}}^{\text{Ge}_{1,8}\text{Ho}} - 0,643 \times {}^{298,15}H_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,357 \times {}^{298,15}H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$

		$0,643 \times \text{GHSERGe} + 0,357 \times \text{GHSERHo}$ $-76396,2 + 5,263 \times \text{T}$
Ge _{2,7} Ho	Ge _{0,730} : Ho _{0,270}	$G_{\text{Ge:Ho}}^{\text{Ge}_{2,7}\text{Ho}} - 0,730 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,270 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,730 \times \text{GHSERGe} + 0,270 \times \text{GHSERHo}$ $-62296 + 6,668 \times \text{T}$
Ge ₁₀ Ho ₁₁	Ge _{0,476} : Ho _{0,524}	$G_{\text{Ge:Ho}}^{\text{Ge}_{10}\text{Ho}_{11}} - 0,476 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,524 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,476 \times \text{GHSERGe} + 0,524 \times \text{GHSERHo}$ $-100200 + 9,05 \times \text{T}$
Ge ₄ Ho ₃	Ge _{0,572} : Ho _{0,428}	$G_{\text{Ge:Ho}}^{\text{Ge}_4\text{Ho}_3} - 0,476 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,524 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,572 \times \text{GHSERGe} + 0,428 \times \text{GHSERHo}$ $-87370 + 6,594 \times \text{T}$
Ge ₄ Ho ₅	Ge _{0,556} : Ho _{0,444}	$G_{\text{Ge:Ho}}^{\text{Ge}_4\text{Ho}_5} - 0,556 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,444 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,556 \times \text{GHSERGe} + 0,444 \times \text{GHSERHo}$ $-103183 + 9,98 \times \text{T}$
GeHo	Ge _{0,500} : Ho _{0,500}	$G_{\text{Ge:Ho}}^{\text{GeHo}} - 0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,500 \times \text{GHSERGe} + 0,500 \times \text{GHSERHo}$ $-97947 + 8,88 \times \text{T}$
Ge ₃ Ho ₅	(Ge,Ho) _{0,375} : (Ge,Ho) _{0,625}	$G_{\text{Ge:Ho}}^{\text{Ge}_3\text{Ho}_5} - 0,625 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,375 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,625 \times \text{GHSERGe} + 0,375 \times \text{GHSERHo} + 10000 +$ $100420 - 9,290 \times \text{T}$ $G_{\text{Ho:Ge}}^{\text{Ge}_3\text{Ho}_5} - 0,375 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,625 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,625 \times \text{GHSERGe} + 0,375 \times \text{GHSERHo}$ $-100420 + 9,290 \times \text{T}$ $G_{\text{Ho:Ho}}^{\text{Ge}_3\text{Ho}_5} = 5000 + \text{GHSERHo}$ $G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Ge}_3\text{Ho}_5} = 5000 + \text{GHSERGe}$ $G_{\text{HO:GE,HO}}^{\text{Ge}_3\text{Ho}_5} = +11000$
Ge _{1,5} Ho	(Ge,Ho) _{0,6} : (Ge,Ho) _{0,4}	$G_{\text{Ge:Ho}}^{\text{Ge}_{1,5}\text{Ho}} - 0,6 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,4 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,6 \times \text{GHSERGe} + 0,4 \times \text{GHSERHo} + 10000 +$ $83000 - 5,55 \times \text{T}$ $G_{\text{Ho:Ge}}^{\text{Ge}_{1,5}\text{Ho}} - 0,6 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{DIAMOND_A4}} - 0,4 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} =$ $0,6 \times \text{GHSERGe} + 0,4 \times \text{GHSERHo} - 83000 + 5,55 \times \text{T}$

$$G_{\text{Ho:Ho}}^{\text{Ge}_{1,5}\text{Ho}} = 5000 + \text{GHSErHo}$$

$$G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Ge}_{1,5}\text{Ho}} = 5000 + \text{GHSErGe}$$

$$G_{\text{Ho:Ho,Ge}}^{\text{Ge}_{1,5}\text{Ho}} = -10000$$

$$G_{\text{Ho,Ge:Ge}}^{\text{Ge}_{1,5}\text{Ho}} = -8300$$

(Va)* : Lacune.

d. Système ternaire Ho–Ni–Ge

Le système ternaire Ho–Ni–Ge a été étudié par Morozkin et al. [Morozkin et al., 2015] à $T = 1070 \pm 5$ K (0 – 60 % atomique d'Ho) en utilisant la XRD et l'EPMA. Douze composés ternaires nommés HoNi_5Ge_3 , $\text{Ho}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$, HoNi_3Ge_2 , HoNi_2Ge_2 , HoNiGe_3 , $\text{HoNi}_{0,6}\text{Ge}_2$, Ho_2NiGe_6 , HoNiGe , $\text{HoNi}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}$, $\text{Ho}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_3$, Ho_3NiGe_2 et $\text{Ho}_5\text{Ni}_2\text{Ge}_3$ ont été mis en évidence comme le montre le diagramme de phases présenté sur la figure 6.7. Les données cristallographiques de ceux-ci sont résumées au tableau 6.1.

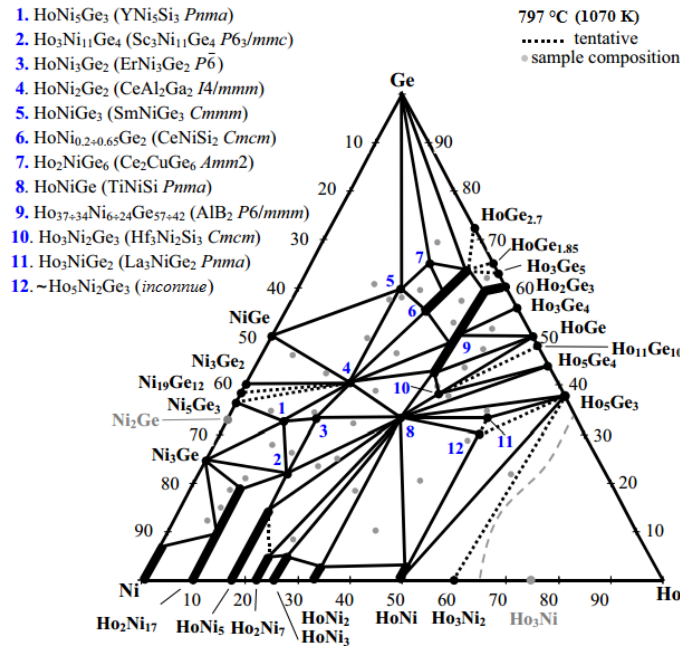


FIGURE 6.7 – Section isotherme à $T = 1070$ K (797 °C) du système Ho–Ni–Ge présentée par Morozkin et al. [Morozkin et al., 2015].

Morozkin et al. [Morozkin et al., 2015] ont observé des domaines d'homogénéité à $T = 1070$ K pour sept phases présentes dans le système Ni–Ho et deux phases présentes dans le système Ho–Ge (on les voit en noir avec une petite largeur sur la figure 6.7). Chacune des sept phases ont des extensions vers le sommet Ge.

6.2.2 Données thermodynamiques du système ternaire Ho–Ni–Ge

Compte tenu qu'aucun travail expérimental permettant la détermination des grandeurs thermodynamiques des composés ternaires n'a été publié jusqu'à présent, nous avons estimé par le modèle de Redlich–Kister–Muggianu [Muggianu et al., 1975] décrit dans chapitre 2 (cf. §2.3.9 p. 36), les enthalpies de formation des douze composés ternaires HoNi_5Ge_3 , $\text{Ho}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$, HoNi_3Ge_2 , HoNi_2Ge_2 , HoNiGe_3 , $\text{HoNi}_{0,6}\text{Ge}_2$, Ho_2NiGe_6 , HoNiGe , $\text{HoNi}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}$, $\text{Ho}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_3$, Ho_3NiGe_2 et $\text{Ho}_5\text{Ni}_2\text{Ge}_3$ en tenant compte des enthalpies de formation des alliages binaires. Le tableau 6.5 répertorie les différentes valeurs obtenues durant cette démarche.

6.3 Résultats et discussions

La modélisation thermodynamique du système Ho–Ni–Ge nécessite préalablement celle des trois bordures binaires Ho–Ni, Ni–Ge et Ge–Ho. En effet, Nous avons intégré les modélisations thermodynamiques des deux systèmes binaires Ho–Ni et Ge–Ho réalisées au cours du présent travail ainsi que le système binaire Ge–Ni modélisé par liu et al. [Liu *et al.*, 2010]. Ensuite, nous avons introduit les douze composés ternaires HoNi_5Ge_3 , $\text{Ho}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$, HoNi_3Ge_2 , HoNi_2Ge_2 , HoNiGe_3 , $\text{HoNi}_{0,6}\text{Ge}_2$, Ho_2NiGe_6 , HoNiGe , $\text{HoNi}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}$, $\text{Ho}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_3$, Ho_3NiGe_2 et $\text{Ho}_5\text{Ni}_2\text{Ge}_3$ déterminés par Morozkin et al. [Morozkin *et al.*, 2015] et la banque de données du système Ge–Ni calculée par liu et al. [Liu *et al.*, 2010].

Durant l'optimisation, nous avons considéré les deux composés ternaires $\text{HoNi}_{0,6}\text{Ge}_2$ et $\text{HoNi}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}$ qui ont un petit domaine d'homogénéité comme des composés stœchiométriques.

Les paramètres thermodynamiques décrivant les énergies libres de Gibbs des différentes phases, dans les trois systèmes binaires et ceux des douze phases ternaires, utilisés pour la description du système ternaire Ho–Ni–Ge sont indiqués dans le tableau 6.6. Nous signalons que les paramètres thermodynamiques optimisés pour les douze phases ternaires forment un jeu (ensemble) cohérent mais n'est sûrement pas unique car il nous manquait des données. Par ailleurs, aucune donnée dans la littérature sur le liquide ternaire n'a été mentionnée.

Une section isotherme du système ternaire Ho–Ni–Ge calculée à $T = 797^\circ\text{C}$ ($T = 1070\text{ K}$) est présentée sur la figure 6.8. Nous avons comparé la section isotherme calculée avec celle expérimentale établie par de Morozkin et al. [Morozkin *et al.*, 2015] à la même température. On note un accord satisfaisant.

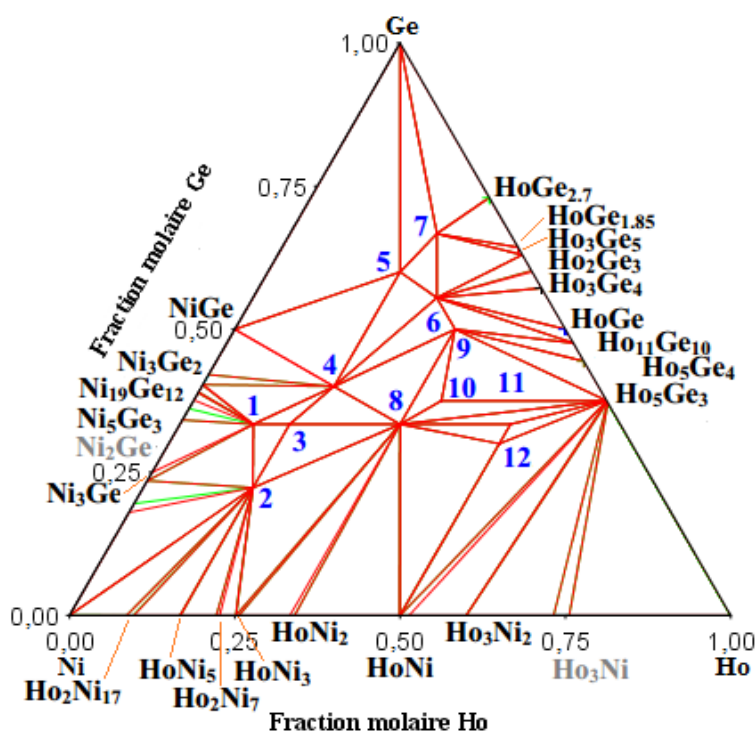


FIGURE 6.8 – Section isotherme calculée à $T = 1070\text{ K}$ (797°C) du système ternaire Ho–Ni–Ge.

En raison du manque de données expérimentales (surtout l'absence des paramètres thermodynamiques du liquide ternaire), nous avons utilisé seulement les paramètres thermodynamiques du liquide des trois systèmes binaires, et la version calculée dépend donc de ces seuls paramètres.

Nous avons tracé des nappes à différentes températures $T = \text{constante}$ comme le montre la figure 6.9a sur la projection du liquidus ternaire du système Ho–Ni–Ge tracée dans la figure 6.9b.

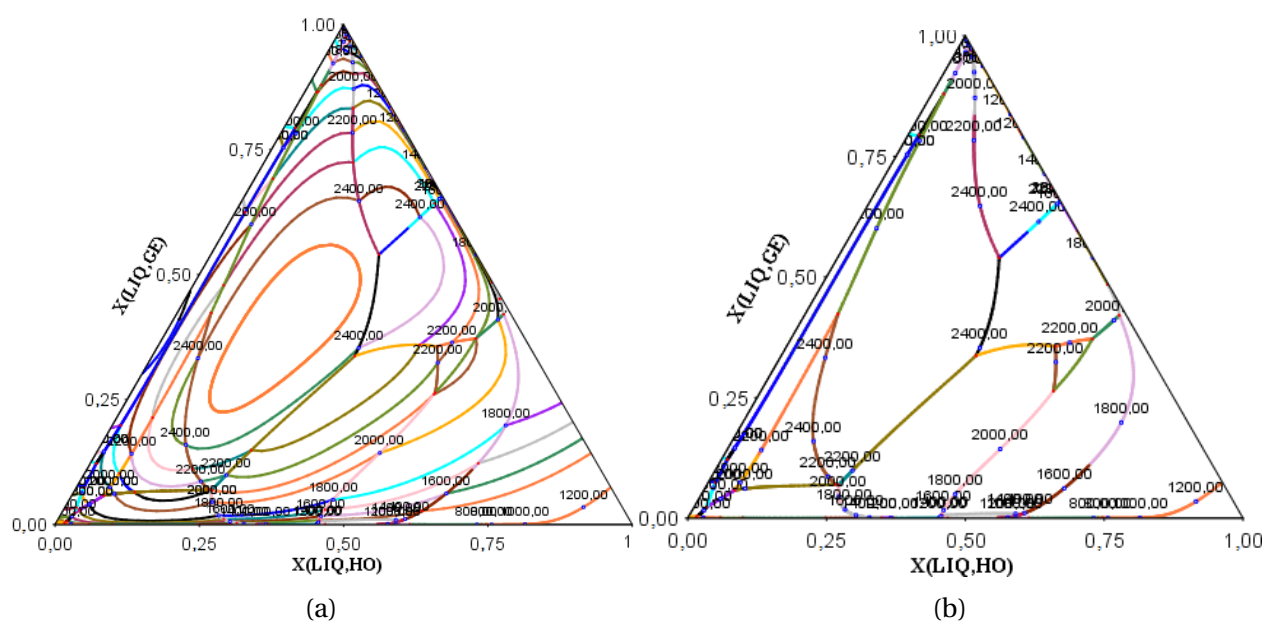


FIGURE 6.9 – Nappes de liquidus calculées à différentes températures constantes sur la projection du liquidus ternaire du système Ho–Ni–Ge (a). Lignes monovariantes impliquant la phase liquide (b).

Cette représentation permet de cibler les compositions d’alliages à étudier par solidification rapide afin de vérifier les positions des lignes monovariantes d’équilibre avec le liquide.

TABLEAU 6.5 – Comparaison des enthalpies de formation ΔH_f en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ des douze composés ternaires présents dans le système ternaire Ho–Ni–Ge estimées et calculées* durant ce travail.

Composés	ΔH_f , Ho–Ni	ΔH_f , Ge–Ni	ΔH_f , Ho–Ge	ΔH_f , Ho–Ni–Ge
HoNi ₅ Ge ₃	–40,7690	–35,7690	–102,5000	–56,3903
	–	–	–	–59,890*
Ho ₃ Ni ₁₁ Ge ₄	–40,7690	–35,9030	–102,8600	–58,9617
	–	–	–	–62,462*
HoNi ₃ Ge ₂	–43,1470	–43,3260	–110,1000	–71,0551
	–	–	–	–72,000*
HoNi ₂ Ge ₂	–44,3980	–29,8200	–110,9000	–70,8508
	–	–	–	–79,550*
HoNiGe ₃	–48,0280	–17,7670	–90,3600	–69,4713
	–	–	–	–73,471*
HoNi _{0,307} Ge ₂	–38,0150	–14,7250	–101,9000	–90,9890
	–	–	–	–90,989*
Ho ₂ NiGe ₆	–42,8960	–13,3730	–84,5000	–72,4209

	–	–	–	–72,420*
HoNiGe	–48,0280	–29,8260	–98,7800	–78,5040
	–	–	–	–85,504*
Ho _{1,08} Ni _{0,25} Ge _{1,35}	–33,6340	–17,6540	–105,4700	–95,5908
	–	–	–	–94,590*
Ho ₃ Ni ₂ Ge ₃	–41,3940	–26,2150	–98,7800	–81,3196
	–	–	–	–88,719*
Ho ₃ NiGe ₂	–32,2570	–24,7510	–82,5100	–74,3320
	–	–	–	–86,532*
Ho ₅ Ni ₂ Ge ₃	–33,7600	–26,8910	–79,6100	–71,1148
	–	–	–	–82,414*

Tous les équilibres invariants ternaires issus de la modélisation sont répertoriés dans le tableau 6.7.

Les différentes sections verticales (coupes isoplèthes) calculées sont tracées dans les figures 6.10, 6.11 et 6.12 pour faciliter au lecteur la lecture du système.

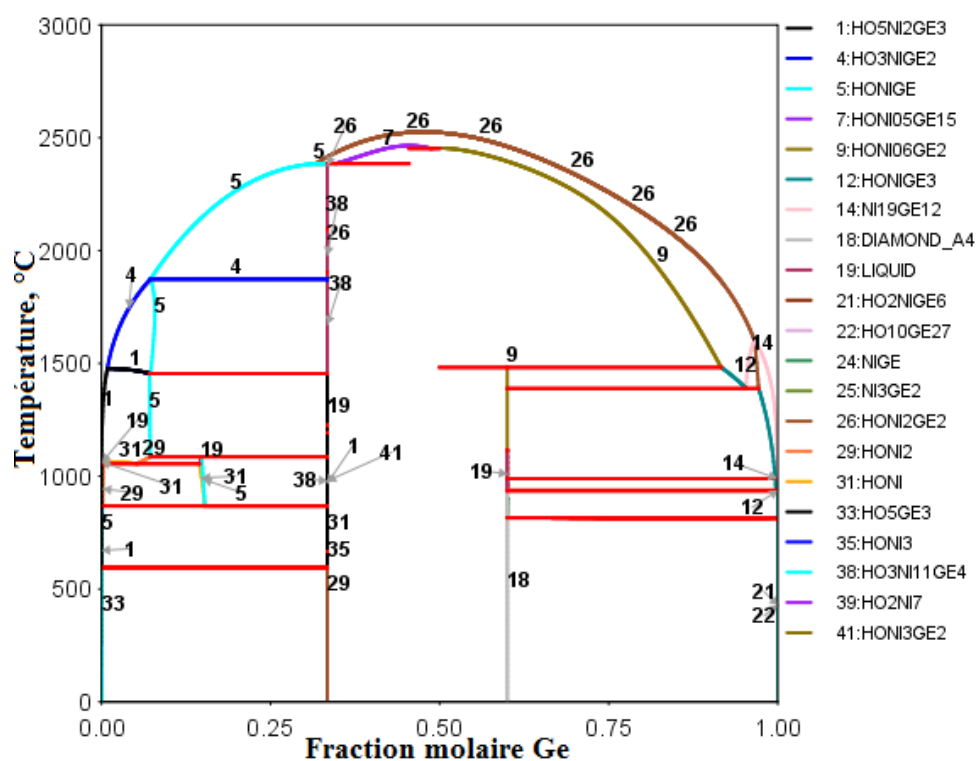


FIGURE 6.10 – Isoplèthe calculée à $x(\text{Ni})=x(\text{Ho})$.

