THÈSE

présentée par

Nathalie DUPIN

pour obtenir le titre de **DOCTEUR**
de l'**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE de GRENOBLE**
(Arrêté ministériel du 30 Mars 1992)
Spécialité : Science et Génie des Matériaux

CONTRIBUTION À L'ÉVALUATION THERMODYNAMIQUE DES ALLIAGES POLYCONSTITUÉS À BASE DE NICKEL

Document recompilé le 29 avril 2004 à partir des fichiers d'origine.
Quelques différences de pagination sont apparues par rapport au document original.

Soutenue le 29 Mars 1995

Composition du jury :	**W. KURZ**	Président
	Y. BIENVENU	Rapporteur
	J.C. MATHIEU	Rapporteur
	C. BERNARD	
	B. SUNDMAN	
	I. ANSARA	

Thèse préparée au
Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques de Grenoble

Contribution à l'évaluation thermodynamique des alliages polyconstitués à base de nickel.

Résumé : La coexistence des phases gamma, de structure cubique à faces centrées A1, et gamma′, de structure cubique à faces centrées ordonnée $L1_2$, confère aux superalliages base nickel leurs exceptionnelles propriétés mécaniques à hautes températures. Des calculs thermodynamiques basés sur l'évaluation des systèmes simples constitutifs de ces alliages complexes, contenant au moins huit éléments, peuvent permettre de réduire le nombre d'expérimentations à entreprendre pour optimiser leur composition et les traitements thermiques associés. Dans ce but, ce travail présente l'étude thermodynamique des phases constituant les systèmes quaternaires Al-Cr-Ni-Ta et Al-Cr-Ni-Ti.

La première partie présente les modèles adaptés à la description du comportement thermodynamique des phases intermétalliques étudiées. La présentation du modèle en sous-réseaux est particulièrement détaillée. Les contraintes nécessaires à la description des phases A1 et $L1_2$ par une même expression mathématique sont dérivées à partir de l'identification des modèles à deux et quatres sous-réseaux de la phase $L1_2$.

Les chapitres suivants analysent les systèmes binaires Al-Co, Al-Ni, Cr-Ta et ternaires Al-Co-Ni, Al-Cr-Ni, Al-Ni-Ti, Al-Ni-Ta, Cr-Ni-Ta et Cr-Ni-Ti. Les paramètres thermodynamiques décrivant les phases constituant ces systèmes sont obtenus dans un processus d'optimisation prenant en compte l'ensemble des données expérimentales, souvent rares, publiées sur ces systèmes. L'extension des paramètres thermodynamiques ainsi déterminés aux systèmes quaternaires Al-Cr-Ni-Ta et Al-Cr-Ni-Ti sans optimisation supplémentaire justifie la démarche entreprise.

Une base thermodynamique permettant le calcul des équilibres de phases dans les superalliages base nickel a donc ainsi été constituée.

Mots-clefs : Superalliages base nickel. Thermodynamique. Diagramme de phases. Modèle en sous-réseaux. Equilibres gamma/gamma'. Cr-Ta. Al-Co. Al-Ni. Cr-Ni-Ta. Al-Ni-X (X=Co,Cr,Ti,Ta). Al-Cr-Ni-Ti. Al-Cr-Ni-Ta

Thermodynamic study of multicomponent nickel-based systems

The exceptional mechanical properties of the nickel-based superalloys at high temperatures are due to the coexistence of the gamma (f.c.c. A1) and gamma′ (f.c.c. $L1_2$) phases. Thermodynamic calculations based on the assessment of the limiting systems of these complex alloys wich contain at least eight elements allow the number of experiments for composition and associated heat treatments optimization to be minimized. This work presents the study of the phases existing in the nickel-rich corner of the quaternary systems Al-Cr-Ni-Ta and Al-Cr-Ni-Ti.

The first part presents the models used to describe the thermodynamic behaviour of the phases involved. The presentation of the sub-lattice model is described in detail. The constraints necessary to describe the A1 and $L1_2$ phases with the same mathematical expression is derived from the identification of the two and four sub-lattices models used to describe the $L1_2$ phase.

The following chapters are relative to the study of the binary Al-Co, Al-Ni, Cr-Ta and the ternary Al-Co-Ni, Al-Cr-Ni, Al-Ni-Ti, Al-Ni-Ta, Cr-Ni-Ta and Cr-Ni-Ti systems. The thermodynamic parameters describing the different phases existing in these systems are obtained by an optimisation procedure taking into account the few published experimental data. The extension of these parameters to the quaternary systems Al-Cr-Ni-Ta and Al-Cr-Ni-Ti is made without any further optimisation.

A thermodynamic base allowing the calculation of the phases equilibria in the superalloys has been generated.

Je tiens à remercier ici monsieur Claude Bernard, directeur du Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgique au sein duquel s'est déroulé mon travail de thèse, d'avoir accepté de participer à mon jury.

Je prie le professeur Yves Bienvenu, de l'Ecole des Mines de Paris, de me pardonner les pages 12 et 13 qui l'ont tant fait souffrir. Il savait parfaitement à quoi il s'exposait en acceptant la charge d'être rapporteur de ce mémoire. Je le remercie donc d'autant plus chaleureusement d'avoir accepté cette tâche, de l'avoir accomplie avec autant de minutie et d'intérêt.

Je remercie également chaleureusement monsieur Jean-Claude Mathieu, du Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie de Marseille, du rapport qu'il a fait sur mon travail. Son enthousiasme pour ma présentation du modèle en sous-réseaux me permet d'espérer que quelques lecteurs - parmi ceux qui se risqueront au delà de ces quelques remerciements - ne passeront pas directement de la page 12 à la page 53.

Je manifeste mes plus sincères remerciements au professeur Wilfried Kurz, de l'Ecole Polytechnique de Lausanne, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à exprimer au professeur Bo Sundman mes plus vifs remerciements pour le soutien qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Monsieur I. Ansara a eu la volonté de me confier le sujet qui fait l'objet de ce mémoire. Je le remercie de m'avoir permis de participer à bien d'autres études tout aussi enrichissantes, d'avoir dirigé mon travail avec une si constante bonne humeur, de l'avoir fait en me laissant une si grande liberté.

Je veux également remercier ici le professeur Leo Lukas pour les discussions enrichissantes que nous avons échangées, en particulier à propos de la description des phases ordonnées.

J'adresse en outre tous mes remerciements à Ulla Kattner et Nigel Saunders qui m'ont permis d'utiliser certains de leurs résultats avant publication.

Ce travail de thèse m'a également permis de rencontrer bien d'autres personnes que j'estime sincèrement. Toute liste ne saurait être exhaustive. Une mention toute particulière revient évidemment à mes traducteurs préférés mais également aux patients expérimentateurs, aux manipulateurs fous, aux opérateurs zélés, aux techniciens bougons, aux savants informaticiens, aux apprentis sorciers, aux bavards invétérés, aux interlocuteurs patients, aux spectateurs moqueurs, aux fournisseurs d'aspirine, de café, de chocolat, de recettes culinaires, de bonnes adresses, de fausses adresses ... A vous tous, merci. Le travail que je présente dans ce mémoire n'aurait jamais été mené à son terme sans la joyeuse animation que vous avez fait régner autour de moi pendant ces trois années.

Je voudrais également remercier ici par avance toutes les personnes qui se serviront de la base de données présentée en annexe. Vous avez été l'une de mes principales motivations tout au long de ce travail. Sachez simplement que vous gagnerez beaucoup de temps et éviterez bien des erreurs en demandant cette base de données sous forme de fichier à l'adresse électronique suivante : iansara@grenet.fr.

Introduction

Les superalliages sont des alliages dont la composition et le mode d'élaboration permettent l'obtention d'exceptionnelles propriétés de tenue à la corrosion et de résistance mécanique jusqu'à des températures particulièrement élevées. Ces caractéristiques en font des matériaux de choix dans la conception d'éléments de moteurs aéronautiques. Ainsi, les nuances destinées à la fabrication des aubes de turbines monocristallines appartiennent-elles à cette classe d'alliages.