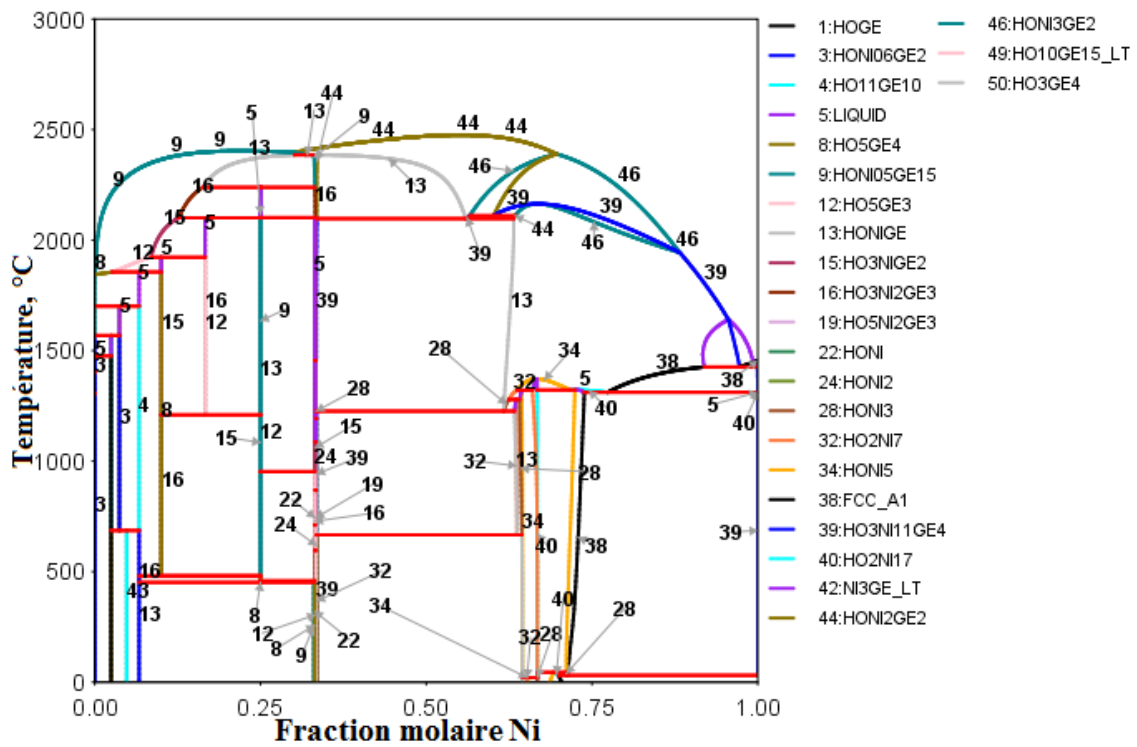


FIGURE 6.11 – Isoplèthe calculée à $x(\text{Ho})=x(\text{Ge})$.

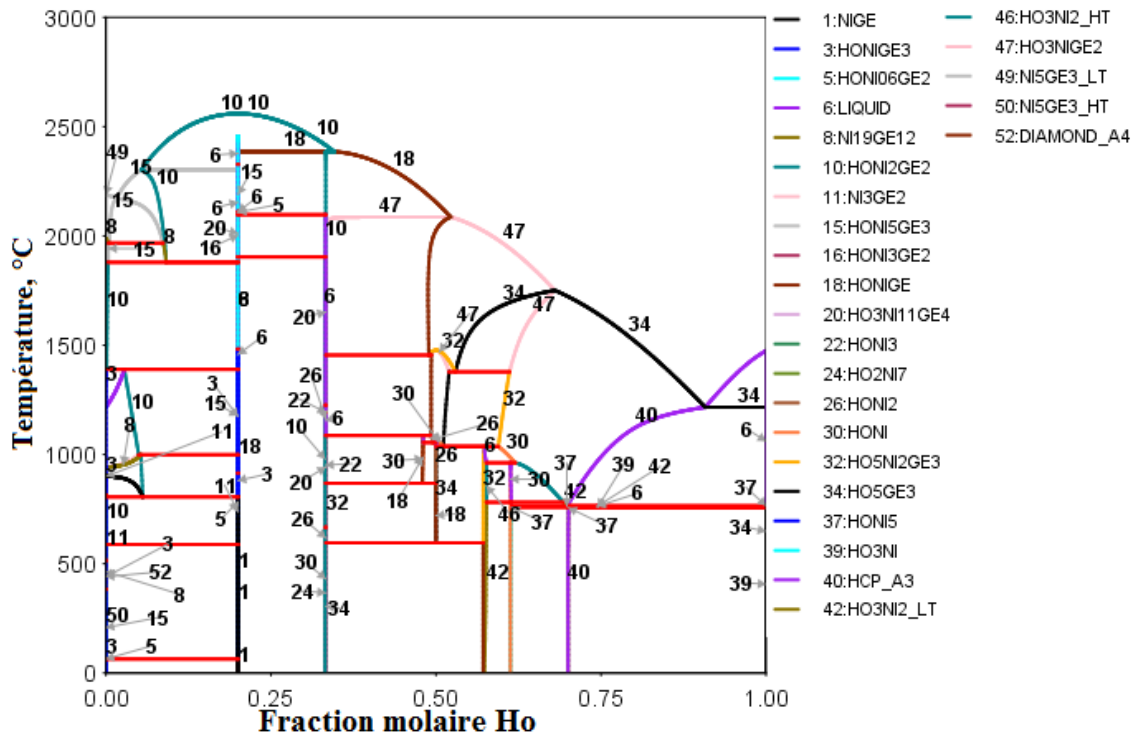


FIGURE 6.12 – Isoplèthe calculée à $x(\text{Ge})=x(\text{Ni})$.

TABLEAU 6.6 – Paramètres thermodynamiques en J. mol^{-1} , at^{-1} , et J. mol^{-1} , at^{-1} , K^{-1} du système binaire Ge–Ni selon [Liu *et al.*, 2010] et ceux du système ternaire Ho–Ni–Ge pendant ce travail.

Phase	Modèles thermodynamiques	Paramètres thermodynamiques
Liquide	$(\text{Ge}, \text{Ni})_1$	${}^0L_{\text{Ge}, \text{Ni}}^{Li q} = -188307 + 293,982 \times T - 31,539 \times T \times \ln T$ ${}^1L_{\text{Ge}, \text{Ni}}^{Li q} = 132545 - 299,643T + 32,152 \times T \times \ln T$ ${}^2L_{\text{Ge}, \text{Ni}}^{Li q} = 26013 - 12,709 \times T$ ${}^3L_{\text{Ge}, \text{Ni}}^{Li q} = -50000 + 24,765 \times T$
fcc_A1	$(\text{Ge}, \text{Ni})_1 Va_1^*$	${}^0L_{\text{Ge}, \text{Ni}}^{fcc_A1} = 91312 + 11,542 \times T$ ${}^1L_{\text{Ge}, \text{Ni}}^{fcc_A1} = 120929 - 45,241 \times T$ ${}^0T_C^{fcc_A1} = -3750$
$\beta\text{Ni}_3\text{Ge}$	$(\text{Ni})_{0,750} : (\text{Ge}, \text{Ni})_{0,250}$	$G_{\text{Ge}, \text{Ni}}^{\beta\text{Ni}_3\text{Ge}} - 0,750 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,250 \times {}^{298,15}H_{\text{Ge}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $0,250 \times \text{GHSERHo} + 0,750 \times \text{GHSERNi} - 31042 + 3,303 \times T$ $G_{\text{Ni}, \text{Ni}}^{\beta\text{Ni}_3\text{Ge}} - {}^0G_{\text{Ni}}^{fcc_A1} = 5000$ $G_{\text{Ni}, \text{Ge}, \text{Ni}}^{\beta\text{Ni}_3\text{Ge}} = -1000 - 3,012 \times T$
$\gamma\text{Ni}_3\text{Ge}$	$(\text{Ni})_{0,744} : (\text{Ge})_{0,256}$	$G_{\text{Ni}, \text{Ge}}^{\gamma\text{Ni}_3\text{Ge}} - 0,744 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,256 \times {}^{298,15}H_{\text{Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = -28589 + 1,202 \times T$
$\delta\text{Ni}_5\text{Ge}_2$	$(\text{Ni})_{0,720} : (\text{Ge})_{0,280}$	$G_{\text{Ni}, \text{Ge}}^{\gamma\text{Ni}_3\text{Ge}} - 0,720 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,280 \times {}^{298,15}H_{\text{Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = -30099 + 1,268 \times T$
Ni_2Ge	$(\text{Ni})_{0,665} : (\text{Ge})_{0,335}$	$G_{\text{Ni}, \text{Ge}}^{\text{Ni}_2\text{Ge}} - 0,665 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,335 \times {}^{298,15}H_{\text{Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = -33117 + 1,410 \times T$
$\epsilon\text{Ni}_5\text{Ge}_3$	$(\text{Ge}, \text{Ni})_{0,625} : (\text{Ge}, \text{Ni})_{0,375}$	$G_{\text{Ge}, \text{Ni}}^{\epsilon\text{Ni}_5\text{Ge}_3} - 0,625 \times {}^{298,15}H_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,375 \times {}^{298,15}H_{\text{Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = -32703 - 0,462 \times T$

$\epsilon\text{Ni}_5\text{Ge}_3$	$G_{\text{Ni:Ni}}^{\epsilon\text{Ni}_5\text{Ge}_3} - {}^0G_{\text{Ni:Ni}}^{fcc_A1} = 5000$ $G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Diamond_A4}} - {}^0G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = 5000$ $G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = {}^0G_{\text{Ni:Ni}}^{\text{Diamond_A4}} + {}^0G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Diamond_A4}} - {}^0G_{\text{Ge:Ni}}^{\text{Diamond_A4}}$ ${}^0G_{\text{Ni:Ge:Ni}}^{\epsilon\text{Ni}_5\text{Ge}_3} = -32076 + 22 \times T$ ${}^1G_{\text{Ni:Ge:Ni}}^{\epsilon\text{Ni}_5\text{Ge}_3} = -12830 + 3,429 \times T$ $G_{\text{Ni:Ge}}^{\epsilon\text{Ni}_5\text{Ge}_3} - 0,630 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,370 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = -33851 + 1,243 \times T$ $G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Ni}_{19}\text{Ge}_{12}} - 0,613 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,387 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = 32820 - 0,272 \times T$ $G_{\text{Ni:Ni}}^{\text{Ni}_{19}\text{Ge}_{12}} - {}^0G_{\text{Ni:Ni}}^{fcc_A1} = 5000$ $G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Ni}_{19}\text{Ge}_{12}} - {}^0G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = 5000$ $G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Ni}_{19}\text{Ge}_{12}} = {}^0G_{\text{Ni:Ni}}^{\text{Ni}_{19}\text{Ge}_{12}} + {}^0G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Ni}_{19}\text{Ge}_{12}} - {}^0G_{\text{Ge:Ni}}^{\text{Diamond_A4}}$ ${}^1G_{\text{Ge:Ni:Ge}}^{\text{Ni}_{19}\text{Ge}_{12}} = -3200 + 5,027 \times T$	$(\text{Ni})_{0,630} : (\text{Ge})_{0,370}$ $(\text{Ge,Ni})_{0,613} : (\text{Ge,Ni})_{0,387}$
Ni_3Ge_2	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Ni}_3\text{Ge}_2} - 0,600 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,400 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = 32717 - 0,227 \times T$ $G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Ni}_3\text{Ge}_2} - {}^0G_{\text{Ge:Ge}}^{\text{Diamond_A4}} = 5000$ ${}^1G_{\text{Ge:Ni:Ge}}^{\text{Ni}_3\text{Ge}_2} = 15000 - 12,690 \times T$	$(\text{Ge,Ni})_{0,600} : (\text{Ge})_{0,400}$
NiGe	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{NiGe}} - 0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,500 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ge}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-43637 + 129,603 \times T - 22,752 \times T \times \ln T - 0,00351 \times T^2 + 44430 \times T^{-1}$	$(\text{Ni})_{0,500} : (\text{Ge})_{0,500}$
HoNi_5Ge_3	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{HoNi}_5\text{Ge}_3} - 0,111 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{hcp_A3} - 0,555 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,333 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,111 \times {}^{298,15}\text{G}_{\text{Ho}}^{hcp_A3} - 0,555 \times {}^{298,15}\text{G}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,333 \times {}^{298,15}\text{G}_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -59890 + 0,4 \times T$	$(\text{Ho})_{0,111} : (\text{Ni})_{0,555} : (\text{Ge})_{0,333}$
$\text{Ho}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Ho}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4} - 0,166 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ho}}^{hcp_A3} - 0,611 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,222 \times {}^{298,15}\text{H}_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,166 \times {}^{298,15}\text{G}_{\text{Ho}}^{hcp_A3} - 0,611 \times {}^{298,15}\text{G}_{\text{Ni}}^{fcc_A1} - 0,222 \times {}^{298,15}\text{G}_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -62461 + 1,0 \times T$	$(\text{Ho})_{0,166} : (\text{Ni})_{0,611} : (\text{Ge})_{0,222}$

HoNi ₃ Ge ₂	(Ho) _{0,166} : (Ni) _{0,500} : (Ge) _{0,333}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{HoNi}_3\text{Ge}_2} - 0,166 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,500 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,333 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,166 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,500 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,333 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -72000 + 1,0 \times T$
HoNi ₂ Ge ₂	(Ho) _{0,200} : (Ni) _{0,400} : (Ge) _{0,400}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{HoNi}_2\text{Ge}_2} - 0,200 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,400 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,400 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,200 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,400 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,400 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -79550 + 0,6 \times T$
HoNiGe ₃	(Ho) _{0,200} : (Ni) _{0,200} : (Ge) _{0,600}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{HoNiGe}_3} - 0,200 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,200 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,600 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,200 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,200 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,600 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -73471 + 1,0 \times T$
HoNi _{0,307} Ge ₂	(Ho) _{0,302} : (Ni) _{0,09} : (Ge) _{0,604}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{HoNi}_{0,307}\text{Ge}_2} - 0,302 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,09 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,604 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,302 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,09 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,604 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -90989 + 1,0 \times T$
Ho ₂ NiGe ₆	(Ho) _{0,222} : (Ni) _{0,111} : (Ge) _{0,667}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Ho}_2\text{NiGe}_6} - 0,222 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,111 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,667 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,222 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,111 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,667 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -72420 + 1,0 \times T$
HoNiGe	(Ho) _{0,333} : (Ni) _{0,333} : (Ge) _{0,333}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{HoNiGe}} - 0,333 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,333 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,333 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,333 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,333 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,333 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -85504 + 1,0 \times T$
Ho _{1,08} Ni _{0,25} Ge _{1,35}	(Ho) _{0,401} : (Ni) _{0,09} : (Ge) _{0,502}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Ho}_{1,08}\text{Ni}_{0,25}\text{Ge}_{1,35}} - 0,401 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,09 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,502 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,401 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,09 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,502 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -94590 + 1,0 \times T$
Ho ₃ Ni ₂ Ge ₃	(Ho) _{0,375} : (Ni) _{0,250} : (Ge) _{0,375}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Ho}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_3} - 0,375 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,250 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,375 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,375 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,250 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,375 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -88719 + 1,0 \times T$
Ho ₃ NiGe ₂	(Ho) _{0,500} : (Ni) _{0,167} : (Ge) _{0,333}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Ho}_3\text{NiGe}_2} - 0,500 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,167 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,333 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,500 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,167 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,333 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -86532 + 1,0 \times T$
Ho ₅ Ni ₂ Ge ₃	(Ho) _{0,500} : (Ni) _{0,200} : (Ge) _{0,300}	$G_{\text{Ni:Ge}}^{\text{Ho}_5\text{Ni}_2\text{Ge}_3} - 0,500 \times 298,15 H_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,200 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,300 \times 298,15 H_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} =$ $-0,500 \times 298,15 G_{\text{Ho}}^{\text{hcp_A3}} - 0,200 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{fcc_A1}} - 0,300 \times 298,15 G_{\text{Ni}}^{\text{Diamond_A4}} = -82414 + 1,0 \times T$

TABLEAU 6.7 – Équilibres invariants ternaires calculés dans le système Ho–Ni–Ge durant ce travail.