Les propriétés mécaniques de ces alliages proviennent de traitements thermiques qui font précipiter la phase γ' basée sur le composé Ni_3Al, de structure cubique à faces centrées ordonnée $L1_2$, au sein de la matrice γ cubique à faces centrées A1. Puisque la coexistence de ces deux phases confère à ces matériaux l'essentiel de leurs propriétés mécaniques, l'optimisation de leur composition et des traitements thermiques associés nécessite la connaissance du domaine de stabilité des phases γ et γ' en fonction de la température et de la composition.

Toutefois, la composition des superalliages fait intervenir de nombreux éléments. A la base nickel-cobalt, sont ajoutés l'aluminium, le titane, le tantale et le niobium qui stabilisent la phase γ', le chrome qui confère au matériau sa tenue à la corrosion, le tungstène et le molybdène qui renforcent la matrice γ. L'étude expérimentale des équilibres de phases de systèmes aussi complexes ne pouvant être que fragmentaire, un calcul thermodynamique prévisionnel a été envisagé.

En effet, différents logiciels de calcul thermodynamique permettent maintenant d'estimer les diagrammes de phases de systèmes complexes à partir de la modélisation de l'enthalpie libre des phases des systèmes plus simples que sont les corps purs, les systèmes binaires, et les systèmes ternaires constitutifs. La description de ces systèmes simples prend en compte les données expérimentales disponibles sur chacun d'eux. Cette étape peut être assistée par l'utilisation de logiciel d'optimisation des paramètres thermodynamiques nécessaires.

Ce mémoire présentera ma contribution à l'élaboration d'une base de données thermodynamiques destinée au calcul des équilibres de phases dans les superalliages. L'étude des systèmes quaternaires Al-Cr-Ni-Ta et Al-Cr-Ni-Ti constitue notre objectif principal. Celle du système ternaire Al-Co-Ni sera également effectuée.

Nous présenterons tout d'abord les modèles thermodynamiques employés lors de ce travail. Les capacités du modèle en réseaux à décrire le comportement thermodynamique de nombreuses phases intermétalliques constituant les systèmes étudiés seront détaillées. Nous dériverons les contraintes nécessaires pour que ce modèle permette la description de la transformation ordre-désordre entre la phase cubique à faces centrées désordonnée A1 et la phase ordonnée $L1_2$. Nous établirons également les relations permettant d'identifier les descriptions de la phase $L1_2$ obtenues avec les modèles à deux et quatre sous-réseaux; l'introduction de ce dernier permettant de décrire les relations d'ordre entre les phases A1, $L1_2$ et $L1_0$, une autre structure ordonnée de la maille élémentaire c.f.c.

La base de données thermodynamiques présentée à la fin de ce mémoire repose sur la base S.G.T.E. (Scientific Group Thermodynamic European) des corps purs. De plus, nous avons fait en sorte que les descriptions thermodynamiques que nous introduisons soient compatibles avec celles employées par d'autres équipes de travail au sein de ce groupe. Notre base de données finale pourra donc aisément être couplée avec d'autres. L'évaluation thermodynamique préalable de certains systèmes binaires impliqués dans notre travail a également était utilisée.

Notre propre contribution à l'étude des systèmes binaires porte sur les systèmes Al-Ni, Al-Co et Cr-Ta dans toute la gamme des compositions et des températures. Les paramètres thermodynamiques permettant la description des systèmes ternaires Al-Co-Ni, Al-Cr-Ni, Al-Ni-Ti, Al-Ni-Ta, Cr-Ni-Ta et Cr-Ni-Ti seront déterminés en prenant en compte les données expérimentales disponibles sur ces systèmes. Ces dernières concernant le plus souvent les compositions riches en nickel, nos descriptions seront également dans certains cas réduites à ce domaine. Les équilibres calculés dans les systèmes quaternaires Al-Cr-Ni-Ta et Al-Cr-Ni-Ti grâce à la base de donnéess établie seront finalement comparés aux rares renseignements expérimentaux disponibles sur ces systèmes.

Au cours de ce travail, les différents calculs effectués l'ont été grâce à l'ensemble des modules du logiciel THERMO-CALC [85Sun] développé au "Royal Institute of Technology" de Stockholm en Suède. L'optimisation des paramètres thermodynamiques menée dans les différents systèmes étudiés a été conduite en utilisant PARROT [84Jan]. Les différents diagrammes de phases présentés ont été calculés par le module POLY-3 dans ses versions successives H, J et K.

Chapitre 1

Modélisation thermodynamique des phases

Dans ce chapitre les différents modèles thermodynamiques employés par la suite pour décrire les phases constituant les systèmes étudiés seront présentés . Nous nous attacherons, en particulier, à définir la signification des paramètres introduits par le modèle en sous-réseaux. La capacité de ce modèle à décrire les phases ordonnée cubique à faces centrées $L1_2$ et désordonnée cubique à faces centrées A1 avec une seule expression mathématique sera également étudiée. Les contraintes nécessaires à imposer aux paramètres thermodynamiques décrivant l'ordre de ces phases seront dérivées dans le cas d'un système binaire, ternaire et quaternaire.

1.1 Phases de composition fixe

1.1.1 Eléments purs

a. Stabilité des différentes structures

Pour un élément donné, il est nécessaire de posséder la description des propriétés thermodynamiques de chacune des phases dans lesquelles il existe, que cette phase soit unaire ou non, stable ou métastable. Si ces propriétés sont relativement bien connues pour les phases stables de l'élément considéré, elles ne le sont généralement pas pour les phases métastables.

Au cours de cette étude, les paramètres définis par le SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) pour représenter les propriétés d'un certain nombre de phases unaires stables ou métastables, seront utilisés. Ils sont présentés par Dinsdale [91Din] sous la forme ${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15K)$ avec ${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T)$ l'enthalpie libre molaire de l'élément i dans la structure φ à la température T et ${}^{\circ}H_i^{SER}(298.15K)$ l'enthalpie de l'élément i

dans son état SER à 298.15K. L'état SER (Stable Element Reference) correspond à la structure stable de l'élément i à 298.15K sous une pression de 10^5 Pa. Pour les éléments ferromagnétiques, l'état de référence SER est l'état paramagnétique, la contribution magnétique étant traitée séparément.

La variation des termes ${}^\circ G_i^\varphi(T) - {}^\circ H_i^{SER}(298.15K)$ avec la température est exprimée de la manière suivante:

$$ {}^\circ G_i^\varphi(T) - {}^\circ H_i^{SER}(298.15K) = a + b\,T + c\,T\,ln\,T + \sum d_n\,T^n \qquad (1.1) $$

où n représente un entier, positif ou négatif. Pour représenter ces termes dans un domaine de température étendu, il est souvent nécessaire de définir, pour un élément donné, plusieurs intervalles de température avec des valeurs différentes des coefficients a, b, c, d_n. Pour certains éléments, une variation d'enthalpie libre avec la pression est également définie; nous n'en tiendrons pas compte au cours de cette étude.

La capacité calorifique de l'élément i, C_p, est reliée à son enthalpie libre par la relation suivante:

$$ \frac{\partial^2\,[\,{}^\circ G_i^\varphi(T) - {}^\circ H_i^{SER}(298.15K)]}{\partial T^2} = -\,\frac{C_p}{T^2} \qquad (1.2) $$

b. Contribution magnétique

Les travaux de Inden [76Ind, 81Ind] ont conduit Hillert et Jarl [78Hil] à définir la contribution magnétique à l'enthalpie libre molaire de la manière suivante:

$$ G_{mag} = R\,T\,ln\,(B_0+1)\,g(\tau) \qquad (1.3) $$

avec $\tau = T/T_c$, T_c étant la température magnétique critique c'est-à-dire:

. la température de Curie T_C pour les matériaux ferromagnétiques,

. la température de Néel T_N pour les matériaux antiferromagnétiques.

B_0 est le moment magnétique moyen par atome, exprimé en magnéton de Bohr (μ_B).

$g(\tau)$ est donné par :

$$ g(\tau) = 1 - \left[\frac{79\,\tau^{(-1)}}{140\,p} + \frac{474}{497}\left(\frac{1}{p} - 1\right)\left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / D \qquad pour\ \tau \le 1 $$

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

où $D = \dfrac{518}{1125} + \dfrac{11692}{15975}\left(\dfrac{1}{p} - 1 \right)$

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 (A2), p=0.40 (D=1.5828482) alors que pour les structures compactes, cubique à faces centreés (A1) et hexagonale compacte (A3), p=0.28 (D=2.342456517).

1.1.2 Composés stœchiométriques

L'enthalpie libre des composés stœchiométriques ne dépend que de la température. L'enthalpie libre molaire de tels composés ainsi que celle de certaines phases non-stœchiométriques dont le domaine de stabilité est faible et/ou mal connu sera donc définie de la manière suivante:

$$^{\circ}G_{comp}(T) - {}^{\circ}H^{SER}_{comp}(298.15K) = f(T) \tag{1.4}$$

$$\text{avec } {}^{\circ}H^{SER}_{comp}(298.15K) = \sum_i a_i \, {}^{\circ}H^{SER}_i(298.15K) \tag{1.5}$$

a_i étant le nombre d'atomes de l'élément i dans une mole du composé *comp*.
$^{\circ}H^{SER}_{comp}(298.15K)$ représente l'enthalpie d'un mélange mécanique des éléments purs dans leur état SER pour obtenir la composition du composé considéré à 298.15K.

Nous exprimerons en général l'enthalpie libre molaire de tels composés de la manière suivante:

$$^{\circ}G_{comp}(T) = a + b\,T + \sum_i a_i \, G_i^{\varphi_i}(T) \tag{1.6}$$

L'expression $a + b\,T$ représente alors l'enthalpie libre de formation du composé *comp* formé à partir des éléments purs considérés dans leur état φ_i. Les états φ_i peuvent être une phase donnée, identique pour tous les éléments, ou bien l'état SER de chacun. Une telle expresssion présente des avantages lorsqu'il n'existe pas de données expérimentales de capacité calorifique pour le composé considéré. En effet, la capacité calorifique du composé est alors simplement égale à la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs.

Toutefois, la capacité calorifique du composé *comp* étant liée à son enthalpie libre par une relation similaire à l'équation (1.2), des valeurs expérimentales de C_p de ce composé peuvent également être utilisées dans les procédures d'optimisation en exprimant son enthalpie libre molaire de la manière suivante:

$$^{\circ}G_{comp}(T) - {}^{\circ}H^{SER}_{comp}(298.15K) = a + b\,T + c\,T\,ln(T) + \cdots \tag{1.7}$$

1.2 Solutions de substitution

1.2.1 Systèmes binaires

Considérons une solution de substitution φ du système A-B. Soit x_i^φ la fraction molaire de l'élément i dans cette phase. L'enthalpie libre molaire de cette phase, G_m^φ, s'exprime de la manière suivante:

$$G_m^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \tag{1.8}$$

avec
$$ {}^{ref}G^\varphi = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \, {}^\circ G_i^\varphi \tag{1.9}$$
$$ {}^{id}G^\varphi = R\,T \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \, ln\,(\,x_i^\varphi\,) \tag{1.10}$$
$$ {}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi \, x_B^\varphi \, L_{A,B}^\varphi \tag{1.11}$$

L'équation (1.9) définit l'enthalpie libre de référence, ${}^{ref}G^\varphi$, comme la somme des enthalpies libres des éléments purs dans la structure φ, ${}^\circ G_i^\varphi$, pondérées par leur fraction molaire. En fait, les enthalpies libres des éléments purs ayant été référées aux ${}^\circ H_i^{SER}(298.15K)$, l'équation (1.9) devrait s'écrire de la manière suivante:

$${}^{ref}G^\varphi - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \, {}^\circ H_i^{SER}(298.15K) = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \left({}^\circ G_i^\varphi - {}^\circ H_i^{SER}(298.15K) \right)$$

et l'équation (1.8):

$$G_m^\varphi - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \, {}^\circ H_i^{SER}(298.15K) = {}^{ref}G^\varphi - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \, {}^\circ H_i^{SER}(298.15K) + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi$$

Toutefois, ces expressions deviennent rapidement très longues. Aussi, dans un souci de clarté, utiliserons-nous dans cette étude des expressions du type (1.8) et (1.9).

Le terme ${}^{id}G^\varphi$ définit par l'équation (1.10) est lié à l'entropie configurationnelle d'un mélange aléatoire des éléments A et B, appelé mélange idéal.

L'équation (1.11) définit ${}^{ex}G^\varphi$ l'enthalpie libre d'excès de la solution. Le terme $L_{A,B}^\varphi$ introduit dans cette équation traduit l'interaction entre les atomes A et B dans la solution. Dans le cas des solutions dites strictement régulières, il ne varie pas avec la composition et peut être relié aux énergies des liaisons A-A, B-B et A-B. Lorsqu'il est positif, les atomes A et B ont tendance à se repoussser et la solution présente une lacune de miscibilité dans un certain intervalle de température. Lorsqu'il est négatif, le mélange des atomes A et B stabilise la solution et peut conduire à une mise en ordre. Lorsqu'il est faible, on tend vers un mélange idéal.

Dans la plupart des cas que nous étudierons, un terme d'interaction indépendant de la composition ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des données expérimentales. Il a le plus souvent été exprimé sous la forme d'un polynôme de Redlich-Kister [48Red]:

$$L^{\varphi}_{A,B} = \sum_{\nu} {}^{\nu}L^{\varphi}_{A,B} \ (\ x^{\varphi}_{A} - x^{\varphi}_{B} \ )^{\nu} \tag{1.12}$$

Les paramètres ${}^{\nu}L^{\varphi}_{A,B}$ peuvent dépendre de la température selon

$${}^{\nu}L^{\varphi}_{A,B} = \ {}^{\nu}A^{\varphi}_{A,B} + \ {}^{\nu}B^{\varphi}_{A,B} \ T + \cdots \tag{1.13}$$

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 (1.3) page 6. La température magnétique critique et le moment magmétique moyen varient alors avec la composition de la manière suivante:

$$T_c = x^{\varphi}_{A} \ T^{\varphi}_{c\,A} + x^{\varphi}_{B} \ T^{\varphi}_{c\,B} + x^{\varphi}_{A} x^{\varphi}_{B} \ [\ {}^{0}T^{\varphi}_{c\,A,B} + (x^{\varphi}_{A} - x^{\varphi}_{B}) \ {}^{1}T^{\varphi}_{c\,A,B}] \tag{1.14}$$

$$B_0 = x^{\varphi}_{A} \ B^{\varphi}_{0\,A} + x^{\varphi}_{B} \ B^{\varphi}_{0\,A} + x^{\varphi}_{A} x^{\varphi}_{B} \ [\ {}^{0}B^{\varphi}_{0\,A,B} + (x^{\varphi}_{A} - x^{\varphi}_{B}) \ {}^{1}B^{\varphi}_{0\,A,B}] \tag{1.15}$$

avec $T^{\varphi}_{c\,i}$ la température magnétique critique de l'élément i dans la structure φ, $B^{\varphi}_{0\,i}$ son moment magnétique moyen par atome. Ces grandeurs sont issues de la description des éléments purs A et B. Les termes ${}^{n}T^{\varphi}_{c\,A,B}$ et ${}^{n}B^{\varphi}_{0\,A,B}$ 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.