Type de la réaction	Réaction	Température, °C
P ₁	Liquid $\Leftrightarrow$ HoNi ₀₅ Ge + HoNi ₀₆ Ge + HoNi ₂ Ge ₂	2452,40
U ₁	Liquid + HoNi ₂ Ge ₂ $\Leftrightarrow$ HoNi ₀₅ Ge + HoNiGe	2385,43
U ₂	Liquid + HoNi ₃ Ge ₂ $\Leftrightarrow$ HoNi ₂ Ge ₂ + HoNi ₅ Ge ₃	2327,31
E ₁	Liquid + HoNi ₀₅ Ge + HoNiGe $\Leftrightarrow$ Ho ₃ Ni ₂ Ge	2239,30
U ₃	Liquid + HoNi ₃ Ge ₂ $\Leftrightarrow$ Ho ₃ Ni ₁₁ Ge + HoNi ₂ Ge ₂	2110,67
U ₄	Liquid + Ho ₃ Ni ₂ Ge $\Leftrightarrow$ Ho ₃ NiGe ₂ + HoNiGe	2101,96
U ₅	Liquid + Ho ₃ Ni ₂ Ge $\Leftrightarrow$ Ho ₃ NiGe ₂ + HoNi ₀₅ Ge	2101,04
U ₆	Liquid + HoNi ₂ Ge ₂ $\Leftrightarrow$ Ho ₃ Ni ₁₁ Ge + HoNiGe	2097,06
U ₇	Liquid + Ni ₅ Ge ₃ _LT $\Leftrightarrow$ HoNi ₅ Ge ₃ + Ni ₁₉ Ge ₁₂	1967,45
U ₈	Liquid + Ni ₅ Ge ₃ _LT $\Leftrightarrow$ HoNi ₅ Ge ₃ + Ni ₃ Ge_HT	1938,60
U ₉	Liquid + HoNi ₃ Ge ₂ $\Leftrightarrow$ Ho ₃ Ni ₁₁ Ge + HoNi ₅ Ge ₃	1927,46
U ₁₀	Liquid + Ho ₃ NiGe ₂ $\Leftrightarrow$ Ho ₅ Ge ₃ + HoNi ₀₅ Ge	1922,52
U ₁₁	Liquid + HoNi ₅ Ge ₃ $\Leftrightarrow$ HoNi ₂ Ge ₂ + Ni ₁₉ Ge ₁₂	1879,70
U ₁₂	Liquid + Ho ₅ Ge ₃ $\Leftrightarrow$ Ho ₅ Ge ₄ + HoNi ₀₅ Ge	1855,49
U ₁₃	Liquid + Ni ₃ Ge_HT $\Leftrightarrow$ HoNi ₅ Ge ₃ + Ni ₃ Ge_LT	1826,89
U ₁₄	Liquid + Ho ₅ Ge ₄ $\Leftrightarrow$ Ho ₁₁ Ge ₁₀ + HoNi ₀₅ Ge	1701,32
U ₁₅	Liquid + HoNi ₅ Ge ₃ $\Leftrightarrow$ Ho ₃ Ni ₁₁ Ge + Ni ₃ Ge_LT	1648,89
U ₁₆	Liquid + HoNi ₀₅ Ge $\Leftrightarrow$ Ho ₁₁ Ge ₁₀ + HoNi ₀₆ Ge	1568,46
P ₂	Liquid + HoNi ₀₆ Ge + HoNi ₂ Ge ₂ $\Leftrightarrow$ HoNiGe ₃	1482,46
U ₁₇	Liquid + Ho ₁₁ Ge ₁₀ $\Leftrightarrow$ HoGe + HoNi ₀₆ Ge	1476,10
U ₁₈	Liquid + Ho ₃ NiGe ₂ $\Leftrightarrow$ Ho ₅ Ni ₂ Ge + HoNiGe	1454,69
U ₁₉	Liquid + Ni ₃ Ge_LT $\Leftrightarrow$ fcc_A1 + Ho ₃ Ni ₁₁ Ge	1425,76
U ₂₀	Liquid + HoGe $\Leftrightarrow$ Ho ₁₀ Ge ₁₅ + HoNi ₀₆ Ge	1401,28
U ₂₁	Liquid + HoNi ₂ Ge ₂ $\Leftrightarrow$ HoNiGe ₃ + Ni ₁₉ Ge ₁₂	1389,07
U ₂₂	Liquid + Ho ₃ NiGe ₂ $\Leftrightarrow$ Ho ₅ Ge ₃ + Ho ₅ Ni ₂ Ge	1378,10
P ₃	Liquid $\Leftrightarrow$ Ho ₂ Ni ₁₇ + Ho ₃ Ni ₁₁ Ge + HoNi ₅	1321,73
U ₂₃	Liquid + HoNi ₅ $\Leftrightarrow$ Ho ₂ Ni ₇ + Ho ₃ Ni ₁₁ Ge	1321,16

P ₄	Liquid $\Leftrightarrow$ fcc_A1 + Ho ₂ Ni ₁₇ + Ho ₃ Ni ₁₁ Ge	1311,25
U ₂₄	Liquid + Ho ₂ Ni ₇ $\Leftrightarrow$ Ho ₃ Ni ₁₁ Ge + HoNi ₃	1278,70
U ₂₅	Liquid + Ho ₃ Ni ₁₁ Ge $\Leftrightarrow$ HoNi ₃ + HoNiGe	1226,19
U ₂₆	Liquid + HoNi ₃ $\Leftrightarrow$ HoNi ₂ + HoNiGe	1193,11
U ₂₇	Liquid + Ho ₁₀ Ge ₁₅ $\Leftrightarrow$ Ho ₁₀ Ge ₁₇ + HoNi ₀₆ Ge	1180,80
U ₂₈	Liquid + HoNi ₀₆ Ge $\Leftrightarrow$ Ho ₁₀ Ge ₁₇ + Ho ₂ NiGe ₆	1153,85
U ₂₉	Liquid + HoNi ₀₆ Ge $\Leftrightarrow$ Ho ₂ NiGe ₆ + HoNiGe ₃	1115,53
U ₃₀	Liquid + HoNiGe $\Leftrightarrow$ Ho ₅ Ni ₂ Ge + HoNi ₂	1086,41
U ₃₁	Liquid + Ho ₅ Ni ₂ Ge $\Leftrightarrow$ HoNi + HoNi ₂	1055,01
U ₃₂	Liquid + Ho ₅ Ni ₂ Ge $\Leftrightarrow$ Ho ₅ Ge ₃ + HoNi	1036,24
P ₅	Liquid + HoNiGe ₃ + Ni ₁₉ Ge ₁₂ $\Leftrightarrow$ Ni ₃ Ge ₂	989,52
U ₃₃	Liquid + HoNi $\Leftrightarrow$ Ho ₃ Ni ₂ _HT + Ho ₅ Ge ₃	961,80
U ₃₄	Liquid + Ni ₃ Ge ₂ $\Leftrightarrow$ DIAMOND_A4 + HoNiGe ₃	937,72
U ₃₅	Liquid + HoNiGe ₃ $\Leftrightarrow$ DIAMOND_A4 + Ho ₂ NiGe ₆	935,03
U ₃₆	Liquid + Ho ₃ Ni ₂ _HT $\Leftrightarrow$ Ho ₃ Ni ₂ _LT + Ho ₅ Ge ₃	781,34
U ₃₇	Liquid + hcp_A3 $\Leftrightarrow$ Ho ₅ Ge ₃ + HoNi ₅	765,34
P ₆	Liquid $\Leftrightarrow$ Ho ₃ Ni ₂ _LT + Ho ₅ Ge ₃ + HoNi ₅	763,25

U = Quasi-péritectique, P = Péritectique et E = Eutectique.

6.4 Conclusions du chapitre

Une modélisation thermodynamique cohérente du système ternaire Ho–Ni–Ge a été établie. Elle permet d’avoir une estimation raisonnable du système et ainsi d’orienter les expériences pour en accroître la qualité.

Conclusion générale

L'intérêt de la modélisation thermodynamique des diagrammes de phases ne s'arrête pas à l'établissement de ces diagrammes pour déterminer les limites de domaines dans lesquels peuvent exister les phases, leur composition et les proportions de ces différentes phases, mais également pour prédire les grandeurs thermodynamiques manquantes expérimentalement, parce que les diagrammes d'équilibre calculés contiennent toutes les données thermodynamiques des phases constituant le système.

Dans le présent travail, nous nous sommes basés sur l'approche CALPHAD [Kaufman & Bernstein, 1970] et le logiciel Suédois Thermo-Calc [Sundman *et al.*, 1985] pour modéliser quelques systèmes binaires et deux systèmes ternaires à base de REs. Le principe de cette démarche est l'obtention d'un ensemble cohérent de fonctions d'énergies libres de Gibbs pour toutes les phases d'un système donné étudié. L'emphase est généralement mise sur l'optimisation des fonctions d'énergie libre de Gibbs des solutions solides ou liquides, ce qui revient à optimiser les paramètres des modèles utilisés.

Ce travail est scindé en trois parties essentielles :

-  La première partie concerne la modélisation numérique des systèmes binaires composés du Fe et d'un métal de REs. Dans ce cadre, nous avons modélisé les systèmes binaires Fe–Y, Fe–Ho, Fe–Lu et Fe–Tm dans lesquels Ho, Lu et Tm sont des REs lourdes. Bien que Y soit plus léger que les REs légères, il fait partie du groupe des REs lourdes en raison de son association chimique et physique avec les REs lourdes dans les gisements naturels.
-  La deuxième partie est dédiée à la modélisation des systèmes binaires composés du Nickel et d'un métal de REs. Nous avons alors optimisé les systèmes binaires Ni–Sc, Ni–Ho, Ni–Yb et Ni–Eu.
-  Dans la dernière partie de ce travail, nous avons tenté de modéliser les deux systèmes ternaires Fe–Ho–Ni ($\leq 33,3$ at. % Ho à $T = 300$ K) et Ho–Ni–Ge ($\leq 60,0$ at. % Ho à $T = 1070$ K) en exploitant nos résultats relatifs aux systèmes binaires Fe–Ho, Ni–Ho, Ge–Ho et en utilisant les modélisations des systèmes binaires Fe–Ni et Ni–Ge publiées par Cacciamani *et al.* [Cacciamani *et al.*, 2010] et Liu *et al.* [Liu *et al.*, 2010], respectivement.

Les différents systèmes étudiés ont une importance technologique dans deux domaines principaux des aimants permanents et du stockage de l'hydrogène. Pour effectuer leur optimisation, nous nous sommes parfois heurtés au manque de données de la littérature ou à des données divergentes.

Les énergies libres de Gibbs des phases présentes dans tous les systèmes étudiés ont été modélisées en utilisant des modèles en sous-réseaux [Sundman & Ågren, 1981] appropriés. Les phases liquides et les solutions solides terminales ont été modélisées comme des solutions de substitution par un seul sous-réseau ou deux sous-réseaux (RE–TM et Va), soit en utilisant les polynômes de Redlich–Kister pour la description de l'énergie libre de Gibbs d'excès, où les paramètres d'interaction intervenant dans ces polynômes ont été exprimés comme des fonctions

linéaires de la température ${}^{\text{v}}a + {}^{\text{v}}b \times T$ ou en utilisant le récent modèle de Kaptay où les paramètres d'interaction ont été exprimés comme des fonctions exponentielles de la température ${}^{\text{v}}a \times \exp\left(\frac{{}^{\text{v}}b}{T}\right)$. Les composés stœchiométriques ont également été décrits par le modèle en sous-réseaux où chaque sous-réseau est occupé par un seul élément. L'énergie libre de Gibbs de formation de ces derniers a également été exprimée comme des fonctions linéaires de la température. Alors que les phases non-stœchiométriques ont été traitées par des modèles en deux sous-réseaux avec une substitution cohérente selon leurs structures.

Pour le système Fe–Y, les phases en solution (liquide, fcc_A1, hcp_A3 et bcc_A2) ont été décrites par deux modèles, celui de Redlich–Kister et celui de Kaptay, en tenant compte les contributions magnétiques de l'élément pur Fe et des quatre phases présentes dans ce système. Les deux composés intermétalliques Fe_{23}Y_6 et Fe_2Y dans ce système binaire qui ont un domaine d'homogénéité, sont traités par un TSM. Les deux modèles Redlich–Kister et Kaptay donnent des résultats calculés similaires. En outre, aucune lacune de miscibilité inversée ne peut se former dans les phases en solution en raison des contraintes supplémentaires imposées. Les valeurs calculées sont en accord raisonnable avec le diagramme de phases et les données thermodynamiques expérimentales disponibles dans la littérature.

En ce qui concerne le système Fe–Ho, la phase liquide a été décrite par un SM en tenant compte de l'existence des lacunes et en tenant compte des contributions magnétiques des phases. Nos résultats sont très satisfaisants. Le diagramme de phases est bien restitué dans toute la gamme de composition d'Ho et les remarques soulignées par Okamoto [Okamoto, 1993] sont totalement résolues. Les enthalpies de formation du système Fe–Ho calculées sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Meschel et al. [Meschel *et al.*, 2013] et celles prédites à partir de [Dębski *et al.*, 2014].

Pour les deux systèmes Fe–Lu et Fe–Tm, nous avons remarqué qu'ils nécessitaient une ré-optimisation après l'évaluation thermodynamique de Konar [Konar, 2012] en raison des différences significatives qui ont été observées avec les données expérimentales. En outre, des nouvelles données thermodynamiques ont été publiées dans le même temps. Les sept phases intermédiaires $\text{Fe}_{23}\text{Lu}_6$, Fe_3Lu , Fe_2Lu , $\text{Fe}_{17}\text{Tm}_2$, $\text{Fe}_{23}\text{Tm}_6$, Fe_3Tm et Fe_2Tm dans ces deux systèmes binaires ont été traitées comme des composés stœchiométriques tandis que, le composé intermétallique $\text{Fe}_{17}\text{Lu}_2$ (_LT et _HT) sous-stœchiométrique en Lu qui a une gamme d'homogénéité a été traité par un TSM en tenant compte de sa structure cristallographique. Un SM a été utilisé pour la description de la phase liquide et les solutions solides αFe , δFe et γFe du Fe, αLu et βLu du Lu et αTm et βTm du Tm. Comme dans les deux évaluations thermodynamiques précédentes nous avons introduit les propriétés magnétiques du fer pur et des phases présentes dans ces deux systèmes. Nos calculs sont en bon accord avec les données expérimentales incluant les diagrammes de phases et les données thermodynamiques disponibles dans la littérature.

La modélisation thermodynamique du système Ni–Sc est basée sur le récent diagramme de phases évalué par Okamoto [Okamoto, 2000]. Pour ce système, on a utilisé la dépendance linéaire de Redlich–Kister et exponentielle de Kaptay en température de l'énergie libre de Gibbs d'excès des phases en solution. La phase Ni_2Sc qui a un domaine d'homogénéité a été traitée par un TSM. Nos résultats sont satisfaisants et le diagramme de phases calculé avec les deux modèles est en bon accord avec les mesures expérimentales.

En ce qui concerne le système Ho–Ni, la modélisation thermodynamique est basée sur le diagramme de phases déterminé par Huaiying et al. [Huaiying *et al.*, 1991] et les différentes données (thermodynamiques, cristallographiques, ...) disponibles dans la littérature des phases intermétalliques. Comme dans les cas du système Ni–Sc, les résultats obtenus pour ce système montrent la validité du choix des modèles et des différentes données choisies pendant l'optimisation. En effet, le diagramme de phases et les données thermodynamiques sont bien restitués.

La phase HoNi_2 a été traitée par un TSM en tenant compte de sa structure cristallographique et les phases en solution ont été décrites par un SM.

En ce qui concerne le système Ni–Yb, nous avons présenté les résultats exposés aux JEEP2014 où les cinq phases intermétalliques nommées $\text{Ni}_{17}\text{Yb}_2$, Ni_5Yb , Ni_3Yb , Ni_2Yb et NiYb avec deux variétés allotropiques (_LT et _HT) sont considérées comme des composés définis (stœchiométriques) tandis que, la phase liquide et les phases primaires fcc_A1 et bcc_A2 sont considérées comme des solutions de substitution. L'optimisation a été effectuée en se basant sur le travail expérimental présenté par Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973]. Nous avons remarqué un désaccord calculé dans la partie allant de 0 à 0,5 d'Yb pour les modes de décompositions des trois composés $\text{Ni}_{17}\text{Yb}_2$, Ni_5Yb et Ni_2Yb qui naissent selon des fusions congruentes alors qu'expérimentalement ils se décomposent selon des réactions péritectiques. Ce désaccord est fortement dû à l'existence d'une lacune d'immiscibilité dans la phase liquide qui s'étend de 0,55 à 0,90 at. % Yb. Heureusement, le groupe d'Ukrainiens [Berezutskii *et al.*, 2014] a publié très récemment un travail intéressant basé sur la détermination expérimentale des enthalpies de mélange de la phase liquide dans toute la gamme de composition d'Yb et à partir duquel ils ont critiqué le travail de Palenzona et Cirafici [Palenzona & Cirafici, 1973]. Par conséquent, [Berezutskii *et al.*, 2014] ont établi une nouvelle version du diagramme de phases différente de celle présentée par [Palenzona & Cirafici, 1973] au niveau du liquidus dans la partie riche en Ni (allant de 0 à 0,5 at. % Yb). Nous avons alors choisi de ré-optimiser le système Ni–Yb en se basant sur les travaux de [Berezutskii *et al.*, 2014]. Les résultats sont très satisfaisants pour les données thermodynamiques incluant enthalpies, énergies libres de Gibbs de mélange de la phase liquide à différentes températures 1000, 1500 et 1800 K, enthalpies de formation et activités du Ni dans l'Yb et d'Yb dans le Ni.

L'optimisation thermodynamique des paramètres d'énergie libre de Gibbs des différentes phases du système Ni–Eu a été menée en se basant sur le travail de [Berezutskii *et al.*, 2014] ainsi que les données thermodynamiques mesurées par plusieurs auteurs. Le diagramme de phases et les données thermodynamiques sont bien restitués. Les mêmes remarques soulignées pour le système Ni–Yb sont utiles pour le système Ni–Eu.

En ce qui concerne le système ternaire Fe–Ho–Ni, nous avons calculé le liquidus, une section isothermale à $T = 300$ K et des coupes verticales (isoplèthes) en se basant sur les descriptions thermodynamiques déjà obtenues au cours de ce travail et en tenant compte des données expérimentales de Xin *et al.* [Xin *et al.*, 1993], en particulier pour la composition d'Ho $\leq 33,3$ at. %. Un SM a été utilisé pour décrire les phases en solution désordonnées. Un bon accord a été obtenu entre le calcul et les résultats expérimentaux dans ce système très partiellement déterminé. Malgré le manque de données expérimentales dans ce système, les sections calculées peuvent servir à élaborer des alliages mieux ciblés en composition et à les étudier par différentes méthodes expérimentales afin d'obtenir des données nécessaires à une meilleure optimisation du système. Ceci permettra un gain de matières premières et une économie de temps dans l'étude plus complète de ce système.

Nous avons essayé de calculer une coupe isotherme à $T = 1070$ K du système ternaire Ho–Ni–Ge en se basant sur les descriptions thermodynamiques déjà obtenues le long de ce travail et en exploitant les résultats expérimentaux publiés par Morozkin *et al.* [Morozkin *et al.*, 2015]. Ce calcul nous a permis de déterminer les enthalpies de formation des composés définis ternaires qui ne sont pas disponibles dans la littérature.

Finalement, nous avons obtenu une banque de données thermodynamiques cohérentes des systèmes étudiés comportant, les deux éléments TMs : Fe, Ni alliés aux sept REs : Ho, Lu, Sc, Tm, Y, Yb et Eu, qui contribuera certainement à une meilleure connaissance des équilibres entre phases de ces systèmes. De plus, cette banque de données sera le point de départ de la modélisation de systèmes plus complexes tels que ternaires, quaternaires ...

Bibliographie

- Abrahams, SC, Bernstein, JL, Sherwood, RC, Wernick, JH, & Williams, HJ. 1964. The crystal structure and magnetic properties of the rare-earth nickel (RNi) compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **25**(10), 1069–1080. [page [106](#), [108](#)]
- Aldred, AT. 1962. Intermediate phases involving scandium. *Trans. Met. Soc. AIME*, **224**(ANL-FGF-333). [page [92](#), [93](#)]
- Ansara, I, Bernard, C, Kaufman, L, & Spencer, P. 1978. A comparison of calculated phase equilibria in selected ternary alloy systems using thermodynamic values derived from different models. *Calphad*, **2**(1), 1–15. [page [35](#)]
- Ansara, I, Chart, TG, Guillermet, A, Fernandez, Hayes, FH, Kattner, UR, Pettifor, DG, Saunders, N, & Zeng, K. 1997. Thermodynamic Modelling of Solutions and Alloys. *Calphad*, **21**(2), 171–218. [page [17](#)]
- Ansara, J. 1972. Prediction of thermodynamic properties of mixing and phase diagrams in multi-component systems. In : *National Physical Laboratory Symposium on Metallurgical Chemistry, 1972*, 403–430. [page [35](#)]
- Asano, Hajime. 1969. Magnetism of γ Fe–Ni Invar Alloys with Low Nickel Concentration. *Journal of the Physical Society of Japan*, **27**(3), 542–553. [page [144](#)]
- Atzmony, U, & Dariel, MP. 1974. Magnetic anisotropy and hyperfine interactions in CeFe_2 , GdFe_2 , and LuFe_2 . *Physical Review B*, **10**(5), 2060. [page [74](#)]
- Azzaoui, M. 2000. *Modélisation des liquides métalliques ternaires dans l'objectif du calcul des diagrammes d'équilibre, à partir des mesures ciblées calorimétriques et électrochimiques*. Ph.D. thesis, Université Henry Poincaré-Nancy I. [page [3](#)]
- Bale, CW, Chartrand, P, Degterov, SA, Eriksson, G, Hack, K, Mahfoud, R Ben, Melançon, J, Pelton, AD, & Petersen, S. 2002. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, **26**(2), 189–228. [page [11](#), [12](#), [73](#)]
- Bale, CW, Bélisle, E, Chartrand, P, Decterov, SA, Eriksson, G, Hack, K, Jung, I-H, Kang, Y-B, Melançon, J, Pelton, AD, et al. 2009. FactSage thermochemical software and databases—recent developments. *Calphad*, **33**(2), 295–311. [page [73](#)]
- Bando, Yoshichika. 1964. The Magnetization of Face Centered Cubic Iron–Nickel Alloys in the Vicinity of Invar Region. *Journal of the Physical Society of Japan*, **19**(2), 237. [page [144](#)]
- Bao, X. Q, Zhou, S. Z, & Zhu, J. 2008. The Preparation of High-Performance Single-Phase NdFeB Nanocrystals and Related Mechanism. *Beijing : University of Science and Technology Beijing*. [page [2](#)]

- Batalin, GI, Beloborodova, EA, & Nikolaenko, IV. 1980. Calorimetric study of formation enthalpies of binary liquid alloys of germanium with rare-earth elements. *Pages 449–452 of: Proc. 4th Sci. All-Union Conf. Constitution and Properties of Metal and Sludge Melts.* [page [157](#)]
- Bayanov, AP. 1973. Calculation of Formation Enthalpies of Rare Earth Compounds on the Basis of Crystal Chemical Characteristics. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **9**, 959–963. [page [vii](#), [124](#), [126](#), [129](#), [131](#), [132](#), [136](#)]
- Bayer, George, & Wallace, WE. 1984. Thermodynamic, kinetic, structural, and surface studies of yttrium–iron–manganese ($\text{Y}_6\text{Fe}_{23-x}\text{Mn}_x$) alloys and their hydrides. *The Journal of Physical Chemistry*, **88**(15), 3220–3224. [page [44](#)]
- Beaudry, BJ, Haefling, JF, & Daane, AH. 1960. Some Laves phases of Yttrium with transition elements. *Acta Crystallographica*, **13**(9), 743–744. [page [42](#)]
- Berezutskii, VV, & Ivanov, MI. 2009. Mixing enthalpies in samarium–transition metal melts. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **48**(7-8), 454–461. [page [127](#)]
- Berezutskii, VV, Shevchenko, MA, Ivanov, MI, & Sudavtsova, VS. 2014. Thermodynamic properties of liquid alloys Ni–Eu and Ni–Yb. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **88**(9), 1463–1471. [page [vii](#), [viii](#), [119](#), [120](#), [123](#), [124](#), [125](#), [126](#), [127](#), [128](#), [129](#), [131](#), [132](#), [133](#), [136](#), [137](#), [139](#), [140](#), [141](#), [177](#)]
- Bessais, L, & Djega-Mariadassou, C. 2001. Structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ ($x \lesssim 2$). *Physical Review B*, **63**(5), 054412. [page [3](#)]
- Bessais, L, Sab, S, Djéga-Mariadassou, C, & Grenèche, JM. 2002. Crystallographic and hyperfine parameters of $\text{PrTi}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}$ and their carbides. *Physical Review B*, **66**(5), 054430. [page [3](#)]
- Bessais, L, Djega-Mariadassou, C, Nandra, A, Appay, MD, & Burzo, E. 2004. Hard magnetic $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Si})_9$ carbides : Structured and magnetic properties. *Physical Review B*, **69**(6), 064402. [page [3](#)]
- Blanco, JA, Fernández, J Rodriguez, Sal, JC Gómez, Rodriguez-Carvajal, J, & Gignoux, D. 1995. Magnetic properties and magnetic structures of $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}$ compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **7**(14), 2843. [page [113](#)]
- Bleaney, B. 1963a. Crystal Field Effects and the Co-Operative State. II. The Cubic LnNi_2 Compounds. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **276**(1364), 28–38. [page [124](#)]
- Bleaney, B. 1963b. Magnetic moments of the lanthanon–nickel (LnNi_5) compounds. *Proceedings of the Physical Society*, **82**(3), 469. [page [124](#)]
- Bonnier, E. 1986. Conférence plénière. *Revue de Métallurgie*. [page [3](#)]
- Boom, R, De Boer, FR, Niessen, AK, & Miedema, AR. 1983. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals : III. Alloys of iron. *Physica B+ C*, **115**(3), 285–309. [page [43](#), [46](#), [96](#)]
- Borzone, G, Ferro, R, Parodi, N, & Saccone, A. 1995. YTTERBIUM BISMUTHIDES–YTTERBIUM VALENCY AND THERMODYNAMICS. *Gazzetta Chimica Italiana*, **125**(6), 263–270. [page [124](#)]

- Borzzone, G, Parodi, N, Raggio, R, & Ferro, R. 2001. Thermodynamic investigation of samarium–nickel alloys. *Journal of alloys and compounds*, **317**, 532–536. [page [vii](#), [120](#), [126](#), [129](#), [131](#), [132](#), [136](#)]
- Bragg, William L, & Williams, Ei J. 1934. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 699–730. [page [33](#)]
- Braslavskaya, GS, & Maslenkov, SB. 1987. ScNi₅ and Sc₂Ni₇ intermediate phases and ScNi₅ polymorphism. [page [91](#), [92](#), [94](#), [95](#)]
- Brutti, Sergio, Ciccioli, Andrea, Balducci, Giovanni, Gigli, Guido, Borzone, Gabriella, Raggio, R, & Ferro, R. 2002. Thermodynamics of the Ni–Yb system. *Journal of phase equilibria*, **23**(1), 51–56. [page [vii](#), [120](#), [124](#), [125](#), [126](#), [127](#), [129](#), [131](#), [132](#), [136](#)]
- Burzo, E. 1999. Magnetic behaviour of iron, cobalt and nickel in rare–earth (yttrium) compounds. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **196**, 901–903. [page [3](#)]
- Buschow, KHJ. 1966. The crystal structures of the rare–earth compounds of the form R₂Ni₁₇, R₂Co₁₇ and R₂Fe₁₇. *Journal of the Less Common Metals*, **11**(3), 204–208. [page [42](#), [44](#), [58](#), [107](#), [109](#)]
- Buschow, KHJ. 1968. Crystal structures, magnetic properties and phase relations of erbium–nickel intermetallic compounds. *Journal of the Less Common Metals*, **16**(1), 45–53. [page [107](#), [120](#)]
- Buschow, KHJ. 1971. RARE–EARTH–COBALT INTERMETALLIC COMPOUNDS. *Philips Res. Rep.*, 49–64. [page [42](#)]
- Buschow, KHJ. 1972. Note on the structure and occurrence of ytterbium transition metal compounds. *Journal of the Less Common Metals*, **26**(3), 329–333. [page [119](#), [121](#), [122](#)]
- Buschow, KHJ. 1976. Hydrogen absorption and its effect on the magnetic properties of rare–earth iron intermetallics. *Solid State Communications*, **19**(5), 421–423. [page [45](#)]
- Buschow, KHJ. 1977. Intermetallic compounds of rare–earth and 3d transition metals. *Reports on Progress in Physics*, **40**(10), 1179–1256. [page [57](#), [71](#), [74](#), [107](#), [113](#)]
- Buschow, KHJ. 1984a. Hydrogen absorption in intermetallic compounds. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, **6**, 1–111. [page [1](#)]
- Buschow, KHJ. 1984b. Magnetic properties of Y₂Ni₇ and its hydride. *Journal of the Less Common Metals*, **97**, 185–190. [page [1](#)]
- Buschow, KHJ, & Van der Goot, AS. 1969a. The intermetallic compounds in the gadolinium–cobalt system. *Journal of the Less Common Metals*, **17**(3), 249–255. [page [105](#)]
- Buschow, KHJ, & Van der Goot, AS. 1969b. Phase Relations, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Erbium–Iron Compounds. *physica status solidi (b)*, **35**(1), 515–522. [page [39](#), [53](#)]
- Buschow, KHJ, & Van Der Goot, AS. 1970. The crystal structure of rare–earth nickel compounds of the type R₂Ni₇. *Journal of the Less Common Metals*, **22**(4), 419–428. [page [106](#), [107](#)]

- Buschow, KHJ, & Van Stapele, RP. 1970. Magnetic Properties of some Cubic Rare-Earth-Iron Compounds of the Type RFe_2 and $R_xY_{1-x}Fe_2$. *Journal of Applied Physics*, **41**(10), 4066–4069. [page [57](#), [61](#)]
- Buyanov, Yu, Velikanova, T., & Martsenyuk, P. 1998. Phase Equilibria and Formation Thermodynamics for Phases in Binary Systems of Rare Earth Metals with Germanium [in Russian]. *Preprint No. 2, Inst. Probl. Materialoved. NAN Ukrainy, Kiev*, 98. [page [156](#)]
- Byeong-Joo, Lee. 1993. Revision of thermodynamic descriptions of the Fe–Cr & Fe–Ni liquid phases. *Calphad*, **17**(3), 251–268. [page [144](#)]
- Cacciamani, G, Dinsdale, A, Palumbo, M, & Pasturel, A. 2010. The Fe–Ni system : Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations. *Intermetallics*, **18**(6), 1148–1162. [page [viii](#), [xii](#), [143](#), [144](#), [145](#), [175](#)]
- Cacciamani, Gabriele, De Keyser, Jozefien, Ferro, Riccardo, Klotz, Ulrich E, Lacaze, Jacques, & Wollants, Patrick. 2006. Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems. *Intermetallics*, **14**(10), 1312–1325. [page [viii](#), [143](#), [144](#)]
- Cannon, JF, Robertson, DL, & Hall, HT. 1972. Synthesis of lanthanide-iron Laves phases at high pressures and temperatures. *Materials Research Bulletin*, **7**(1), 5–11. [page [69](#)]
- Cao, W, Chen, S-L, Zhang, F, Wu, K, Yang, Y, Chang, YA, Schmid-Fetzer, R, & Oates, WA. 2009. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation. *Calphad*, **33**(2), 328–342. [page [11](#), [12](#)]
- Cao, Zhaoping, Liu, Shuhong, Fang, Xu, Cheng, Kaiming, Gao, Qiannan, Du, Yong, Wang, Jiong, Zhang, Jun, Huang, Weidong, & Tang, Chengying. 2014. Experimental investigation and thermodynamic analysis of the Sc–Ni system supplemented with first-principles calculations. *Thermochimica Acta*, **586**, 30–39. [page [92](#), [93](#)]
- Carfagna, Paul D, & Wallace, WE. 1968. Magnetic Characteristics of 2–17 Lanthanide–Nickel Compounds. *Journal of Applied Physics*, **39**(11), 5259–5262. [page [124](#)]
- Chakhmouradian, Anton R, & Wall, Frances. 2012. Rare earth elements : minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, **8**(5), 333–340. [page [1](#)]
- Chartrand, Patrice, & Pelton, Arthur D. 2000. On the choice of “geometric” thermodynamic models. *Journal of phase equilibria*, **21**(2), 141–147. [page [35](#)]
- Chase, M. W. 1983. Heat of transition of the elements. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **4**, 123–124. [page [95](#)]
- Chechernikov, VI, Speranskiy, NM, Terekhova, VF, & Rozhkova, RS. 1965. SOME MAGNETIC PROPERTIES OF NI–EU ALLOYS. *PHYS METALS METALLOGR*, **20**(1), 146–147. [page [125](#), [126](#), [128](#)]
- Chen, S-L, Daniel, S, Zhang, F, Chang, YA, Yan, X-Y, Xie, F-Y, Schmid-Fetzer, R, & Oates, WA. 2002. The PANDAT software package and its applications. *Calphad*, **26**(2), 175–188. [page [11](#), [12](#)]
- Chou, Kuo-Chih. 1995. A general solution model for predicting ternary thermodynamic properties. *Calphad*, **19**(3), 315–325. [page [36](#)]

- Christensen, A Nørlund, & Hazell, RG. 1980. Crystal growth and structure of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$. *Acta Chemica Scandinavica*, 455–459. [page 68, 74]
- Chuang, YC, Wu, CH, Li, TC, Chang, SC, & Kao, L. 1984. Structure and magnetic properties of $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{M}_x$ pseudobinary compounds. *Journal of the Less Common Metals*, **96**, 183–189. [page 107, 109]
- Chuang, YC, Wu, CH, & Chang, YC. 1986a. Study of the 1050 °C isothermal section of the ternary system Y–Co–Fe. *Journal of the Less Common Metals*, **118**(1), 7–20. [page 44]
- Chuang, Ying-Yu, Chang, Y Austin, Schmid, Rainer, & Lin, Jen-Chwen. 1986b. Magnetic contributions to the thermodynamic functions of alloys and the phase equilibria of Fe–Ni system below 1200 K. *Metallurgical Transactions A*, **17**(8), 1361–1372. [page 144]
- Chuang, Ying-Yu, Hsieh, Ker-Chang, & Chang, Y Austin. 1986c. A thermodynamic analysis of the phase equilibria of the Fe–Ni system above 1200 K. *Metallurgical Transactions A*, **17**(8), 1373–1380. [page 144]
- Cignini, PL, Gozzi, D, Iervolino, M, & Latini, A. 2003. Thermodynamics of intermetallics through emf measurements under effusion conditions. *Intermetallics*, **11**(11), 1167–1174. [page viii, 136, 139]
- Colinet, C. 1967. Relations Between the Geometry of Ternary Phase Diagrams and the Thermodynamic Properties of Liquid Solutions. *CR Acad. Sci., Univ. Grenoble, France, Ser. C*. [page 36]
- Copeland, Mark I, Krug, M, Armantrout, CE, & Kato, H. 1961. *Iron–Gadolinium phase diagram*. Tech. rept. Bureau of Mines. Albany Metallurgy Research Center, Ore. [page 53]
- Crangle, J, & Hallam, GC. 1963. The magnetization of face-centred cubic and body-centred cubic iron+ nickel alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **272**(1348), 119–132. [page 144]
- Croat, John J, Herbst, Jan F, Lee, Robert W, & Pinkerton, Frederick E. 1984. Pr–Fe and Nd–Fe-based materials : A new class of high-performance permanent magnets. *Journal of Applied Physics*, **55**(6), 2078–2082. [page 1]
- Dariel, MP, Atzmony, U, & Guiser, R. 1974. Specific heat anomalies at the magnetic ordering temperatures of rare earth–iron laves compounds. *Journal of the Less Common Metals*, **34**(2), 315–319. [page vi, 43, 72, 86]
- Dariel, MP, Holthuis, JT, & Pickus, MR. 1976. The terbium–iron phase diagram. *Journal of the Less Common Metals*, **45**(1), 91–101. [page 39]
- Davies, RH, Dinsdale, AT, Gisby, JA, Robinson, JAJ, & Martin, SM. 2002. MTDATA–thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory. *Calphad*, **26**(2), 229–271. [page 11]
- Dayer, André, & Feschotte, Pierre. 1980. Les systèmes binaires cobalt–germanium et nickel–germanium : Étude comparée. *Journal of the Less Common Metals*, **72**(1), 51–70. [page ix, 154, 155]
- De Boer, FR, Boom, R, & Miedema, AR. 1980. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals : I. Alloys of scandium, titanium and vanadium. *Physica B+ C*, **101**(3), 294–319. [page vi, 95, 97, 99, 101, 104]

- De Boer, Frank R, Mattens, WCM, Boom, R, Miedema, AR, & Niessen, AK. 1988. Cohesion in metals. [page [v](#), [vi](#), [60](#), [63](#), [80](#), [86](#), [107](#), [110](#), [111](#)]
- De Fontaine, D. 1979. Configurational thermodynamics of solid solutions. *Solid state physics*, **34**, 73–274. [page [10](#)]
- De Keyzer, Jozefien. 2008. Thermodynamic Modeling of the Fe–Ni–Ti System : A Multiple Sublattice Approach (Thermodynamische modellering van het Fe–Ni–Ti system : een formalisme met meerdere subroosters). *status : published*. [page [28](#)]
- Dębski, A, Dębski, R, & Gašior, W. 2014. NEW FEATURES OF ENTALL DATABASE : COMPARISON OF EXPERIMENTAL AND MODEL FORMATION ENTHALPIES. *ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS*, **59**(4). [page [v](#), [vi](#), [vii](#), [35](#), [60](#), [63](#), [70](#), [71](#), [72](#), [78](#), [80](#), [83](#), [86](#), [110](#), [111](#), [115](#), [117](#), [160](#), [161](#), [176](#)]
- Dellas, NS, Minassian, S, Redwing, JM, & Mohnney, SE. 2010. Formation of nickel germanide contacts to Ge nanowires. *Applied Physics Letters*, **97**(26), 263116. [page [154](#)]
- Di Pascasio, F, Gozzi, D, Parodi, N, & Borzone, G. 2002. Thermodynamic properties of $\text{Me}_2\text{Ni}_{17}$ (Me= Sm, Dy, and Yb) intermetallics by solid electrolyte cells under effusion conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**(16), 4285–4293. [page [vii](#), [126](#), [129](#), [131](#), [132](#), [136](#)]
- Dinsdale, AT. 1991. SGTE data for pure elements. *Calphad*, **15**(4), 317–425. [page [xi](#), [18](#), [25](#), [39](#), [63](#), [78](#), [85](#), [86](#), [88](#), [89](#), [104](#), [113](#), [115](#), [147](#)]
- DINSDALE, AT, CHART, TG, & PUTLAND, FH. 1985. Enthalpies of formation of binary phases in the Fe–Ni system [R]. *Middlesex : National Physical Laboratory*. [page [144](#)]
- Domagala, RF, Rausch, JJ, & Levinson, DW. 1961. The Systems Y–Fe, Y–Ni, and Y–Cu. *Trans. Am. Soc. Metals*, **53**, 137–155. [page [iv](#), [39](#), [40](#), [47](#), [53](#), [79](#)]
- Donachie, Matthew J, & Donachie, Stephen J. 2002. *Superalloys : a technical guide*. ASM international. [page [142](#)]
- Dong, QY, Chen, J, Shen, J, Sun, JR, & Shen, BG. 2011. Magnetic properties and magnetocaloric effects in R_3Ni_2 (R = Ho and Er) compounds. *Applied Physics Letters*, **99**(13), 132504. [page [113](#)]
- Duc, NH, Hien, TD, Givord, D, Franse, JJM, & De Boer, FR. 1993. Exchange interactions in rare earth–transition metal compounds. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **124**(3), 305–311. [page [3](#)]
- Dupin, Nathalie. 1995. *Contribution à l'évaluation thermodynamique des alliages polycristallins à base de nickel*. Ph.D. thesis, Institut national polytechnique de Grenoble. [page [25](#)]
- Dwight, AE. 1961a. Binary Rare Earth–Transition Metal Alloys Identified as Laves Phases. *USAEC, ANL-6516*, 259–260. [page [66](#), [69](#)]
- Dwight, AE. 1961b. Factors controlling the occurrence of Laves phases and AB_5 compounds among transition elements. *Trans. ASM*, **53**, 479–500. [page [42](#), [92](#), [93](#)]
- Dwight, AE. 1968. The unit-cell constants of some PuNi_3 -type compounds. *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **24**(10), 1395–1396. [page [58](#), [106](#), [108](#)]