1.2.2 Systèmes ternaires

L'enthalpie libre molaire de la solution de substitution φ dans le ternaire A-B-C est toujours exprimée par l'expression (1.8) avec:

$${}^{ref}G^{\varphi} = \sum_{i=A,B,C} x^{\varphi}_{i} \ {}^{\circ}G^{\varphi}_{i} \tag{1.16}$$

$${}^{id}G^{\varphi} = R \ T \sum_{i=A,B,C} x^{\varphi}_{i} \ ln \ (\ x^{\varphi}_{i} \ ) \tag{1.17}$$

Différentes équations ont été introduites pour estimer la contribution des données thermodynamiques des systèmes binaires à l'enthalpie libre d'excès des solutions ternaires [65Too, 60Koh, 67Col, 75Mug]. Nous avons utilisé l'équation de Muggianu:

$$
\begin{aligned}
{}^{ex}G^{\varphi} \;=\; & \frac{4\, x_A^{\varphi}\, x_B^{\varphi}}{(2\, x_A^{\varphi} + x_C^{\varphi})\,(2\, x_B^{\varphi} + x_C^{\varphi})}\; \left({}^{ex}G^{\varphi}_{AB}\right)_{x_A^{(AB)} = x_A^{\varphi} + \frac{x_C^{\varphi}}{2}} \\
& + \frac{4\, x_A^{\varphi}\, x_C^{\varphi}}{(2\, x_A^{\varphi} + x_B^{\varphi})\,(2\, x_C^{\varphi} + x_B^{\varphi})}\; \left({}^{ex}G^{\varphi}_{AC}\right)_{x_A^{(AC)} = x_A^{\varphi} + \frac{x_B^{\varphi}}{2}} \\
& + \frac{4\, x_B^{\varphi}\, x_C^{\varphi}}{(2\, x_B^{\varphi} + x_A^{\varphi})\,(2\, x_C^{\varphi} + x_A^{\varphi})}\; \left({}^{ex}G^{\varphi}_{BC}\right)_{x_B^{(BC)} = x_B^{\varphi} + \frac{x_A^{\varphi}}{2}}
\end{aligned}
\tag{1.18}
$$

où $\left({}^{ex}G^{\varphi}_{ij}\right)_{x_i^{(ij)}}$ représente l'enthalpie libre d'excès de la solution binaire φ dans le système i-j calculée pour la composition binaire définie par l'indice $x_i^{(ij)}$. Cette composition $x_i^{(ij)}$ est obtenue en projetant la composition de la phase ternaire φ perpendiculairement à l'axe représentant le binaire i-j comme l'indique la figure 1.1. Hillert [80Hil] a montré qu'en exprimant les trois enthalpies libres d'excès ainsi définies à l'aide de l'équation (1.11), l'équation (1.18) se simplifie en:

$$
{}^{ex}G^{\varphi} \;=\; x_A^{\varphi}\, x_B^{\varphi}\, L^{\varphi}_{A,B} + x_A^{\varphi}\, x_C^{\varphi}\, L^{\varphi}_{A,C} + x_B^{\varphi}\, x_C^{\varphi}\, L^{\varphi}_{B,C}
\tag{1.19}
$$

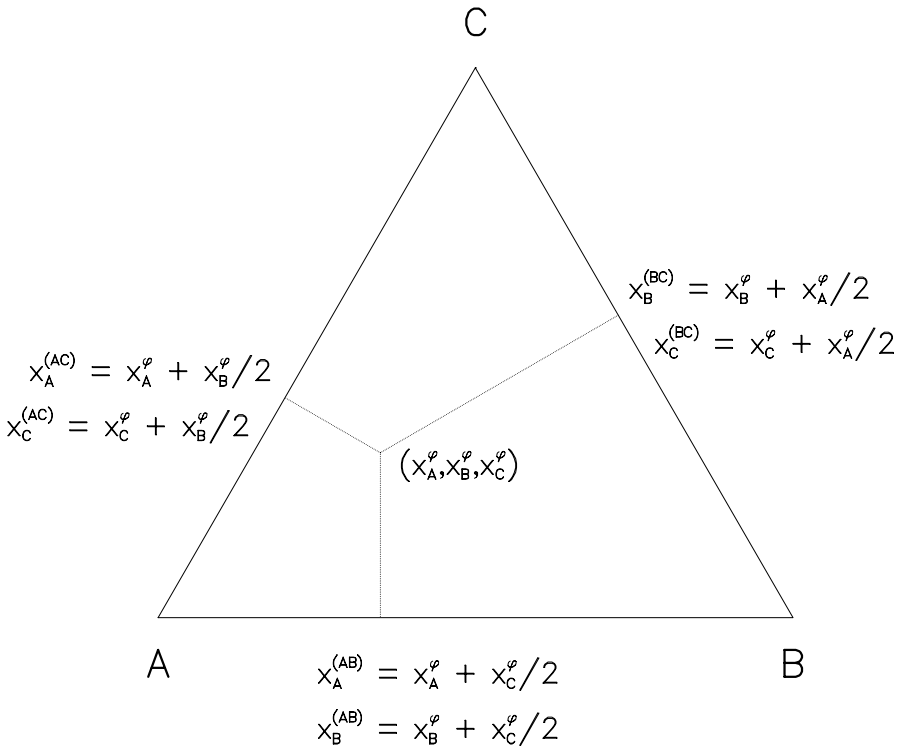


Figure 1.1: Relations entre la composition dans un système ternaire et les compositions définies par le modèle de Muggianu [85Mug] dans les systèmes binaires constitutifs.

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, $L^{\varphi}_{A,B,C}$, conduit finalement à l'expression suivante de l'enthalpie libre d'excès:

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^{\varphi} &= x^{\varphi}_A\, x^{\varphi}_B\, L^{\varphi}_{A,B} + x^{\varphi}_A\, x^{\varphi}_C\, L^{\varphi}_{A,C} + x^{\varphi}_B\, x^{\varphi}_C\, L^{\varphi}_{B,C} \\ &\quad + x^{\varphi}_A\, x^{\varphi}_B\, x^{\varphi}_C\, L^{\varphi}_{A,B,C} \end{aligned} \tag{1.20}$$

Ce terme d'interaction ternaire peut dépendre de la composition de la solution ternaire par une équation du type:

$$L^{\varphi}_{A,B,C} = {}^{0}L^{\varphi}_{A,B,C}\, x^{\varphi}_A + {}^{1}L^{\varphi}_{A,B,C}\, x^{\varphi}_B + {}^{2}L^{\varphi}_{A,B,C}\, x^{\varphi}_C \tag{1.21}$$

1.2.3 Systèmes d'ordre supérieur

L'enthalpie libre molaire de la solution de substitution φ dans un système d'ordre supérieur à trois est toujours exprimée par l'expression (1.8) avec:

$${}^{ref}G^{\varphi} = \sum_i x^{\varphi}_i\, {}^{\circ}G^{\varphi}_i \tag{1.22}$$

$${}^{id}G^{\varphi} = R\,T \sum_i x^{\varphi}_i\, ln\,(\, x^{\varphi}_i\,) \tag{1.23}$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^{\varphi} &= \sum_i \sum_{j>i} x^{\varphi}_i\, x^{\varphi}_j \sum_{\nu} {}^{\nu}L^{\varphi}_{i,j} \left(x^{\varphi}_i - x^{\varphi}_j \right)^{\nu} \\ &\quad + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x^{\varphi}_i\, x^{\varphi}_j\, x^{\varphi}_k \sum_{n=0}^{2} {}^{n}L^{\varphi}_{i,j,k}\, {}^{n}v^{\varphi}_{ijk} \end{aligned} \tag{1.24}$$

où $\begin{aligned} {}^{0}v^{\varphi}_{ijk} &= (1 + 2x_i - x_j - x_k)/3 = x_i + (1 - x_i - x_j - x_k)/3 \\ {}^{1}v^{\varphi}_{ijk} &= (1 + 2x_j - x_i - x_k)/3 = x_j + (1 - x_i - x_j - x_k)/3 \\ {}^{2}v^{\varphi}_{ijk} &= (1 + 2x_k - x_i - x_j)/3 = x_k + (1 - x_i - x_j - x_k)/3 \end{aligned}$

Dans le cas particulier du système ternaire i-j-k, les variables ${}^{0}v^{\varphi}_{ijk}$, ${}^{1}v^{\varphi}_{ijk}$ et ${}^{2}v^{\varphi}_{ijk}$ introduites par Hillert [80Hil] sont respectivement égales aux fractions molaires x^{φ}_i, x^{φ}_j et x^{φ}_k. D'autre part, quel que soit le système considéré, la somme de ces trois variables est toujours égale à 1. Ainsi, lorsque ${}^{0}L^{\varphi}_{i,j,k} = {}^{1}L^{\varphi}_{i,j,k} = {}^{2}L^{\varphi}_{i,j,k}$, le dernier terme de l'équation (1.24) se simplifie en $\sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x^{\varphi}_i\, x^{\varphi}_j\, x^{\varphi}_k\, L^{\varphi}_{i,j,k}$.