- Dwight, AE, Conner, RA, & Downey, JW. 1965. Equiatomic compounds of the transition and lanthanide elements with Rh, Ir, Ni and Pt. *Acta Crystallographica*, **18**(5), 835–839. [page 106, 108]
- Dzyanyani, RB, Bodak, OI, & Pavlyuk, VV. 1995. Phase equilibria in the Yb–Co–Ge system at 670 K. *Inorganic materials*, **31**(7). [page 153]
- Elemans, JBAA, & Buschow, KHJ. 1974. The Magnetic Structure of $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$. *physica status solidi (a)*, **24**(2), K125–K127. [page 74]
- Ellner, M, Gödecke, T, & Schubert, K. 1971. Zur struktur der mischung Nickel–Germanium. *Journal of the Less Common Metals*, **24**(1), 23–40. [page ix, 154, 155]
- Emsley, John. 1989. *The elements*. Clarendon press. [page 158, 159]
- Ensslen, K, Bucher, E, & Oesterreicher, H. 1983. Hydrides and valence changes in some compounds of Yb–Ni, Yb–Pd and related systems. *Journal of the Less Common Metals*, **92**(2), 343–353. [page 119]
- Eremenko, VN, Obushenko, IM, & Buyanov, Yu I. 1980. Holmium–germanium phase diagram. *Dop. AN URSR. Ser. A*, 87–91. [page ix, xii, 153, 156, 157, 158, 159, 162]
- Esin, YO, Demin, SE, & Litovskii, VV. 1985. Thermodynamic properties of liquid binary alloys of copper with scandium, yttrium, and lanthanum. *Zh. Fiz. Khim, Engl. Transl*, **59**, 223–224. [page vi, 95, 97, 101, 104]
- Farkas, MS, & Bauer, AA. 1959. The Solid Solubility and the Constitution of Y in Fe/20–40 mass % Cr Alloys, US Atomic Energy Comm. *Publ., BMI-1386*, 1–20. [page 39]
- Farrell, John, & Wallace, WE. 1966. Magnetic Properties of Intermetallic Compounds between the Lanthanides and Nickel or Cobalt. *Inorganic Chemistry*, **5**(1), 105–109. [page 106, 113]
- Fedyna, MF, Pecharskii, VK, & Bodak, OI. 1987. New ternary praseodymium germanides. *Inorg. Mater.(Engl. Transl.);(United States)*, **23**(4). [page 153]
- Fedyna, MF, Bodak, OI, & Mokra, IR. 2001. Study of the Tm–Ni–Ge system at 670 and 870 K. [page 153]
- Florio, John V, Baenziger, NC, & Rundle, RE. 1956. Compounds of thorium with transition metals. II. Systems with iron, cobalt and nickel. *Acta Crystallographica*, **9**(4), 367–372. [page 71]
- Fonseca, Armando. 2000. *Comparaison de machines à aimants permanents pour la traction de véhicules électriques et hybrides*. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG. [page iv, 2, 3]
- Frank, FC t, & Kasper, JS. 1958. Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles. *Acta Crystallographica*, **11**(3), 184–190. [page 33]
- Frank, FC t, & Kasper, JS. 1959. Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures. *Acta Crystallographica*, **12**(7), 483–499. [page 33]
- Franse, JJM, Kayzel, FE, & Thuy, NP. 1994. Exchange and anisotropy in 3d–4f compounds. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **129**(1), 26–38. [page 3]

- Gale, William F, & Totemeier, Terry C. 2003. *Smithells metals reference book*. Butterworth-Heinemann. [page [105](#), [146](#)]
- Gaudet, S, Detavernier, Christophe, Kellock, AJ, Desjardins, P, & Lavoie, C. 2006. Thin film reaction of transition metals with germanium. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **24**(3), 474–485. [page [154](#)]
- Gavra, Z, Murray, JJ, Calvert, LD, & Taylor, JB. 1985. The EuNi₅–H system. *Journal of the Less Common Metals*, **105**(2), 291–301. [page [122](#), [126](#), [128](#)]
- Germano, DJ, & Butera, RA. 1981. Heat capacity of, and crystal-field effects in, the RFe₂ intermetallic compounds (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu). *Physical Review B*, **24**(7), 3912–3927. [page [v](#), [vi](#), [56](#), [60](#), [63](#), [67](#), [71](#), [73](#), [78](#), [84](#), [85](#), [86](#), [88](#)]
- Germano, DJ, Butera, RA, & Gschneidner, KA. 1981. Heat capacity and thermodynamic functions of the RFe₂ compounds (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) over the temperature region 8 to 300 K. *Journal of Solid State Chemistry*, **37**(3), 383–389. [page [vi](#), [56](#), [60](#), [63](#), [67](#), [71](#), [72](#), [73](#), [74](#), [78](#), [86](#)]
- Geusic, JE, Marcos, HM, & Van Uitert, LG. 1964. Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets (continuous operation of Y₃Al₅O₁₂ pulsed operation of Y₃Ga₅O₁₅ + Gd₃Ga₅O₁₂ room temperature). *Applied Physics Letters*, **4**(10), 182–184. [page [1](#)]
- Gignoux, D, Paccard, D, Rossat-Mignod, J, Tcheou, F, Kevane, CJ, & Moeller, T. 1973. *Importance of crystal field on magnetic moment orientation in equiatomic rare earth–nickel RNi compounds (R= Tb to Tm)*. Tech. rept. CNRS, Grenoble, France; Arizona State Univ., Tempe (USA). [page [113](#)]
- Gignoux, D, Givord, F, & Lemaire, R. 1975. Magnetic properties of single crystals of GdCo₂, HoNi₂, and HoCo₂. *Physical Review B*, **12**(9), 3878. [page [113](#)]
- Givord, D, Lemaire, R, Moreau, JM, & Roudaut, E. 1972. X-ray and neutron determination of a so-called Th₂Ni₁₇–type structure in the lutetium-iron system. *Journal of the Less Common Metals*, **29**(4), 361–369. [page [66](#), [68](#)]
- Givord, DOMIQUE, & Lemaire, Remy. 1974. Magnetic transition and anomalous thermal expansion in R₂Fe₁₇ compounds. *Magnetics, IEEE Transactions on*, **10**(2), 109–113. [page [71](#)]
- Goebel, JA, & Rosen, S. 1968. Phase equilibria in the nickel–aluminium–scandium system at 1000 °C. *Journal of the Less Common Metals*, **16**(4), 441–446. [page [91](#), [92](#), [94](#)]
- Goncharuk, LV, Sidorko, VR, & Obushenko, IM. 2012. Thermodynamics of formation of HoGe_{x–3} and HoGe_{2–y} higher holmium germanides. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **51**(5-6), 329–332. [page [157](#), [160](#)]
- Gorbachuk, NP, Sidorko, VR, Kulikov, LM, Obushenko, IM, & Kirienko, SN. 2007. High-temperature thermodynamic characteristics of Ho₅Ge₃. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **46**(9-10), 478–482. [page [157](#)]
- Gorbachuk, NP, Sidorko, VR, Kirienko, SN, & Obushenko, IM. 2008. Thermodynamic properties of holmium monogermanide. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **47**(7-8), 451–456. [page [157](#)]

- Gossels, G. 1929. Versuche über die Stabilität der Hysteresis Fe–Ni–Legierungen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **182**(1), 19–27. [page 144]
- Gozzi, D, & Iervolino, M. 2005. Thermodynamics of Ni richest intermetallics along the rare-earth series. *Intermetallics*, **13**(11), 1172–1183. [page v, vi, vii, 60, 71, 72, 80, 86, 107, 110, 111, 115, 117]
- Gratias, Denis, Sanchez, Juan M, & De Fontaine, Didier. 1982. Application of group theory to the calculation of the configurational entropy in the cluster variation method. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, **113**(1), 315–337. [page 10]
- Greben'kova, Yu E, Chernichenko, AV, Velikanov, DA, Turpanov, IA, Mukhamedzhanov, E Kh, Zubavichus, Ya V, Cherkov, AK, & Patrin, GS. 2012. Ni–Ge nanostructures : Role of the interface and the magnetic properties. *Physics of the Solid State*, **54**(7), 1494–1500. [page 154]
- Grimvall, Göran. 1999. *Thermophysical properties of materials*. Elsevier. [page 20, 26]
- Gschneider, Karl A. 1961. *Rare Earth Alloys : A Critical Review of the Alloy Systems of the Rare Earth, Scandium, and Yttrium Metals*. Van Nostrand. [page 39, 44, 53, 58]
- Gschneidner Jr, KA, & Calderwood, FW. 1986. Intra rare earth binary alloys : phase relationships, lattice parameters and systematics. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **8**, 1–161. [page 121, 122, 128]
- Gubbens, PCM, & Buschow, KHJ. 1973. Magnetic phase transition in $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$. *Journal of Applied Physics*, **44**(8), 3739–3741. [page 74]
- Gubbens, PCM, Van der Kraan, AM, & Buschow, KHJ. 1976. Relation between anisotropy and crystal structure in rare–earth (3d) transition compounds (R_2M_{17}). *Solid State Communications*, **19**(4), 355–356. [page 74]
- Gubbens, PCM, Van der Kraan, AM, & Buschow, KHJ. 1981. Magnetic properties and ^{57}Fe Mössbauer effect in $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$ and $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}\text{H}_8$. *Solid State Communications*, **37**(8), 635–639. [page 74]
- Gubbens, PCM, Van der Kraan, AM, Jacobs, TH, & Buschow, KHJ. 1989. Magnetic properties of the ternary carbides $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **80**(2), 265–270. [page 74]
- Gubbens, PCM, Van Der Kraan, AM, Jacobs, TH, & Buschow, KHJ. 1990. ^{57}Fe and ^{169}Tm Mössbauer effect and magnetic properties of $\text{Tm}_2\text{Fe}_{15}\text{M}_2$ ($\text{M} \equiv \text{Al, Ga, Si}$). *Journal of the Less Common Metals*, **159**, 173–178. [page 74]
- Guertler, W, & Tammann, G. 1905. Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. IX. Über die Legierungen des Nickels und Kobalts mit Eisen. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, **45**(1), 205–224. [page 143]
- Guggenheim, EA. 1937. The theoretical basis of Raoult's law. *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 151–156. [page 36]
- Guo, Qiti, & Kleppa, OJ. 1996. Standard enthalpies of formation of some holmium alloys, $\text{Ho} + \text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt}$), determined by high temperature direct synthesis calorimetry. *Journal of alloys and compounds*, **234**(2), 280–286. [page 110, 111, 115]

- Guo, Qiti, & Kleppa, Ole J. 1998. Standard enthalpies of formation of CeNi_5 and of RENi (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Tm and Lu), determined by high-temperature direct synthesis calorimetry. *Journal of alloys and compounds*, **270**(1), 212–217. [page [vii](#), [107](#), [111](#), [115](#), [117](#)]
- Han, WH, Miyake, M, Nagai, T, & Maeda, M. 2009a. Measurements of vapor pressure of Y and activity of Y in Y–O alloy by multi-Knudsen cell mass spectrometry. *Journal of Alloys and Compounds*, **481**(1), 241–245. [page [43](#)]
- Han, Woong-Hee, Nagai, Takashi, Miyake, Masao, & Maeda, Masafumi. 2009b. Measurements of Vapor Pressures of Sc, La, and Ce by Multi-Knudsen Cell Mass Spectrometry. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **40**(5), 656–661. [page [43](#)]
- Haszko, SE. 1960a. *Intermediate Phases with the Cu_5Ca Structure*. [page [121](#)]
- Haszko, SE. 1960b. *Intermediate Phases with the MgCu_2 Structure*. [page [67](#), [69](#)]
- Hatch, Gareth P. 2012. Dynamics in the global market for rare earths. *Elements*, **8**(5), 341–346. [page [1](#)]
- Haynes, William M. 2013. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press. [page [119](#)]
- Hegg, F. 1910. Thermomagnetic Study of Ferro-nickels. *Arch. Sci Phys. Nat. Geneve*, **30**, 15–45. [page [143](#)]
- Hicter, P, Mathieu, JC, Durand, F, & Bonnier, E. 1967. L' ATOME ENTOURE ENTITE DE BASE DUN MODELE QUASICHIMIQUE DE SOLUTION BINAIRE. 3. INTRODUCTION D'UNE FONCTION DE PARTITION DE VIBRATION. *JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE*, **64**(2), 261. [page [37](#), [157](#)]
- Hildebrand, Joel H. 1927. A quantitative treatment of deviations from Raoult's Law. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **13**(5), 267. [page [37](#)]
- Hildebrand, Joel H. 1929. Solubility. XII. Regular Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, **51**(1), 66–80. [page [21](#), [37](#)]
- Hillert, M, & Staffansson, LI. 1970. Regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta chem. scand.*, **24**(10), 3618–3626. [page [iv](#), [13](#), [27](#), [30](#), [31](#), [39](#), [65](#), [73](#)]
- Hillert, Mats. 1980. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *Calphad*, **4**(1), 1–12. [page [36](#), [37](#)]
- Hillert, Mats. 1996. Some properties of the compound energy model. *Calphad*, **20**(3), 333–341. [page [17](#)]
- Hillert, Mats. 2001. The compound energy formalism. *Journal of Alloys and Compounds*, **320**(2), 161–176. [page [17](#)]
- Hillert, Mats. 2007. *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations : their thermodynamic basis*. Cambridge University Press. [page [iv](#), [31](#)]
- Hillert, Mats, & Jarl, Magnus. 1978. A model for alloying in ferromagnetic metals. *Calphad*, **2**(3), 227–238. [page [18](#), [107](#)]
- Hillert, Mats, Waldenstr, Mats, *et al.* 1977. Isothermal sections of the Fe–Mn–C system in the temperature range 873 K–1373 K. *Calphad*, **1**(2), 97–132. [page [27](#)]

- Himuro, Y, Tanaka, Y, Kamiya, N, Ohnuma, I, Kainuma, R, & Ishida, K. 2004. Stability of ordered L1 2 phase in Ni₃Fe–Ni₃X (X : Si and Al) pseudobinary alloys. *Intermetallics*, **12**(6), 635–643. [page 144]
- Hohenberg, Pierre, & Kohn, Walter. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, **136**(3B), B864. [page 10]
- Hoselitz, K, & Sucksmith, W. 1943. A Magnetic Study of the Two-Phase Iron–Nickel Alloys. II. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **181**(986), 303–313. [page 144]
- Hou, J. 2005. Characteristics of NdFeB electroplating equipment. *Plat. Finish.*, **27**, 21. [page 2]
- Howald, Reed A. 2003. The thermodynamics of tetrataenite and awaruite : A review of the Fe–Ni phase diagram. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **34**(9), 1759–1769. [page 144]
- Hu, Jifan, Shen, Bao-gen, Zhao, Jiangao, Zhan, Wenshan, & Wang, Zhenxi. 1994. Determination of magnetocrystalline anisotropy constants from a hard magnetic material with polycrystalline structure. *Solid state communications*, **89**(9), 799–801. [page 3]
- Hu, Wen, Yi, Jianhong, Zheng, Bijun, & Wang, Limin. 2013. Icosahedral quasicrystalline (Ti_{1.6}V_{0.4}Ni)_{100–x}Sc_x alloys : Synthesis, structure and their application in Ni–MH batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, **202**, 1–5. [page 91]
- Huaiying, Zhou, Xiangli, Ou, & Xiaping, Zhong. 1991. An investigation of the Ho–Ni phase diagram. *Journal of alloys and compounds*, **177**(1), 101–106. [page vi, vii, xi, 105, 106, 107, 108, 109, 111, 112, 114, 115, 120, 153, 176]
- Huang, Jinli, Zhong, Haichang, Xia, Xiuwen, He, Wei, Zhu, Jinming, Deng, Jianqiu, & Zhuang, Yinghong. 2009. Phase equilibrium of the Gd–Fe–Co system at 873 K. *Journal of Alloys and Compounds*, **471**(1), 74–77. [page 3]
- Hultgren, Ralph, Desai, Pramod D, Hawkins, Donald T, Gleiser, Molly, & Kelley, Kenneth K. 1973. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements*. Tech. rept. DTIC Document. [page 66, 67]
- Husain, Muhammad Khaled, Li, Xiaoli V, & De Groot, Cornelis Hendrik. 2009. High-quality Schottky contacts for limiting leakage currents in Ge–based Schottky barrier MOSFETs. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, **56**(3), 499–504. [page 154]
- Hyde, BG, Eyring, L, & Eyring, L. 1965. Rare Earth Research III. *Gordon and Breach, New York*, **1023**. [page 68]
- Iandelli, A, & Palenzona, A. 1979. Crystal chemistry of intermetallic compounds. *Elsevier North-Holland, Inc, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.*, **2**, 1–54. [page 106, 107]
- Ilarraz, J, & Del Moral, A. 1980. Mean field exchange constants in rare–earth–Fe₂ laves phase compounds. *physica status solidi (a)*, **57**(1), 89–98. [page 57]
- Inden, G. 1976. Report on the project meeting calphad v, 21-25 june 1976, max-planck inst. *Eisenforsch. Düsseldorf*, 4–1. [page 18]
- Inden, G. 1981. The role of magnetism in the calculation of phase diagrams. *Physica B + C*, **103**(1), 82–100. [page 18]

- Inden, G, Meyer W O. 1975. Approximate determination of the curie temperatures of bcc Fe–Co alloys. *Z Metallkd*, **66**(12), 725–727. [page [13](#)]
- Inoue, Akihisa, Sobu, Shintaro, Louzguine, Dmitri V, Kimura, Hisamichi, & Sasamori, Kenichiro. 2004. Ultrahigh strength Al-based amorphous alloys containing Sc. *Journal of materials research*, **19**(05), 1539–1543. [page [91](#)]
- Inoue, J, & Shimizu, M. 1985. Electronic structure and magnetic properties of Y–Co, Y–Fe and Y–Mn intermetallic compounds. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **15**(7), 1511. [page [45](#)]
- Jansson, B. 1984. Computer operated methods for equilibrium calculations and evaluation of thermochemical model parameters. *PhD Thesis KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden*. [page [3](#)]
- Jepson, James O, & Duwez, Pol. 1961. Partial phase diagram of the Iron–Cerium system. *Transactions of American Society for Metals*, 543. [page [53](#)]
- Jian-xuan, Zheng, & Chun-Zheng, Wang. 2005. PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS IN Dy–Ni BINARY SYSTEM. [page [105](#), [106](#), [120](#)]
- Jin, Shan, Leinenbach, Christian, Wang, Jiang, Duarte, Liliana I, Delsante, Simona, Borzone, Gabriella, Scott, Andrew, & Watson, Andrew. 2012. Thermodynamic study and re-assessment of the Ge–Ni system. *Calphad*, **38**, 23–34. [page [154](#)]
- Joubert, Jean-Marc, & Crivello, Jean-Claude. 2012. Non–Stoichiometry and Calphad Modeling of Frank–Kasper Phases. *Applied Sciences*, **2**(3), 669–681. [page [33](#)]
- Kapoor, ML, Mehrotra, GM, & Froberg, MG. 1974. CALCULATION OF THERMODYNAMIC VALUES AND STRUCTURAL-PROPERTIES OF LIQUID BINARY SILICATE SYSTEMS. *ARCHIV FUR DAS EISENHUTTENWESEN*, **45**(10), 663–669. [page [13](#)]
- Kaptay, George. 2004. A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solution phases. *Calphad*, **28**(2), 115–124. [page [x](#), [16](#), [35](#), [39](#), [40](#), [51](#), [97](#), [102](#)]
- Kaptay, George. 2008a. A Calphad-compatible method to calculate liquid / liquid interfacial energies in immiscible metallic systems. *Calphad*, **32**(2), 338–352. [page [x](#), [16](#), [35](#), [39](#), [40](#), [51](#), [97](#), [102](#)]
- Kaptay, George. 2008b. A unified model for the cohesive enthalpy, critical temperature, surface tension and volume thermal expansion coefficient of liquid metals of bcc, fcc and hcp crystals. *Materials Science and Engineering : A*, **495**(1), 19–26. [page [x](#), [16](#), [35](#), [39](#), [40](#), [51](#), [97](#), [102](#)]
- Kardellass, S, Servant, C, Selhaoui, N, Iddaoudi, A, Amar, M Ait, & Bouirden, L. 2014a. A thermodynamic assessment of the iron–yttrium system. *Journal of Alloys and Compounds*, **583**, 598–606. [page [59](#), [63](#)]
- Kardellass, S, Servant, C, Selhaoui, N, Iddaoudi, A, Amar, M Ait, & Bouirden, L. 2014b. A thermodynamic assessment of the Iron+Holmium phase diagram. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **74**, 78–84. [page [143](#)]
- Kardellass, S, Servant, C, & Selhaoui, N. 2015. Thermodynamic description of the holmium–nickel system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **119**, 1225–1234. [page [143](#)]

- Kars, Mohammed, Herrero, Adrian Gómez, Roisnel, Thierry, Rebbah, Allaoua, & Otero-Díaz, L Carlos. 2015. Structure cristalline du composé intermétallique $\text{Ni}_{18}\text{Ge}_{12}$. *Acta Crystallographica Section E : Crystallographic Communications*, **71**(3), 318–320. [page 154, 158]
- Kattner, Ursula R, Eriksson, Gunnar, Hahn, Iris, Schmid-Fetzer, Rainer, Sundman, Bosse, Swamy, Varghese, Kussmaul, Armin, Spencer, Philip J, Anderson, Tim J, Chart, Tim G, *et al.* 2000. Joint Report from Groups 4 : Use of Thermodynamic Software in Process Modelling and Group 5 : New Applications of Thermodynamic Calculations. *Calphad*, **24**(1), 55–94. [page 11]
- Kaufman, Larry, & Bernstein, Harold. 1970. Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals. [page 3, 6, 24, 35, 105, 142, 175]
- Kaufman, Larry, & Nesor, Harvey. 1973. Theoretical approaches to the determination of phase diagrams. *Annual Review of Materials Science*, **3**(1), 1–30. [page 144]
- Kayzel, F.E. 1997. *Magnetic and Thermodynamic Properties of RNi_5 Compounds*. Van der Waals-Zeeman Instituut, Universiteit van Amsterdam. [page 113]
- Kharchenko, OI, Bodak, OI, & Gladyshevskii, EI. 1977. Interaction of Yttrium with metals of the Iron family. *Akademiia Nauk SSSR, Izvestiia, Metallurgy, Jan.-Feb. 1977*, p. 200-205. *In Russian.*, **1**, 200–205. [page 42]
- Kikuchi, R, & de Fontaine, D. 1978. Theoretical calculation of phase diagrams using the cluster variation method. *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics.*, **2**. [page 10]
- Kikuchi, Ryoichi. 1951. A theory of cooperative phenomena. *Physical review*, **81**(6), 988. [page 10]
- Klaasse, JCP, Mattens, WCM, De Boer, FR, & De Chatel, PF. 1977. Magnetic properties of ytterbium intermetallic compounds with intermediate valency. *Physica B+ C*, **86**, 234–236. [page 124]
- Knyazev, Yu V, Kuz'Min, Yu I, Kuchin, AG, Lukoyanov, AV, & Nekrasov, IA. 2007. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$: electronic structure, magnetic and optical properties. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **19**(11), 116215. [page 74]
- Kohler, F. 1960. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **91**(4), 738–740. [page 13]
- Kohler, F, & Findenegg, GH. 1993. *Calculation of Thermodynamic Data of a Ternary System from the Corresponding Binary System*. [page 35, 36]
- Kohn, Walter, & Sham, Lu Jeu. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, **140**(4A), A1133. [page 10]
- Kolesnichenko, VE, Terekova, VF, Savitskii, EM, & Drits, ME. 1972a. Metallovedenie Tsvetnykh Metallov I Splavov. *Izdatelistvo Nauka, Moscow*, 31–33. [page 39]
- Kolesnichenko, VF, Terekhova, VF, & Savitskii, EM. 1972b. Phase diagrams of thulium–iron and lutetium–iron alloys. *Metalloved. Tsvetn. Met. Splavov Nauka*, **3**, 3. [page xi, 66, 67, 68, 75, 78, 79, 82]

- Konar, Bikram. 2012. *Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Iron–Rare–Earth systems*. [page [65](#), [70](#), [71](#), [72](#), [73](#), [75](#), [77](#), [78](#), [82](#), [83](#), [85](#), [88](#), [176](#)]
- Kononov, AI, & Polyakov, EG. 1996. High-temperature electrochemical synthesis and properties of intermetallic compounds in the Ni–Sc system Part 2. Thermodynamic and mechanical properties. *Journal of alloys and compounds*, **239**(2), 107–110. [page [vi](#), [95](#), [97](#), [101](#), [104](#)]
- Koterlin, GM, Starodub, PK, Kirchiv, GI, & Bodak, OI. 1988. Isothermal sections of phase diagrams of (Y, Tb, Dy)–Ni–Ge ternary system. In : *Problems of crystal chemistry of intermetallic compounds and chemical analysis of metals*. Issue 29. [page [153](#)]
- Kotur, BY, & Andrusyak, RI. 1991. Interaction Of Sc And Ge With Co Or Ni. *Inorganic materials*, **27**(7), 1207–1212. [page [153](#)]
- Krasnikova, GN, & Litvintsev, VV. 1982. Crystal Structure Deformation of Alloy $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$. *Phys. Met. Metallogr.(USSR)*, **53**(5), 184–186. [page [44](#)]
- Kripyakevich, PI, & Frankevich, DP. 1965. New compounds of the lanthanides with Mn and Fe, and their crystalline structures. *Kristallografiya*, **70**(4), 560–565. [page [66](#), [67](#), [68](#), [69](#), [74](#)]
- Kripyakevich, PI, & Frankevich, DP. 1966. NEW COMPOUNDS OF RARE EARTHS WITH Mn AND Fe, AND THEIR CRYSTAL STRUCTURES. *Soviet Phys. Cryst.(Engl. Transl.)*, **10**, 468–469. [page [58](#)]
- Kripyakevich, PI, & Gladishevskii, EI. 1966. COMPOUNDS OF EuNi_5 , TMNi_5 AND LuNi_5 AND THEIR CRYSTALLINE STRUCTURES. *DOPOVIDI AKADEMIY NAUK SSR*, 769–771. [page [126](#)]
- Kripyakevich, PI, Frankevich, DP, & Voroshilov, Yu V. 1965. Compounds with $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -type structures in alloys of the rare-earth metals with manganese and iron. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **4**(11), 915–919. [page [42](#), [44](#)]
- Kubaschewski, Ortrud. 1982. Iron-binary phase diagrams. [page [143](#)]
- Kubaschewski, Oswald, Evans, AL, & Alcock, Charles Benjamin. 1967. Metallurgical thermochemistry. [page [119](#)]
- Kubaschewski, O. 1982. Iron-Yttrium. *Iron-Binary Phase Diagrams*, 168–170. [page [v](#), [xi](#), [39](#), [40](#), [41](#), [42](#), [44](#), [47](#), [53](#), [55](#), [58](#), [64](#), [65](#), [66](#), [67](#), [70](#), [77](#), [78](#), [79](#), [80](#), [82](#), [83](#), [84](#), [85](#)]
- Kumar, KC Hari, & Wollants, Patrick. 2001. Some guidelines for thermodynamic optimisation of phase diagrams. *Journal of alloys and compounds*, **320**(2), 189–198. [page [11](#), [16](#), [53](#), [73](#), [104](#)]
- Kuznetsov, V. 2008. Fe–Ni (Iron–Nickel). *MSIT Binary Evaluation Program, in MSIT Workplace, Effenberg, G.(Ed.), MSI, Materials Science International Services, GmbH, Stuttgart*. [page [143](#), [144](#)]
- Laforest, J, Lemaire, R, Paccard, D, & R, PAUTHENE. 1967. PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES DE TERRES RARES AVEC LE NICKEL DE FORMULE T_2Ni_{17} . *COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L ACADEMIE DES SCIENCES SERIE B*, **264**(9), 676. [page [107](#), [109](#)]
- Lai, Huang-Yen, Huang, Chun-Wei, Chiu, Chung-Hua, Wang, Chun-Wen, Chen, Jui-Yuan, Huang, Yu-Ting, Lu, Kuo-Chang, & Wu, Wen-Wei. 2014. Real Time Observation of the Formation of Hollow Nanostructures through Solid State Reactions. *Analytical chemistry*, **86**(9), 4348–4353. [page [154](#)]

- Landin, Susanne, & Ågren, John. 1994. Thermodynamic assessment of Fe–Tb and Fe–Dy phase diagrams and prediction of Fe–Tb–Dy phase diagram. *Journal of alloys and compounds*, **207**, 449–453. [page 57]
- Latini, A, Genova, V, Steiner, J, & Gozzi, D. 2013. Thermodynamic properties of RE₂Co₁₇ intermetallics at high temperatures (RE = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **57**, 461–469. [page v, 60, 70, 71, 80]
- Lemaire, R, Paccard D. 1969. Crystal Structures of Intermetallic Compounds Between Nickel and Rare Earth Metals of Yttrium. *Bull. Soc. Fr. Min. Cristallogr.*, **92**, 9–16. [page 121]
- LEMAIRE, R, PACCARD, D, & PAUTHENET, R. 1967. STRUCTURAL AND –MAGNETIC PROPERTIES OF ALLOYS OF COMPOSITION T₂Ni₇, WHERE T IS A RARE–EARTH METAL OR YTTRIUM. *COMPT REND*, 6 DEC. 1967,–B–, 265,–23–, 1280–1282. [page 108]
- Lemaire, R, Paccard, D, Pauthenet, R, & Schweizer, J. 1968. Magnetic Behavior of Cobalt and of Nickel in Compounds with Rare Earth Metals. *Journal of Applied Physics*, **39**(2), 1092–1093. [page 106, 107]
- Li, Laifeng, & Xing, Zhongshu. 1993. SOLUBILITIES OF Ce, Nd AND Y IN alpha–Fe. *JOURNAL OF RAILWAY SCIENCE AND ENGINEERING*, **3**(3), 48–51. [page 43]
- Li, ZW, & Morrish, AH. 1997. Negative exchange interactions and Curie temperatures for Sm₂Fe₁₇ and Sm₂Fe₁₇N_y. *Physical Review B*, **55**(6), 3670. [page 3]
- Liu, Wanqiang, Wang, Xinlu, Hu, Wen, Kawabe, Yoshiteru, Watada, Masaharu, & Wang, Limin. 2011. Electrochemical performance of TiVNi–Quasicrystal and AB₃–Type hydrogen storage alloy composite materials. *international journal of hydrogen energy*, **36**(1), 616–620. [page 91]
- Liu, XJ, Yu, P, Wang, CP, & Ishida, K. 2008. Thermodynamic evaluation of the Co–Sc and Fe–Sc systems. *Journal of Alloys and Compounds*, **466**(1), 169–175. [page 95]
- Liu, YQ, Ma, DJ, & Du, Y. 2010. Thermodynamic modeling of the germanium–nickel system. *Journal of Alloys and Compounds*, **491**(1), 63–71. [page ix, xii, 154, 155, 156, 166, 170, 175]
- Lukas, Hans Leo, Fries, Suzana G, & Sundman, Bo. 2007. *Computational thermodynamics : the Calphad method*. Vol. 131. Cambridge university press Cambridge. [page 6, 9, 14]
- Lupis, CHP, Gaye, Henri, & Bernard, Gerard. 1970. The case of a preferred configuration in the “central atoms” model. *Scripta Metallurgica*, **4**(7), 497–502. [page 37, 104]
- Lupis, Claude HP. 1983. Chemical thermodynamics of materials. *Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1983,*, 581. [page 16, 23, 53, 73]
- Malik, SK, Takeshita, T, & Wallace, WE. 1976. Effect of absorbed hydrogen on the magnetic properties of GdFe₃, DyFe₃ and HoFe₃. *Magn. Lett*, **1**, 33. [page 57]
- Malik, SK, Pourarian, F, & Wallace, WE. 1983. Magnetization behavior of RFe₃–hydrides (R = Tb, Er and Tm). *Journal of magnetism and magnetic materials*, **40**(1), 27–31. [page 68, 73, 74]
- Mansey, RC, Raynor, GV, & Harris, IR. 1968. Rare-earth intermediate phases V. The cubic laves phases formed by rare–earth metals with iron and nickel. *Journal of the Less Common Metals*, **14**(3), 329–336. [page 58]

- Markiv, V Ya, Gavrilenko, IS, Pet'kov, VV, & Belyavina, NN. 1978. Phase diagrams of Sc–(Co, Ni, Cu) systems. *Metallofizika : Resp. Mezhved. Sb*, 39–45. [page [vi](#), [91](#), [92](#), [94](#), [95](#), [97](#), [100](#)]
- Marsh, John Samuel. 1938. *The alloys of iron and nickel, Vol. 1*. Vol. 1. Pub. for the Engineering foundation by the McGraw-Hill book company, inc. [page [143](#)]
- Maslenkov, SB, & Braslavskaya, GS. 1984. Phase diagram of Ni–Sc (up to 36 at.%). [page [vi](#), [91](#), [92](#), [94](#), [95](#), [97](#), [98](#), [99](#), [100](#)]
- Massalski, Thaddeus B, Okamoto, Hiroaki, Subramanian, PR, Kacprzak, Linda, & Scott, William W. 1990. Binary alloy phase diagrams. 1–3(2). [page [40](#), [41](#), [42](#), [44](#), [54](#), [55](#), [56](#), [58](#), [64](#), [67](#), [68](#), [69](#), [79](#), [94](#), [120](#)]
- Mathieu, JC, Durand, F, & Bonnier, E. 1965a. L' ATOME ENTOURE ENTITE DE BASE DUN MODELE QUASICHIMIQUE DE SOLUTION BINAIRE. 2. INFLUENCE DE DEUX FORMES DENERGIE POTENTIELLE SUR LENTHALPIE DE MELANGE. *Journal de Chimie Physique*, **62**(11-1), 1297. [page [37](#), [157](#)]
- Mathieu, JC, Durand, F, & Bonnier, E. 1965b. L' ATOME ENTOURE ENTITE DE BASE DUN MODELE QUASICHIMIQUE DE SOLUTION BINAIRE. I. TRAITEMENT GENERAL. *JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE*, **62**(11-1), 1289. [page [37](#), [157](#)]
- Meschel, SV, & Kleppa, OJ. 1997. Standard enthalpies of formation of some carbides, silicides, germanides and borides of holmium by high temperature direct synthesis calorimetry. *Journal of alloys and compounds*, **247**(1), 52–56. [page [161](#)]
- Meschel, SV, Nash, P, Gao, QN, Wang, JC, & Du, Y. 2013. The standard enthalpies of formation of some binary intermetallic compounds of lanthanide–iron systems by high temperature direct synthesis calorimetry. *Journal of Alloys and Compounds*, **554**, 232–239. [page [v](#), [vi](#), [56](#), [60](#), [63](#), [67](#), [71](#), [72](#), [74](#), [78](#), [80](#), [83](#), [86](#), [176](#)]
- Meyer, A. 1969. Das system Erbium-Eisen. *Journal of the Less Common Metals*, **18**(1), 41–48. [page [39](#), [53](#)]
- Miedema, AR. 1976. On the heat of formation of solid alloys. II. *Journal of the Less Common Metals*, **46**(1), 67–83. [page [iv](#), [43](#), [48](#)]
- Miedema, AR, De Boer, FR, & Boom, R. 1977. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys. *Calphad*, **1**(4), 341–359. [page [124](#)]
- Miedema, AR, De Chatel, PF, & De Boer, FR. 1980. Cohesion in alloys–fundamentals of a semi-empirical model. *Physica B+C*, **100**(1), 1–28. [page [10](#), [33](#), [95](#)]
- Miedema, AR, Niessen, AK, De Boer, FR, Boom, R, & Mattens, WCM. 1989. Cohesion in metals : transition metal alloys. *Report, Philips Research Laboratories, Eindhoven, The Netherlands. FR de Boer, R. Boom, WCM Mattens, AR Miedema, AK Niessen : Cohesion in Metals. Transition Metals Alloys, North-Holland Publishing Co., Amsterdam*. [page [vi](#), [33](#), [35](#), [86](#)]
- Miller, AE, & Daane, AH. 1964. The high–temperature allotropy of some heavy rare–earth metals. *Trans. AIME*, **230**(IS-674). [page [66](#)]
- Moreau, JM, Michel, C, Simmons, M, O'KEEFE, TJ, & James, WJ. 1971. Neutron diffraction study of the Ho–Fe system. *Le Journal de Physique Colloques*, **32**(C1), C1–670. [page [57](#)]