1.3 Composés non-stœchiométriques

Les différents éléments constituant les composés non-stœchiométriques adoptent préférentiellement des sites cristallographiques différents. Le modèle en sous-réseaux sera utilisé pour les décrire. Ce modèle, développé par Temkin [45Tem] pour les solutions ioniques, a, par la suite, été étendu aux solutions interstitielles par Hillert et Staffansson [70Hil] et généralisé par Ågren et Sundman [81Sun]. Il permet de décrire une phase à l'aide de plusieurs sous-réseaux. Ces derniers pouvant admettre différentes espèces chimiques (ions, molécules, atomes, lacunes), la composition des phases ainsi décrites peut varier.

Nous introduirons tout d'abord ce modèle dans le cas général en prenant soin de définir tous les termes impliqués puis nous étudierons quelques cas particuliers que le modèle permet de décrire dans les systèmes métalliques. L'étude de cas simples, lorsque la substitution d'un seul ou de deux sous-réseaux est envisagée, nous permettra d'introduire des notations plus explicites que dans le cas général et de représenter les grandeurs thermodynamiques introduites lors de la présentation du modèle.

1.3.1 Présentation du modèle en sous-réseaux

a. Notations

Considérons une phase décrite par q sous-réseaux. Chaque sous-réseau est repéré par un entier s. Pour un nombre de sites total n, le sous-réseau s contient un nombre $n^{(s)}$ de sites.

$$\sum_{s=1}^{q} n^{(s)} = n \tag{1.25}$$

On définit $u^{(s)}$ la fraction de site correspondant au sous-réseau s par:

$$u^{(s)} = \frac{n^{(s)}}{n} \qquad \text{donc} \qquad \sum_{s=1}^{q} u^{(s)} = 1 \tag{1.26}$$

Dans le sous-réseau s, $e^{(s)}$ différentes espèces chimiques peuvent se substituer les unes aux autres. Nous considèrerons uniquement le cas où ces espèces sont des atomes et des lacunes. Ces dernières seront notées $\Box$ ou Va. Le nombre d'espèces i présentes dans le sous-réseau s est noté $n_i^{(s)}$. Le nombre total d'espèces i est noté n_i. Ces grandeurs sont liées entre elles et aux nombres de sites par les relations suivantes:

$$\sum_{i=1}^{e^{(s)}} n_i^{(s)} = n^{(s)} \qquad \sum_{s=1}^{q} n_i^{(s)} = n_i \qquad \sum_{i} n_i = n \tag{1.27}$$

La fraction du sous-réseau s occupée par l'espèce i, $y_i^{(s)}$, est définie par:

$$y_i^{(s)} = \frac{n_i^{(s)}}{n^{(s)}} \qquad \text{donc} \qquad \sum_{i=1}^{e^{(s)}} y_i^{(s)} = 1 \tag{1.28}$$

La composition globale de la phase ainsi décrite est reliée aux fractions de site par la relation suivante:

$$x_i^{\varphi} = \frac{n_i}{\sum_{i \neq \Box} n_i} = \frac{\sum_{s=1}^{q} u^{(s)}\ y_i^{(s)}}{\sum_{s=1}^{q} u^{(s)}\ \left(1 - y_{\Box}^{(s)}\right)} \tag{1.29}$$

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

Cette description définit $n_C = \prod_{s=1}^{q} e^{(s)}$ composés stœchiométriques. Ceux-ci peuvent être des composés stables dans la structure considérée, des composés métastables, voire des composés hypothétiques, totalement instables, définis pour les besoins de la description. Chacun de ces composés sera repéré par un entier i entre 1 et n_C et noté C_i. L'élément présent dans le sous-réseau s dans le composé C_i sera noté $E_i^{(s)}$. PY_i est défini comme le produit des fractions de sites des éléments constituant le composé C_i.

$$PY_i = \prod_{s=1}^{q} y_{E_i^{(s)}}^{(s)} \tag{1.30}$$

b. Calcul de l'enthalpie libre molaire

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

$${}^{\circ}G_{ms}^{\varphi} = {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi} + {}^{ex}G^{\varphi} \tag{1.31}$$

avec

$${}^{ref}G^{\varphi} = \sum_{i=1}^{n_C} PY_i\ {}^{\circ}G_{C_i}^{\varphi} \tag{1.32}$$

$${}^{id}G^{\varphi} = \sum_{s=1}^{q} R\ T\ u^{(s)} \sum_{i=1}^{e^{(s)}} y_i^{(s)}\ ln(y_i^{(s)}) \tag{1.33}$$

$${}^{ex}G^{\varphi} = \sum_{i=1}^{n_{C1}} PY1_i\ L_{C1_i}^{\varphi} + \sum_{i=1}^{n_{C2}} PY2_i\ L_{C2_i}^{\varphi} \tag{1.34}$$

Cette enthalpie libre est liée à l'enthalpie libre molaire atomique ${}^{\circ}G_{ma}^{\varphi}$ par la relation

$${}^{\circ}G_{ma}^{\varphi} = \frac{{}^{\circ}G_{ms}^{\varphi}}{\sum_{s=1}^{q} u^{(s)}\ \left(1 - y_{\Box}^{(s)}\right)} \tag{1.35}$$

Si la description de la phase φ ne fait pas intervenir de lacunes, ${}^{\circ}\mathrm{G}_{\mathrm{ma}}^{\varphi} = {}^{\circ}\mathrm{G}_{\mathrm{ms}}^{\varphi}$.

${}^{ref}G^{\varphi}$ définit une hyper-surface de référence pour l'enthalpie libre molaire. Sa définition par l'équation (1.32) introduit ${}^{\circ}G^{\varphi}_{C_i}$ l'enthalpie libre molaire du composé C_i dans la structure φ à la température T.

${}^{id}G^{\varphi}$ est liée à l'entropie idéale qui traduit la répartition aléatoire des éléments sur chacun des sites. En effet, le nombre d'arrangements possibles des espèces présentes sur le sous-réseau s est

$$\frac{n^{(s)}\ !}{\prod_{i=1}^{e^{(s)}} n_i^{(s)}\ !} \tag{1.36}$$

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

$$W_p = \prod_{s=1}^{q} \frac{n^{(s)}\ !}{\prod_{i=1}^{e^{(s)}} n_i^{(s)}\ !} \tag{1.37}$$

L'entropie configurationnelle est égale à $S = k\ lnW_p$.

$$S = -k \sum_{s=1}^{q} \sum_{i=1}^{e^{(s)}} \left[ln\left(n_i^{(s)}\ !\right) - ln\left(\ n^{(s)}\ !\ \right) \right] \tag{1.38}$$

Le remplacement de $n_i^{(s)}$ et $n^{(s)}$ par $y_i^{(s)}u^{(s)}n$ et $u^{(s)}n$ et l'utilisation de l'approximation de Stirling $lna! = a\ ln\,a - a$ conduisent à:

$$S = -k\ n \sum_{s=1}^{q} u^{(s)} \sum_{i=1}^{e^{(s)}} y_i^{(s)} ln\left(y_i^{(s)}\right) \tag{1.39}$$

d'où l'expression (1.33) pour ${}^{\mathrm{id}}\mathrm{G}^{\varphi}$.