- Moriarty, JL, Humphreys, JE, Gordon, RO, & Baenziger, NC. 1966. X-ray examination of some rare-earth-containing binary alloy systems. *Acta Crystallographica*, **21**(5), 840–841. [page 126]
- Morozkin, AV, Knotko, AV, Yapaskurt, VO, Yuan, Fang, Mozharivskyj, Y, Pani, M, Provino, A, & Manfrinetti, P. 2015. The Ho–Ni–Ge system : Isothermal section and new rare-earth nickel germanides. *Journal of Solid State Chemistry*, **225**, 193–201. [page ix, xii, 153, 154, 158, 159, 165, 166, 177]
- Muggianu, Yves M, Gambino, Michele, & Bros, JP. 1975. Enthalpies of formation of liquid alloys Bismuth–Gallium–Tin at 723 K–choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary–system. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **72**(1), 83–88. [page 13, 35, 36, 37, 147, 165]
- Murnaghan, FD. 1944. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, **30**(9), 244. [page 18]
- Nagai, Takashi, Han, Woong-hee, & Maeda, Masafumi. 2010. Thermodynamic measurement of La–Fe and Y–Fe alloys by multi-Knudsen cell mass spectrometry. *Journal of Alloys and Compounds*, **507**(1), 72–76. [page iv, x, 43, 48, 49, 50]
- Nash, A, & Nash, P. 1987. The Ge–Ni (Germanium–Nickel) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **8**(3), 255–264. [page ix, 153, 154, 155]
- Nash, P. 1989. The Ni–Yb (Nickel–Ytterbium) system. *Journal of Phase Equilibria*, **10**(2), 129–132. [page 119, 120, 121, 123, 124, 128, 129, 141]
- Nash, P, & Pan, YY. 1991. Ni–Sc (Nickel–Scandium). *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, in : P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, 291–293. [page 92, 94, 95, 97]
- Nash, P, Nash, A, Massalski, TB, *et al.* 1990. Binary alloy phase diagrams. *ASM international*. [page 158]
- Nassau, K, Cherry, LV, & Wallace, WE. 1960. Intermetallic compounds between lanthanons and transition metals of the first long period : I–Preparation, existence and structural studies. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **16**(1), 123–130. [page 39, 42, 56, 58, 106, 107, 109]
- Nei, J, Young, K, Salley, SO, & Ng, KYS. 2012a. Effects of annealing on $\text{Zr}_8\text{Ni}_{19}\text{X}_2$ (X = Ni, Mg, Al, Sc, V, Mn, Co, Sn, La, and Hf) : Structural characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*, **516**, 144–152. [page 91]
- Nei, J, Young, K, Salley, SO, & Ng, KYS. 2012b. Effects of annealing on $\text{Zr}_8\text{Ni}_{19}\text{X}_2$ (X = Ni, Mg, Al, Sc, V, Mn, Co, Sn, La, and Hf) : Hydrogen storage and electrochemical properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(10), 8418–8427. [page 91]
- Nesbitt, EA, Williams, HJ, Wernick, JH, & Sherwood, RC. 1962. Magnetic Moments of Intermetallic Compounds of Transition and Rare–Earth Elements. *Journal of Applied Physics*, **33**(5), 1674–1678. [page 107, 124]
- Niessen, AK, De Boer, FR, Boom, R, De Chatel, PF, Mattens, WCM, & Miedema, AR. 1983. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II. *Calphad*, **7**(1), 51–70. [page vii, 60, 63, 70, 71, 72, 126, 127, 129, 131, 132, 136, 161]

- Niessen, AK, Miedema, AR, De Boer, FR, & Boom, R. 1988. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals : V. Alloys of nickel. *Physica B : Condensed Matter*, **152**(3), 303–346. [page [vi](#), [96](#), [101](#), [107](#), [115](#)]
- Nikolaenko, IV. 1981. Enthalpies of Forming Liquid Alloys of Germanium with Rare-Earth Metals. *Author's Abstract of PhD Thesis, Kiev*, 21. [page [157](#)]
- Nikolaenko, IV, & Beloborodova, NI. 1991. Enthalpy of Nickel Mixing With Lanthanides. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metallurgy*, 57–60. [page [vii](#), [107](#), [115](#), [117](#)]
- Nikolaenko, IV, & Vlasova, OV. 1992. Enthalpy of mixing of nickel with cerium and valent state of cerium in melt. [page [127](#)]
- Ning, Yuan-Tao, Zhou, Xin-Ming, Zhen, Yun, Chen, Nian-Yi, Xu, Hua, & Zhu, Jian-Zhong. 1989. The prediction and synthesis of some new intermetallic compounds between transition metals and rare earth metals. *Journal of the Less Common Metals*, **147**(2), 167–173. [page [122](#), [127](#)]
- Novy, VF, Vickery, RC, & Kleber, EV. 1961. The gadolinium–cobalt system. *TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME*, **221**(3), 588–590. [page [105](#), [106](#)]
- Nowik, I, & Dunlap, BD. 1973. Crystalline fields and exchange interactions in YbNi₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **34**(3), 465–471. [page [124](#)]
- Nowik, I, Ofer, S, & Wernick, JH. 1967. Relaxation phenomena in Mössbauer spectra of ¹⁹Yb in intermetallic compounds of ytterbium. *Physics Letters A*, **24**(2), 89–90. [page [124](#)]
- Ohno, K, & Abe, T. 1987. Bright Green Phosphor, Y₃Al_{15–x}Ga_xO₁₂ : Tb, for Projection CRT. *Journal of The Electrochemical Society*, **134**(8), 2072–2076. [page [1](#)]
- Ohnuma, I, Kainuma, R, & Ishida, K. 2002. Effect of the interaction between the chemical and the magnetic ordering on the phase equilibria of iron–base alloys. *Pages 61–78 of: CALPHAD and Alloy Thermodynamics as held at the 2002 TMS Annual Meeting*. [page [144](#)]
- Okamoto, H. 1992a. Eu–Ni (europium–nickel). *Journal of phase equilibria*, **13**(4), 441–442. [page [127](#)]
- Okamoto, H. 1992b. Ho–Ni (holmium–nickel). *Journal of Phase Equilibria*, **13**(5), 573–574. [page [106](#)]
- Okamoto, H. 2000. Ni–Sc (nickel–scandium). *Journal of phase equilibria*, **21**(1). [page [vi](#), [94](#), [95](#), [98](#), [99](#), [100](#), [176](#)]
- Okamoto, H. 2002. La–Ni (lanthanum–nickel). *Journal of phase equilibria*, **23**(3), 287–288. [page [120](#)]
- Okamoto, H. 2005. Ni–Tb (nickel–terbium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **26**(3), 295–297. [page [120](#)]
- Okamoto, H. 2009. Ce–Ni (Cerium–Nickel). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **30**(4), 407–407. [page [120](#)]
- Okamoto, Hiroaki. 1993. *Phase diagrams of binary iron alloys*. Vol. 9. Asm Intl. [page [v](#), [xi](#), [53](#), [54](#), [55](#), [56](#), [57](#), [59](#), [64](#), [65](#), [66](#), [67](#), [70](#), [77](#), [78](#), [79](#), [82](#), [83](#), [84](#), [85](#), [176](#)]

- Okamoto, Hiroaki, & Massalski, TB. 1991. Thermodynamically improbable phase diagrams. *Journal of phase equilibria*, **12**(2), 148–168. [page [56](#), [57](#), [106](#)]
- O’Keefe, Thomas J, Roe, Gerald J, & James, William Joseph. 1967. *Pages 449–451 of : 6th Rare Earth Research Conf., Gatlinburg, Tennessee*. [page [39](#)]
- O’Keefe, Thomas J, Roe, Gerald J, & James, William Joseph. 1968. X-ray investigation of the Iron–Holmium system. *Journal of the Less Common Metals*, **15**(3), 357–360. [page [39](#), [56](#)]
- Olcese, GL. 1973. Crystal structure and magnetic properties of some 7 : 3 binary phases between lanthanides and metals of the 8th group. *Journal of the Less Common Metals*, **33**(1), 71–81. [page [126](#)]
- Oleksyn, O Ya, & Bodak, OI. 1994. Crystal structure of R_3Ge_4 compounds ($R = Er, Ho, Tm, Lu$). *Journal of alloys and compounds*, **210**(1), 19–21. [page [156](#)]
- Oliver, F W, West, K W, Cohen, R L, & Buschow, K H J. 1978. Mossbauer effect of ^{151}Eu in $EuNi_5$, $EuMg_2$ and their hydrides. *Journal of Physics F : Metal Physics*, **8**(4), 701. [page [122](#), [128](#)]
- Orehotsky, J, Sousa, JB, & Pinheiro, MF. 1982. Critical behavior in Ni_3Fe_1 and Ni_3Mn_1 . *Journal of Applied Physics*, **53**(11), 7939–7941. [page [144](#)]
- Osmond, F. 1899. On the Alloys of Iron and Nickel. *Compt. Rend*, **128**, 304–307. [page [143](#)]
- Palenzona, A. 1967. New Phases of MX_5 –Type Compounds of Eu and Yb with a $CaCu_5$ Type Structure. *Cl. Sci. Fis., Mat. Nat.*, **42**, 504–509. [page [126](#)]
- Palenzona, A, & Cirafici, S. 1973. The ytterbium–nickel system. *Journal of the Less Common Metals*, **33**(3), 361–367. [page [vii](#), [119](#), [120](#), [121](#), [122](#), [123](#), [124](#), [125](#), [128](#), [129](#), [141](#), [177](#)]
- Pan, Y-Y, & Zheng, J-X. 1985. Phase diagram of the alloys of the neodymium–nickel binary system. *Acta Phys. Sin.*, **34**(3), 384–389. [page [120](#)]
- Pan, Y-Y, Zheng, J-X, Li, M, & Yang, H. 1986. A Phase Diagram of the Alloys of the Gd–Ni Binary System. *Acta Phys. Sin.(China)*, **35**(5), 677–680. [page [120](#)]
- Pan, YY, & Nash, P. 1989. The Ni–Pr (Nickel–Praesodymium) System. *Journal of Phase Equilibria*, **10**(3), 253–257. [page [120](#)]
- Pan, YY, Nash, P, Nash, P, *et al.* 1991. Phase diagrams of binary nickel alloys. *ASM International*, 183. [page [106](#)]
- Paul-Boncour, V, Percheron-Guegan, A, Diaf, M, & Achard, JC. 1987. Structural characterization of RNi_2 ($R = La, Ce$) intermetallic compounds and their hydrides. *Journal of the Less Common Metals*, **131**(1), 201–208. [page [1](#)]
- Pelton, AD, Degterov, SA, Eriksson, G, Robelin, C, & Dessureault, Y. 2000. The modified quasi-chemical model I–binary solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **31**(4), 651–659. [page [73](#)]
- Peschard, Marcel. 1925. *Contribution à l’etude des ferronickels*. Ph.D. thesis, Université de Strasbourg. [page [144](#)]
- Pitzer, Kenneth S. 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, **77**(2), 268–277. [page [13](#)]

- Poisson, R. 2012. La guerre des terres rares. *in L'Actualité chimique*, décembre. [page [iv](#), [2](#)]
- Pop, I, Andrecut, M, & Burda, I. 1993. Structural and magnetic characteristics of the intermetallic compounds $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$ and $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **26**(9), 1445. [page [113](#)]
- Prokhnenko, O, Ritter, C, Medvedeva, I, Arnold, Z, Kamarád, J, & Kuchin, A. 2003. Neutron diffraction study of $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ under high pressure. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **258**, 564–566. [page [71](#), [74](#)]
- Qian, Ping, Li, Jin-Chun, Li, Ya-Ping, Yuan, Xiao-Jian, Wang, Yi-Wen, Shen, Jiang, & Chen, Nan-Xian. 2012. Theoretical study of structure, magnetism and lattice vibrations of intermetallics $\text{Lu}_2(\text{Fe}, \text{T})_{17}$ and their hydrides. *Intermetallics*, **28**, 77–83. [page [74](#)]
- Radwanski, RJ, Franse, JJM, & Sinnema, S. 1987. Effective anisotropy constants in rare earth–3d intermetallics. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **70**(1), 313–315. [page [3](#)]
- Raghavan, V. 2001. Fe–Ho–Ni (Iron–Holmium–Nickel). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **22**(5), 574–574. [page [viii](#), [146](#)]
- Ray, AE. 1969. *IRON–RARE EARTH INTERMEDIATE PHASES*. Tech. rept. Dayton Univ., Ohio. Research Inst. [page [69](#)]
- Redlich, Otto, & Kister, AT. 1948. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, **40**(2), 345–348. [page [x](#), [xii](#), [13](#), [16](#), [24](#), [31](#), [35](#), [36](#), [37](#), [39](#), [40](#), [51](#), [53](#), [62](#), [64](#), [66](#), [73](#), [75](#), [80](#), [97](#), [102](#), [105](#), [111](#), [138](#), [140](#), [147](#), [149](#), [163](#)]
- Rezlescu, Nicolae, Rezlescu, Elena, Popa, Paul Dorin, Doroftei, Corneliu, & Ignat, Maria. 2014. Scandium substituted nickel–cobalt ferrite nanoparticles for catalyst applications. *Applied Catalysis B : Environmental*, **158**, 70–75. [page [91](#)]
- Roe, GJ, & O'keefe, TJ. 1970. The Fe–Ho binary system. *Metallurgical Transactions*, **1**(9), 2565–2568. [page [v](#), [39](#), [53](#), [54](#), [55](#), [56](#), [59](#), [64](#), [65](#)]
- Ruer, R, & Schutz, E. 1910. Das System Eisen-Nickel. *In : Verh. d. Intern. Kongreß, Düsseldorf*. [page [143](#)]
- Ruttewit, Kurt, & Masing, Georg. 1940. On the Alloys of Germanium with Bismuth, Antimony, Iron, and Nickel. *Z. Metallkd.*, **32**, 52–61. [page [ix](#), [154](#), [155](#)]
- Ryss, GM, Stroganov, AI, Esin, Yu O, & Gel'd, PV. 1976. Enthalpy of formation of iron–yttrium liquid alloys. [page [iv](#), [43](#), [48](#), [59](#)]
- Sagawa, M. 2001. Developments in Nd–Fe–B permanent magnets. *Mater. Jpn.*, **40**, 943–946. [page [1](#)]
- Salamakha, P, Konyk, M, Sologub, O, & Bodak, O. 1996. Ce–Ni–Ge and Nd–Ni–Ge phase diagrams : systematics of rare earth–nickel–germanium compounds. *Journal of alloys and compounds*, **236**(1), 206–211. [page [153](#)]
- Sato, N, Morishita, N, Kimura, T, Fujioka, N, Takahashi, O, Bito, S, Hattori, Y, Dansui, Y, & Ikoma, M. 2002. Nickel–metal hydride battery for hybrid electric vehicles. *Matsushita Techno*, **48**, 15–20. [page [1](#)]

- Saunders, Nigel, & Miodownik, A Peter. 1998. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : A Comprehensive Guide*. Vol. 1. Elsevier. [page [6](#), [21](#), [30](#), [32](#)]
- Savitskii, EM, Terekhova, VF, Burov, IV, & Chistyakov, OD. 1961. Equilibrium diagram for alloys of the Gadolinium–Iron system. *Russ. J. Inorg. Chem*, **6**(7), 883. [page [53](#)]
- Savitskii, EM, Terekhova, VF, & Torchinova, RS. 1967. Europium alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, **9**(2), 100–106. [page [122](#), [125](#), [126](#), [140](#), [141](#)]
- Savitskii, EM, Terekhova, VF, Torchinova, RS, Markova, IA, Naumkin, OP, Kolesnichenko, VE, & Stroganova, VF. 1970. Les Elements des Terres Rares. [page [39](#)]
- Savitsky, EM, Klabunovskii, EI, Konenko, IR, Parfenova, NI, Mordovin, VP, Savostyanova, TP, & Bogatin, DE. 1983. Intermetallic compounds LnNi_5 , $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_5$ as sorbents and hydrogenation catalysts ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$). *Journal of the Less Common Metals*, **89**(2), 528. [page [1](#)]
- Schijf, Johan. 1992. Aqueous geochemistry of the rare earth elements in marine anoxic basins. *Geologica Ultraiectina*, **85**, 1–256. [page [1](#)]
- Schmid-Fetzer, R, Andersson, D, Chevalier, Pierre-Yves, Eleno, Luiz, Fabrichnaya, O, Kattner, UR, Sundman, Bo, Wang, C, Watson, A, Zabdyr, L, *et al.* 2007. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion. *Calphad*, **31**(1), 38–52. [page [11](#)]
- Schmid-Fetzer, Rainer, & Gröbner, Joachim. 2001. Focused development of magnesium alloys using the calphad approach. *Advanced Engineering Materials*, **3**(12), 947–961. [page [37](#)]
- Selhaoui, N, & Kleppa, OJ. 1993. Standard enthalpies of formation of scandium alloys, $\text{Sc} + \text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt}$), by high-temperature calorimetry. *Journal of alloys and compounds*, **191**(1), 145–149. [page [vi](#), [95](#), [97](#), [99](#), [101](#)]
- Semenova, EL, & Rusetskaya, N Yu. 1997. The Sc–Ni system. *Journal of alloys and compounds*, **262**, 258–262. [page [vi](#), [92](#), [93](#), [94](#), [95](#), [96](#), [97](#), [98](#), [99](#), [100](#)]
- Shenoy, GK, Schuttler, B, Viccaro, PJ, & Niarchos, D. 1983. Magnetic properties of intermetallic hydrides. *Journal of the Less Common Metals*, **94**(1), 37–44. [page [45](#)]
- Shoemaker, DP, & Shoemaker, CB. 1988. Introduction to quasicrystals. *Icosahedral Coordination in Metal Crystals, Aperiodicity and Order*, 1–57. [page [33](#)]
- Shull, CG t, & Wilkinson, MK. 1955. Neutron diffraction studies of the magnetic structure of alloys of transition elements. *Physical Review*, **97**(2), 304. [page [144](#)]
- Sidorko, VR, & Goncharuk, LV. 2008. Formation thermodynamics of erbium germanides. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **47**(11-12), 702–706. [page [156](#)]
- Sidorko, VR, & Goncharuk, LV. 2014. Thermodynamic Properties of Holmium Germanides. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **53**(7-8), 458–468. [page [157](#), [160](#), [161](#)]
- Simmons, M, Moreau, Jean-Michel, James, William Joseph, Givord, F, & Lemaire, R. 1973. Magnetic properties of HoFe_3 . *Journal of the Less Common Metals*, **30**(1), 75–82. [page [57](#), [61](#)]
- Skrabek, EA. 1962. Structural and Magnetic Properties of Some Cubic Laves Phase Intermetallic Compounds Containing Lanthanides. [page [66](#), [67](#)]

- Sluiter, MHF. 2007. Lattice stability prediction of elemental tetrahedrally close-packed structures. *Acta materialia*, **55**(11), 3707–3718. [page [104](#)]
- Sommer, F. 1978. Influence of associate formation in alloy-melts on the thermodynamic quantities. *Calphad*, **2**(4), 319–324. [page [13](#)]
- Spedding, FH, Hanak, JJ, & Daane, AH. 1961. High temperature allotropy and thermal expansion of the rare-earth metals. *Journal of the Less Common Metals*, **3**(2), 110–124. [page [66](#)]
- Spedding, Frank Harold, & Daane, AH. 1961. *The rare earths*. John Wiley and Sons, New York. [page [53](#)]
- Spencer, PJ. 2008. A brief history of CALPHAD. *Calphad*, **32**(1), 1–8. [page [6](#)]
- Steiner, W, & Hrubec, J. 1975. Crystallographic and magnetic investigations of $\text{Gd}_2(\text{Fe}, \text{Ni})_{17}$ alloys. *Journal of the Less Common Metals*, **41**(1), 165–174. [page [146](#)]
- Strnat, K, Hoffer, G, & Ray, AE. 1966. Magnetic properties of Rare-Earth-Iron intermetallic compounds. *Magnetics, IEEE Transactions on*, **2**(3), 489–493. [page [57](#), [61](#)]
- Subramanian, PR, & Smith, JF. 1984. Thermodynamics of formation of Y-Fe alloys. *Calphad*, **8**(4), 295–305. [page [v](#), [x](#), [39](#), [43](#), [46](#), [49](#), [50](#), [96](#)]
- Sun, SP, Yi, DQ, Liu, HQ, Zang, B, & Jiang, Y. 2010. Calculation of glass forming ranges in Al–Ni–RE (Ce, La, Y) ternary alloys and their sub-binaries based on Miedema’s model. *Journal of Alloys and Compounds*, **506**(1), 377–387. [page [34](#)]
- Sundman, B. 1994. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) Solution Database Ver. 2. *Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden*. [page [12](#)]
- Sundman, Bo, & Ågren, John. 1981. A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications. *Journal of physics and chemistry of solids*, **42**(4), 297–301. [page [27](#), [39](#), [65](#), [73](#), [175](#)]
- Sundman, Bo, Jansson, Bo, & Andersson, Jan-Olof. 1985. The thermo-calc databank system. *Calphad*, **9**(2), 153–190. [page [iv](#), [3](#), [11](#), [12](#), [13](#), [17](#), [75](#), [85](#), [112](#), [175](#)]
- Swartzendruber, LJ, Itkin, VP, & Alcock, CB. 1991. The Fe–Ni (iron–nickel) system. *Journal of phase equilibria*, **12**(3), 288–312. [page [143](#), [144](#)]
- Taylor, KNR. 1971. Intermetallic rare-earth compounds. *Advances in Physics*, **20**(87), 551–660. [page [106](#), [107](#), [108](#)]
- Taylor, KNR, & Poldy, CA. 1972. Stability of the CaCu_5 phase in compounds formed between yttrium and the 3d-elements. *Journal of the Less Common Metals*, **27**(2), 255–257. [page [39](#)]
- Temkin, M. 1945. Mixtures of fused salts as ionic solutions. *Acta Physicochim. URSS*, **20**(4), 411–420. [page [13](#), [27](#)]
- Tenhover, M. 1981. A study of the crystallisation process in the metallic glass $\text{Y}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}$. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **11**(12), 2697. [page [39](#)]
- Terekhova, VF, Kripyakevich PI, Frankevich D.P, Torchinova R.S. 1967. Compounds of $\text{Eu}_2\text{Ni}_{17}$ and EuNi_5 and Their Crystal Structure. *Russ. Metall.*, 107. [page [122](#), [126](#)]

- Terekhova, VF, Maslova, EV, & Savitskii, EM. 1965. Phase diagram for alloys in the Fe–Nd system. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally*, **3**, 128–130. [page 53]
- Tereshina, EA, & Andreev, AV. 2010. Magnetization and specific heat study of metamagnetism in $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ –based intermetallic compounds. *Intermetallics*, **18**(6), 1205–1210. [page v, 71, 78, 84]
- Tereshina, EA, Andreev, AV, Kamarád, J, & Isnard, Olivier. 2009. Antiferromagnetic order in $(\text{Lu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Lu}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Ru}_{0.5}$: High pressure study. *Journal of Applied Physics*, **105**(7), 07A747–07A747. [page 67]
- Tetean, Romulus, Burzo, Emil, & Chioncel, Liviu. 2007. Magnetic properties and electronic structures of $\text{GdCo}_{3-x}\text{Si}_x$ compounds. *Journal of alloys and compounds*, **430**(1), 19–21. [page 3]
- Toop, GW. 1965. Predicting ternary activities using binary data. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **233**(5), 850. [page 36]
- Tsuyashchenko, AV, & Popova, SV. 1985. New phases melt quenched under high pressure in R–Fe systems ($R \equiv \text{Pr, Sm, Dy, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$). *Journal of the Less Common Metals*, **108**(1), 115–121. [page 56]
- Tung, CH, & Nash, P. 1989. The Eu–Ni (Europium–Nickel) system. *Journal of Phase Equilibria*, **10**(2), 127–129. [page vii, 119, 127, 128, 140, 141]
- van de Walle, Axel, & Ceder, Gerbrand. 2002. Automating first–principles phase diagram calculations. *Journal of Phase Equilibria*, **23**(4), 348–359. [page 10]
- Van der Goot, AS, & Buschow, KHJ. 1970. The Dysprosium–Iron system : Structural and magnetic properties of Dysprosium–Iron compounds. *Journal of the Less Common Metals*, **21**(2), 151–157. [page 39]
- Van Mal, HH, Buschow, KHJ, & Miedema, AR. 1976. Hydrogen absorption of rare–earth (3d) transition intermetallic compounds. *Journal of the Less Common Metals*, **49**, 473–475. [page 43]
- Van Vucht, JHN. 1966. Note on the structures of GdFe_3 , GdNi_3 , GdCo_3 and the corresponding Yttrium compounds. *Journal of the Less Common Metals*, **10**(2), 146–147. [page 42, 44]
- Villars, P, Cenzual, K, Daams, JLC, Hulliger, F, Massalski, TB, Okamoto, H, Osaki, K, Prince, A, & Iwata, S. 2003. Crystal Impact, Pauling File. *Inorganic Materials Database and Design System, Binaries ed.*, ASM International, Metal Park, OH. [page 45, 61]
- Villars, Pierre. 1997. *Pearson's handbook desk edition : crystallographic data for intermetallic phases*. Vol. 1. ASM international Materials Park, OH. [page 58, 60]
- Villars, Pierre, & Cenzual, Karin. 2009. Pearson's Crystal Data. *Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2012*, **13**. [page 158, 159]
- Villars, Pierre, Calvert, LD, & Pearson, WB. 1985. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Volumes 1, 2, 3. *American Society for Metals*, 1985., 3258. [page 158, 159]
- Vogel, Rudolf. 1917. Cerium–Iron alloys. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **99**(1), 25–49. [page 53]

- Wakelin, RJ, & Yates, EL. 1953. A study of the order-disorder transformation in Iron–Nickel alloys in the region FeNi₃. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, **66**(3), 221. [page [144](#)]
- Wallace, WE, & Skrabek, EA. 1964. Magnetic Moments and Iron Nuclear Hyperfine Field in Laves Phase Containing Lanthanides Combined with Iron and Cobalt. *Rare Earth Research*, **2**, 431–441. [page [57](#), [61](#)]
- Walline, RE, & Wallace, WE. 1964. Magnetic and Structural Characteristics of Lanthanide–Nickel Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, **41**(6), 1587–1591. [page [106](#)]
- Wang, Weiwei, Pranolo, Yoko, & Cheng, Chu Yong. 2011. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources : A review. *Hydrometallurgy*, **108**(1), 100–108. [page [91](#)]
- Watson, RE, & Bennett, LH. 1981. Optimized prediction for heats of formation of transition metal alloys. *Calphad*, **5**(1), 25–40. [page [43](#)]
- Watson, RE, & Bennett, LH. 1984. Optimized predictions for heats of formation of transition-metal alloys II. *Calphad*, **8**(4), 307–321. [page [43](#), [49](#)]
- Wernick, JH, & Geller, S. 1959. Transition element–rare earth compounds with Cu₅Ca structure. *Acta Crystallographica*, **12**(9), 662–665. [page [107](#)]
- Wernick, JH, & Geller, S. 1960. RARE-EARTH COMPOUNDS WITH THE MgCu₂ STRUCTURE. *Trans. Met. Soc. AIME*, **218**. [page [106](#)]
- Williams, EJ. 1935. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. III. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **152**(875), 231–252. [page [33](#)]
- Xin, Fang, Huaiying, Zhou, Xiangli, Ou, & Yinghong, Zhuang. 1993. Partial room temperature isothermal section of the Fe–Ho–Ni (Ho ≤ 33.3 at. %) system. *Journal of alloys and compounds*, **196**(1), L15–L17. [page [viii](#), [142](#), [145](#), [146](#), [147](#), [148](#), [150](#), [177](#)]
- Xing, Zhong Shu, Gohil, DD, Dinsdale, AT, & Chart, TG. 1985. A critical assessment of phase diagram and thermodynamic data for the Fe–Ni system. *In : DMA (A)*, vol. 103. [page [144](#)]
- Xiong, Wei, Du, Yong, Lu, Xiaogang, Schuster, Julius Clemens, & Chen, Hailin. 2007. Reassessment of the Ce–Ni binary system supported by key experiments and ab initio calculations. *Intermetallics*, **15**(11), 1401–1408. [page [93](#)]
- Yan, Chaoyi, Higgins, Jeremy M, Faber, Matthew S, Lee, Pooi See, & Jin, Song. 2011. Spontaneous growth and phase transformation of highly conductive nickel germanide nanowires. *ACS nano*, **5**(6), 5006–5014. [page [154](#)]
- Yang, C-W, Williams, DB, & Goldstein, JI. 1996. A revision of the Fe–Ni phase diagram at low temperatures (< 400 °C). *Journal of phase equilibria*, **17**(6), 522–531. [page [143](#)]
- Yang, YuQi, Rao, GH, Wang, T, Li, JB, Luo, J, Liu, GY, Chen, XJ, & Zhao, JL. 2010. Effects of Fe substitution on structural and magnetic properties of the Nd₂Co_{7-x}Fe_x compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, **506**(2), 766–771. [page [3](#)]
- Young, Kwo-hsiung, & Nei, Jean. 2013. The current status of hydrogen storage alloy development for electrochemical applications. *Materials*, **6**(10), 4574–4608. [page [91](#)]

- Younsi, Khedidja. 2011. *Etude expérimentale et théorique des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux Pr (Co, Fe)₃*. Ph.D. thesis, Paris Est. [page 3]
- Yu-ying, Pan, & Jian-xuan, Zheng. 2005a. A PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE NEODYMIUM–NICKEL BINARY SYSTEM. [page 105]
- Yu-ying, Pan, & Jian-xuan, Zheng. 2005b. A PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE SAMARIUM–NICKEL BINARY SYSTEM. [page 105, 106]
- Yu-ying, Pan, Jian-xuan, Zheng, Ming, Li, & Hua, Yang. 2005. A PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE Gd–Ni BINARY SYSTEM. [page 105, 106]
- Zarechnyuk, OS, & Kripyakevich, PI. 1964. Crystal structures of the compounds Ce₂Co₁₇, Y₂Co₁₇, and Y₂Fe₁₇. *Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR*, 1593–1595. [page 42]
- Zhang, RE, & Liu, BX. 2002. Proposed model for calculating the standard formation enthalpy of binary transition-metal systems. *Applied physics letters*, **81**(7), 1219–1221. [page 33]
- Zhang, W, Liu, G, & Han, K. 1992. The Fe–Y (Iron–Yttrium) system. *Journal of phase equilibria*, **13**(3), 304–308. [page iv, 39, 40, 42, 43, 47, 49, 53, 80]
- Zheng, J., & Zhou, H. 1986. *Journal of Chin. Rare Earth Soc.*, **4**(5), 78. [page 146, 147]
- Zhi-chang, Wang, Lück, Reinhard, & Predel, Bruno. 1990a. New models for computing thermodynamic properties and phase diagrams of ternary systems Part 1. Three-factor models. *Calphad*, **14**(3), 217–234. [page 36]
- Zhi-chang, Wang, Lück, Reinhard, & Predel, Bruno. 1990b. New models for computing thermodynamic properties and phase diagrams of ternary systems Part 2. Multi-factor models. *Calphad*, **14**(3), 235–256. [page 36]
- Zhou, S. Z., & Gao, X. X. 2011. Sintered NdFeB permanent materials industry present situation and the challenges. *Plat. Finish.*, **5**, 9. [page 2]
- Zhu, Daiman, Li, Changrong, Guo, Cuiping, Du, Zhenmin, & Li, Junqin. 2015. Thermodynamic assessment of the Ni–Sc binary system. *Calphad*, **48**, 106–112. [page vi, 96, 98, 99, 101]
- Zhuang, Yinghong, Hu, Zhengxi, Liu, Jingqi, Lü, Junxia, & Yan, Jialin. 2005. The 523 K isothermal section of La–Ni–Ge ternary system phase diagram. *Journal of alloys and compounds*, **387**(1), 239–242. [page 153]
- Zinkevich, MM. 2003. Computational Thermodynamics : Learning Doing and Using. *Max-Planck-Institut für Metallforschung, Germany*. [page iv, 8]

Annexe

Montrons que b dans l'expression $a + b \times T$ n'est pas égale à l'entropie S :

Considérons la phase HoNi du système Ho–Ni :

Modèle de phase HoNi choisi :

On va dans Gibbs et on tape l–p–d HoNi. On trouve :

HoNi
2 SUBLATTICES, SITES .5 : .5
CONSTITUENTS : HO : NI
TC(HONI,HO :NI;0) = 56
BMAGN(HONI,HO :NI;0) = 8.27
G(HONI,HO :NI;0)-0.5 H298(HCP_A3,HO;0)-0.5
H298(FCC_A1,NI;0)=
+.5*GHSErNI+.5*GHSErHO-49153.493+7.8070661*T
-49153.493 est le paramètre a que nous avons optimisé,
7.8070661 est le paramètre b que nous avons optimisé,
Comme $G = H - T \times S$, le paramètre b est négatif et égal à -7.8070661 .
On va ensuite dans POLY_3. On tape list–status et on voit que les états de référence sont SER,
c'est-à-dire à $T = 298.15$ K
On fait un équilibre à 298.15 K
POLY_3 : s-c x(ho)=0.5, t=298.15
...
On va ensuite dans POLY_3. On tape list–status et on voit que les états de référence sont SER,
c'est-à-dire à $T = 298.15$ K
On fait un équilibre à 298.15 K
POLY_3 : s-c x(ho)=0.5, t=298.15
...
POLY_3 : c-e
...
Conditions :
P=1E5, N=1, T=298.15, X(HO)=0.5
...
POLY_3 : sh hmr(HONI)
HMR(HONI) = -48233.958
POLY_3 : sh gmr(HONI)
GMR(HONI) = -62012.599
POLY_3 : sh smr(HONI)
SMR(HONI) = 46.213787
On fait ensuite un équilibre à 1000 K
mais on garde les états de référence à $T = 298.15$ K (les états SER)
POLY_3 : s-c t=1000
POLY_3 : c-e

...

POLY_3 : l-e

...

Conditions :

 $P=1E5$, $N=1$, $T=1000$, $X(HO)=0.5$

...

POLY_3 : lis-st

...

POLY_3 : sh hmr(HONI)

HMR(HONI) = - 28168.711

POLY_3 : sh GMR(HONI)

GMR(HONI) = -108376.83

POLY_3 : sh SMR(HONI)

SMR(HONI) = 80.208119

On change ensuite les états de référence en tapant

Ni

fcc_A1

1000

1e5

Ho

HCP_A3

1000

1e5

On tape list-status

...

on calcule l'équilibre à $T = 1000$ K avec les états de référence à $T = 1000$ K

...

POLY_3 : sh HMR(HONI)

HMR(HONI) = - 49115.695

POLY_3 : sh GMR(HONI)

GMR(HONI) = - 41338.872

POLY_3 : sh SMR(HONI)

SMR(HONI) = - 7.7768229

Quand on calcule un équilibre à une température T K, et que les états de référence sont aussi à la température T K, on trouve les mêmes HMR et SMR. Naturellement, GMR est différent car la température est différente, par exemple entre 298.15, 1000 et 1300 K.

a est toujours à peu près égal à HMR car en général HMR est indépendant de la température mais SMR n'est pas égal à b dans l'expression $a + b \times T$. C'est normal car dans les termes de références il y a des termes qui participent au calcul de HMR et SMR.

Résumé

En vertu de leurs propriétés chimiques, magnétiques, électriques, optiques et catalytiques inégalables, les REs gagnent en importance dans l'industrie des hautes technologies. Les systèmes RE-TM font l'objet de nombreuses études en raison de leur grand intérêt technologique et fondamental. Ces systèmes présentent tout d'abord d'intéressantes propriétés catalytiques en raison de la forte réactivité des REs. Grâce à leur puissance et à leur résistance à la démagnétisation, les matériaux magnétiques à base de RE ont permis la miniaturisation de moteurs, des disques durs des ordinateurs (stockage magnéto-optique) et d'autres appareillages nécessitant des aimants permanents (balais des moteurs électriques pour les véhicules électriques et hybrides, générateurs des grosses éoliennes offshore, ...). Les aimants à base de REs possèdent des propriétés très supérieures à celles des aimants traditionnels. Ils disposent d'une puissance et d'une longévité plus élevées, et d'une meilleure usinabilité à haute température. L'aimant permanent à base de REs le plus commun est l'aimant au néodyme (NdFeB ou REFeB) qui possède un fort champ coercitif. Divers éléments tels que Dy, Tb, Pr, Ni, etc. sont également ajoutés pour améliorer ses propriétés magnétiques et mécaniques. Le déséquilibre entre la demande et l'approvisionnement en REs a accru l'importance du recyclage et de l'extraction des REs à partir des aimants permanents usagés. Cependant, le manque de données thermodynamiques sur les systèmes à base de REs a rendu difficile la conception de procédés efficaces de recyclage et d'extraction. À cet égard, les calculs thermodynamiques peuvent servir d'outil rentable en termes de temps et d'argent afin de concevoir un procédé de recyclage des aimants permanents usagés. Afin d'effectuer des calculs thermodynamiques fiables, des bases de données thermodynamiques précises pour les REs et leurs alliages sont requises. Ces bases de données thermodynamiques peuvent être développées en utilisant la méthode dite CALPHAD initiée par Larry Kaufman et basée sur l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les différentes phases d'un système donné. Le développement de bases de données basé sur la méthode CALPHAD consiste essentiellement en l'évaluation critique et en l'optimisation de toutes les données thermodynamiques et de diagrammes de phases disponibles. La base de données contenant les fonctions optimisées d'énergie libre de Gibbs peut être utilisée pour calculer des réactions chimiques complexes pour n'importe quels procédés d'élaboration et d'applications à haute température. Typiquement, une routine de minimisation de l'énergie libre de Gibbs G , telle que celle présente dans le logiciel Thermo-Calc, peut être utilisée pour obtenir l'équilibre thermodynamique précis dans un système comprenant de multiples composants. Dans le cadre du développement d'une base de données thermodynamiques pour le recyclage des aimants permanents et d'autres applications comme le stockage d'hydrogène, la production des rubans supraconducteurs de haute T_C , etc ..., toutes les données thermodynamiques et de diagrammes de phases dans la littérature pour les huit systèmes binaires Fe-RE incluant Fe-Y, Fe-Ho, Fe-Tm et Fe-Lu et Ni-RE incluant Ni-Sc, Ni-Ho, Ni-Yb et Ni-Eu sont évaluées de manière critique et optimisées pour obtenir les paramètres des modèles thermodynamiques. La première approche calculatoire des deux systèmes ternaires Fe-Ho-Ni et Ho-Ni-Ge, obtenue à partir de la banque de données intégrant les optimisations binaires, a permis aux expérimentateurs de cibler et interpréter des expériences de contrôle des équilibres entre phases en condition isotherme. Les paramètres des modèles peuvent ensuite être utilisés pour calculer les diagrammes de phases et les énergies libres de Gibbs G de toutes les phases en fonction de la température et de la composition.

Mots-clés : Modélisation thermodynamique ; approche CALPHAD ; Thermo-Calc ; propriétés thermodynamiques ; systèmes Fe-RE (RE = Y, Ho, Tm et Lu) et Ni-RE (RE = Sc, Ho, Yb et Eu) ; systèmes Ho-Ni-X (X = Fe, Ge) ; modèles de Redlich-Kister-Muggianu et Kaptay ; coupe isotherme.