${}^{ex}G^{\varphi}$ représente l'enthalpie libre d'excès de la phase φ. Elle fait apparaître des termes d'interaction entre éléments pour une occupation donnée des sous-réseaux. Cette occupation est indiquée par l'indice des termes $L^{\varphi}_{C1_i}$ ou $L^{\varphi}_{C2_i}$.

L'indice $C1_i$ indique que tous les sous-réseaux sont occupés par un seul atome sauf un, s, qui est occupé par deux éléments différents I et J. Soit n_{C1} le nombre d'occupations ainsi définies. Chacune de ces occupations est repérée de manière univoque par un entier i entre 1 et n_{C1}. L'élément présent sur le sous-réseau r pour l'occupation $C1_i$ sera noté $E1_i^{(r)}$; sur le sous-réseau s on indexe cette notation en respectant l'ordre alphabétique croissant de I et J. On définit alors le produit $PY1_i$ des fractions de site correspondant à l'occupation $C1_i$ de la manière suivante:

$$PY1_i = y^{(s)}_{E1_i^{(s1)}}\ y^{(s)}_{E1_i^{(s2)}} \prod_{r \neq s} y^{(r)}_{E1_i^{(r)}} \tag{1.40}$$

Le paramètre $L^{\varphi}_{C1_i}$ représente donc l'interaction entre les éléments I=$E1_i^{(s1)}$ et J=$E1_i^{(s2)}$ dans le sous-réseau s quand tous les autres sous-réseaux sont occupés par les éléments $E1_i^{(r)}$. Ce paramètre peut être fonction de la composition du sous-réseau s. Elle prend souvent une forme similaire à celle qui est utilisée pour les solutions de substitution.

$$L^{\varphi}_{C1_i} = {}^0L^{\varphi}_{C1_i} + \left(y^{(s)}_{E1_i^{s1}} - y^{(s)}_{E1_i^{s2}} \right) {}^1L^{\varphi}_{C1_i} + \cdots \tag{1.41}$$

L'indice $C2_i$ indique que deux sous-réseaux r et s admettent deux éléments alors que tous les autres n'en admettent qu'un. Soit n_{C2} le nombre total d'occupations de ce type. Chacune est repérée par un entier i compris entre 1 et n_{C2}. Le produit de fractions de site associé à l'occupation $C2_i$, $PY2_i$, est défini par:

$$PY2_i = y^{(s)}_{E2_i^{(s1)}}\ y^{(s)}_{E2_i^{(s2)}}\ y^{(r)}_{E2_i^{(r1)}}\ y^{(r)}_{E2_i^{(r2)}} \prod_{t \neq s,r} y^{(t)}_{E2_i^{(t)}} \tag{1.42}$$

Le paramètre $L^{\varphi}_{C2_i}$ représente donc l'interaction simultanée de $E2_i^{(s1)}$ et $E2_i^{(s2)}$ sur le sous-réseau s et de $E2_i^{(r1)}$ et $E2_i^{(r2)}$ sur le sous-réseau r lorsque tous les autres sous-réseaux sont occupés par les éléments $E2_i^{(t)}$.

c. Cas limites

L'un des cas limites décrit par le modèle en sous-réseaux est celui où chaque sous-réseau est occupé par un seul élément. Ce cas correspond à celui d'un composé stœchiométrique traité au paragraphe 1.1.2. Les termes ${}^{id}G^{\varphi}$ et ${}^{ex}G^{\varphi}$ sont alors nuls et l'enthalpie libre molaire totale est égale à l'enthalpie libre molaire du composé considéré.

L'autre cas limite consiste à ne considérer qu'un seul sous-réseau. Il correspond alors aux solutions de substitution étudiées dans la section 1.2. Les fractions de site du seul sous-réseau sont alors égales aux fractions molaires. Les enthalpies libres des composés stœchiométriques sont celles des éléments purs. Les équations (1.32), (1.33), et (1.34) sont alors strictement identiques aux équations (1.9), (1.10), et (1.11) présentées dans la section 1.2.

1.3.2 Substitution sur un seul sous-réseau

Nous considèrerons dans cette section des composés non-stœchiométriques comportant deux sous-réseaux dans lesquels le premier sous-réseau est majoritairement rempli par l'élément A alors que le deuxième est uniquement occupé par l'élément B. La substitution de l'élément A par un autre élément C sera tout d'abord étudiée. Puis le cas particulier de la substitution de A par B sera envisagée. Enfin, le cas du remplissage partiel du site de A, c'est-à-dire de la présence de lacunes, sera présenté.

a. $(A,C)_a\ B_b$

Soit un composé ternaire dans lequel les éléments A et C partagent le même site alors que l'élément B occupe seul le sien. Ce type de phase est obtenu lorsque les caractéristiques des atomes A et C sont proches et différentes de celles de B. C'est le cas pour les composés III-V ou les carbures $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 par exemple. Une telle phase peut être schématisée de la manière suivante:

$$(\mathrm{A,C})_a\ \mathrm{B}_b \quad \text{ou} \quad (\mathrm{A}_{y_A}\,\mathrm{C}_{y_C})_a\ \mathrm{B}_b \quad \text{avec} \quad y_A + y_C = 1$$

La composition de cette phase est liée aux fractions de site par:

$$x_A^\varphi = \frac{a}{a+b}\ y_A\ , \qquad x_C^\varphi = \frac{a}{a+b}\ y_C \qquad et \qquad x_B^\varphi = \frac{b}{a+b} \tag{1.43}$$

L'ensemble des compositions décrit par ce modèle est représenté par la figure 1.2 dans le cas a=1, b=2.

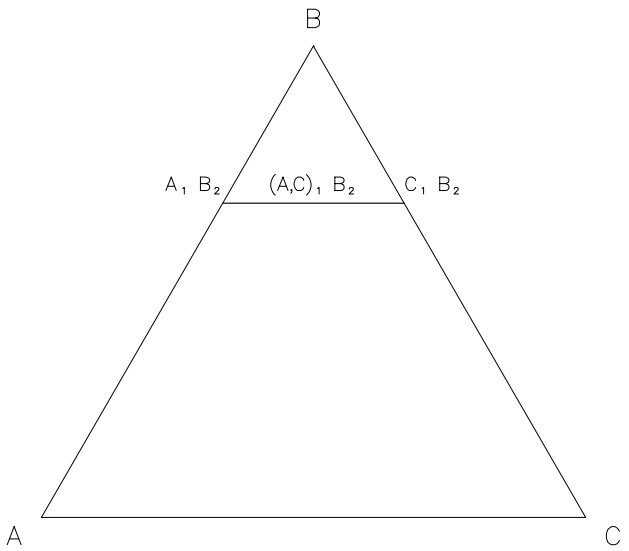


Figure 1.2: Ensemble des compositions décrit par le modèle (A,C) B_2.

Les équations (1.32), (1.33) et (1.34) s'expriment alors de la manière suivante:

$$^{ref}G^{\varphi} = y_A \, {}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B} + y_C \, {}^{\circ}G^{\varphi}_{C:B} \quad (1.44)$$

$$^{id}G^{\varphi} = R\,T\,\frac{a}{a+b}\,[\; y_A\; ln(y_A) + y_C\; ln(y_C)\;] \quad (1.45)$$

$$^{ex}G^{\varphi} = y_A\; y_C\; L^{\varphi}_{A,C:B} \quad (1.46)$$

L'enthalpie libre de référence est exprimée comme la somme pondérée des enthalpies libres molaires des composés A_aB_b et C_aB_b de même structure que A_aB_b, respectivement ${}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B}$ et ${}^{\circ}G^{\varphi}_{C:B}$. Ces deux composés binaires peuvent être stables ou non. S'ils ne le sont pas, leur enthalpie libre n'est pas accessible expérimentalement mais peut être estimée grâce aux résultats de modèles semi-empiriques comme celui de Miedema *et al.* [88deB] ou physiques comme ceux développés par Watson *et al.* [81Wat] ou Colinet *et al.* [85Col].

Le paramètre $L^{\varphi}_{A,C:B}$ apparaissant dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès représente l'interaction entre les éléments A et C dans le premier sous-réseau lorsque le second est entièrement occupé par B. La notation utilisée ici pour indiquer l'occupation des sous-réseaux est la suivante: les deux points (:) séparent des éléments qui ne sont pas dans le même sous-réseau alors que la virgule (,) sépare deux éléments interagissant sur le même sous-réseau.

Comme dans le cas des composés stœchiométriques présenté page 7, les grandeurs thermodynamiques partielles relatives aux éléments ne sont pas définies pour une phase ainsi décrite.

b. $(A,B)_a\ B_b$

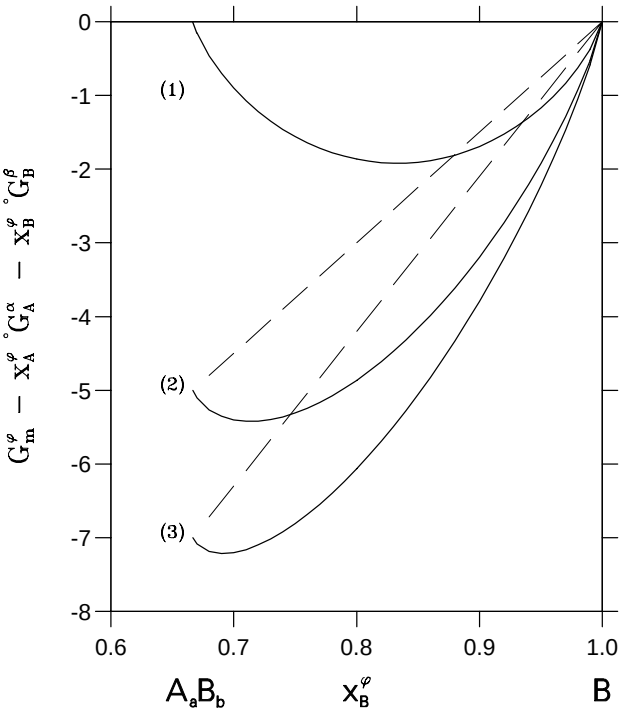
Le composé A_aB_b dans lequel A est partiellement substitué par B peut être schématisé de la manière suivante: $(A,B)_a\ B_b$ ou $(A_{1-y_B}B_{y_B})_a\ B_b$.
C'est un cas particulier du précédent qui décrit un composé binaire. Nous utiliserons ce modèle pour décrire les phases de Laves du système Cr-Ta étudié page 55.

La composition globale de cette phase φ est liée aux fractions de site de la manière suivante: $x^{\varphi}_A = \frac{a}{a+b}\ y_A$ et $x^{\varphi}_B = \frac{a}{a+b}\ y_B\ +\ \frac{b}{a+b}$

Les deux composés stœchiométriques définis par ce modèle sont A_aB_b et B_aB_b. Ce dernier correspond à l'élément B pur dans la structure de même symétrie que celle du composé A_aB_b. Toutefois, le fait d'introduire les mêmes atomes sur tous les sites

entraîne une dégénérescence de cette structure; ainsi, le composé B_aB_b correspond à un état de l'élément B pur, β, stable ou métastable.

La figure 1.3 représente l'enthalpie libre molaire d'un composé ainsi décrit référée aux états α pour A et β pour B à la température considérée. Dans le cas représenté par la figure 1.3, le terme d'interaction $L^{\varphi}_{A,B:B}$ est nul. Les différents cas représentés correspondent à des valeurs différentes de l'enthalpie libre molaire de formation du composé de A_aB_b, ${}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B}$.



$(A,B)_a\ B_b$ avec a=$\frac{1}{3}$ et b=$\frac{2}{3}$

$$G^{\varphi}_m = y_A\ {}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B} + y_B\ {}^{\circ}G^{\varphi}_{B:B} + \mathrm{R\ T}\ a\ \textstyle\sum_i y_i\ ln(y_i)$$

avec ${}^{\circ}G^{\varphi}_{B:B} = {}^{\circ}G^{\beta}_B$

$${}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B} = \Delta{}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B} + a\ {}^{\circ}G^{\alpha}_A + b\ {}^{\circ}G^{\beta}_B$$

(1) $\Delta{}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B} = 0$
(2) $\Delta{}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B} = -5$ kJ/mol
(3) $\Delta{}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B} = -7$ kJ/mol

Figure 1.3: Enthalpie libre molaire d'un composé décrit par $(A,B)_{\frac{1}{3}}B_{\frac{2}{3}}$ à 1000K

Sur cette figure, les deux composés stœchiométriques A_aB_b et B_aB_b définissent les bornes du modèle.

La surface de référence définie par ${}^{ref}G^{\varphi}$ se réduit ici à une simple droite liant ${}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B}$ et ${}^{\circ}G^{\varphi}_{B:B}$. Pour le cas (1), cette droite est confondue avec l'axe. Pour les cas (2) et (3), elle est tracée en pointillés.

La courbe (1) - pour $\Delta^\circ G^\varphi_{A:B} = 0$ - représente ${}^{id}G^\varphi$. Elle traduit simplement le mélange aléatoire des deux éléments dans le premier sous-réseau.

Les courbes (2) et (3) représentent ${}^{ref}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi$ pour $\Delta^\circ G^\varphi_{A:B} = -5$ et -7kJ/mol. La comparaison des trois courbes montre que lorsque l'enthalpie libre molaire de formation du composé A_aB_b devient plus négative, l'enthalpie libre molaire totale diminue sur tout le domaine de composition; c'est l'effet dû au terme de référence. De plus, son minimum se rapproche de la composition correspondant à A_aB_b. Toutefois, si l'on considère les équilibres entre une phase φ ainsi décrite et une autre phase quelconque du système binaire A-B, la composition de la phase φ ne peut pas atteindre la valeur stœchiométrique du composé A_aB_b.

c. $(A,\Box)_a\ B_b$

Toujours dans le cas d'une phase du système binaire A-B, considérons le cas où le site de A n'est pas entièrement rempli. Ceci peut être schématisé de la manière suivante:

$$(A,\Box)_a\ B_b \quad \text{ou} \quad (A_{y_A}\Box_{y_\Box})_a\ B_b \quad \text{avec } y_A + y_\Box = 1.$$

Les composés stœchiométriques définis par ce modèle sont A_aB_b et $\Box_aB_b$. Encore une fois, le composé $\Box_aB_b$ correspond à l'élément B pur dans une structure dégénérée β. La composition globale de la phase φ est reliée à l'occupation du premier sous-réseau par les relations suivantes:

$$x^\varphi_A = \frac{a\ y_A}{a\ y_A + b} \qquad et \qquad x^\varphi_B = \frac{b}{a\ y_A + b} \tag{1.47}$$

La description faisant intervenir des lacunes, l'enthalpie libre molaire atomique, ${}^\circ G^\varphi_{ma}$, et l'enthalpie libre molaire de site, ${}^\circ G^\varphi_{ms}$, sont différentes. La relation (1.35) page 13 devient dans ce cas:

$${}^\circ G^\varphi_{ma} = \frac{{}^\circ G^\varphi_{ms}}{a\ y_A + b} \tag{1.48}$$

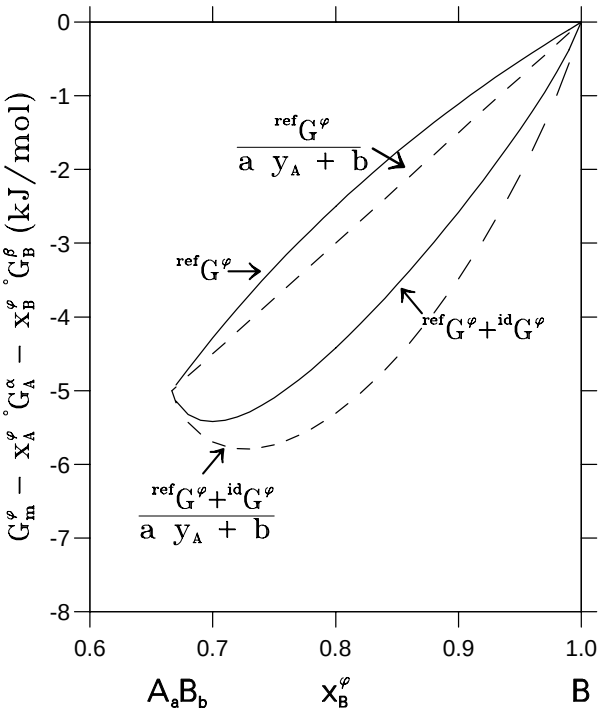
avec $${}^\circ G^\varphi_{ms} = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \tag{1.49}$$

où $${}^{ref}G^\varphi = y_A\ {}^\circ G^\varphi_{A:B} + y_\Box\ {}^\circ G^\varphi_{\Box:B} \tag{1.50}$$

$${}^{id}G^\varphi = R\ T\ a\ [\ y_A\ ln(y_A) + y_\Box\ ln(y_\Box)\ ] \tag{1.51}$$

$${}^{ex}G^\varphi = y_A\ y_\Box\ L^\varphi_{A,\Box:B} \tag{1.52}$$

La figure 1.4 permet de comparer ces grandeurs pour une enthalpie libre d'excès nulle. Elle fait nettement apparaître les différences entre les grandeurs rapportées à une mole de sites et celles rapportées à une mole d'atomes.



$(A,\square)_a\ B_b$ avec a=$\frac{1}{3}$ et b=$\frac{2}{3}$

${}^{ref}G^{\varphi} = \sum_i y_i\ {}^{\circ}G^{\varphi}_{i:B}$

${}^{id}G^{\varphi} = R\ T\ a \sum_i y_i\ ln(y_i)$

${}^{\circ}G^{\varphi}_{\square:B} = {}^{\circ}G^{\beta}_{B}$

${}^{\circ}G^{\varphi}_{A:B} = a\ {}^{\circ}G^{\alpha}_{A} + b\ {}^{\circ}G^{\beta}_{B}$
$- 5$ kJ/mol

Figure 1.4: Enthalpies libres molaires d'une phase modélisée $(A,\square)_a\ B_b$ pour une mole de sites (——), pour une mole d'atomes (— — —), à 1000 K

1.3.3 Substitution sur deux sous-réseaux

Nous considèrerons dans cette section le composé A_aB_b comportant deux sous-réseaux où les deux éléments A et B peuvent être substitués par d'autres espèces. Nous étudierons tout d'abord le cas où A et B sont substitués par des éléments quelconques, $(A,C)_a(B,D)_b$, puis le cas particulier de la substitution réciproque de A et B, $(A,B)_a(A,B)_b$. Nous comparerons ensuite le modèle à deux sous-réseaux avec le modèle de Wagner-Schottky. Nous nous pencherons enfin sur le cas particulier de la description de la phase B2.

a. Composé $(A,C)_a(B,D)_b$

Si A est partiellement substitué par un autre élément C, et B par l'élément D, la phase considérée peut alors être décrite de la manière suivante:

$$\left(A_{y'_A}C_{y'_C}\right)_a \left(B_{y''_B}D_{y''_D}\right)_b \quad \text{ou} \quad (A,C)_a\,(B,D)_b$$

Les fractions de site sont liées à la composition globale par les relations suivantes:

$$\frac{a}{a+b}\,y'_A = x^\varphi_A \qquad \frac{a}{a+b}\,y'_C = x^\varphi_C \qquad \frac{b}{a+b}\,y''_B = x^\varphi_B \qquad \frac{b}{a+b}\,y''_D = x^\varphi_D \tag{1.53}$$

La composition globale de cette phase est donc contrainte par les relations suivantes:

$$x^\varphi_A + x^\varphi_C = \frac{a}{a+b} \qquad x^\varphi_B + x^\varphi_D = \frac{b}{a+b} \tag{1.54}$$

Si on considère le tétraèdre des compositions dans le système quaternaire A-B-C-D, cette phase peut donc adopter toutes les compositions du plan passant par A_aB_b, C_aB_b, A_aD_b, et C_aD_b. Ce plan est représenté en perspective sur la figure 1.5 dans le cas particulier a=1, b=2. Il est repris par la figure 1.6 pour des valeurs quelconques de a et b en fonction de la répartition sur les deux sous-réseaux; on obtient ainsi une représentation bidimensionnelle des compositions possibles pour cette phase. Chaque point du carré obtenu correspond à une composition possible pour la phase. Chaque sommet est associé à l'un des composés stœchiométriques définis par le modèle.

Les équations (1.32), (1.33) et (1.34) s'écrivent pour ce cas:

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_{i=A,C}\sum_{j=B,D} y'_i\, y''_j\, G^\varphi_{i:j} \tag{1.55}$$

$${}^{id}G^\varphi = R\,T\left(\frac{a}{a+b}\sum_{i=A,C} y'_i\, ln(y'_i) + \frac{b}{a+b}\sum_{i=B,D} y''_i\, ln(y''_i)\right) \tag{1.56}$$

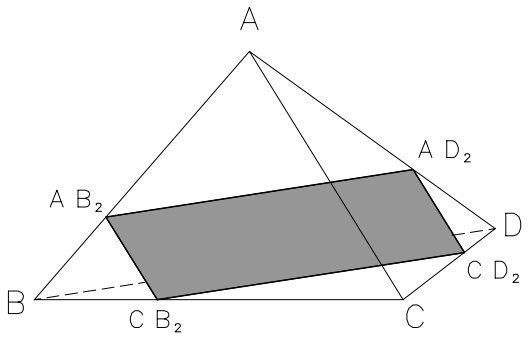


Figure 1.5: Ensemble des compositions définies par le modèle (A,C) $(B,D)_2$.

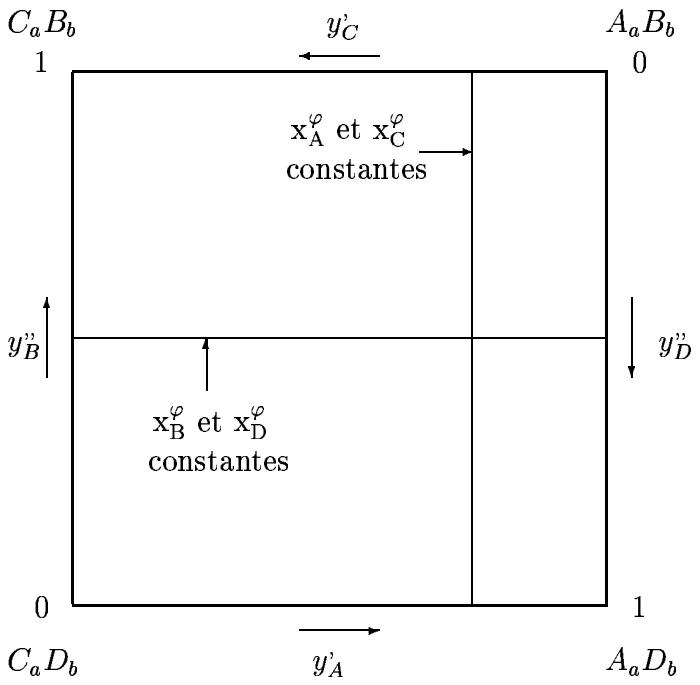


Figure 1.6: Représentation de l'ensemble des répartitions de site possibles pour le modèle $(A,C)_a$ $(B,D)_b$.

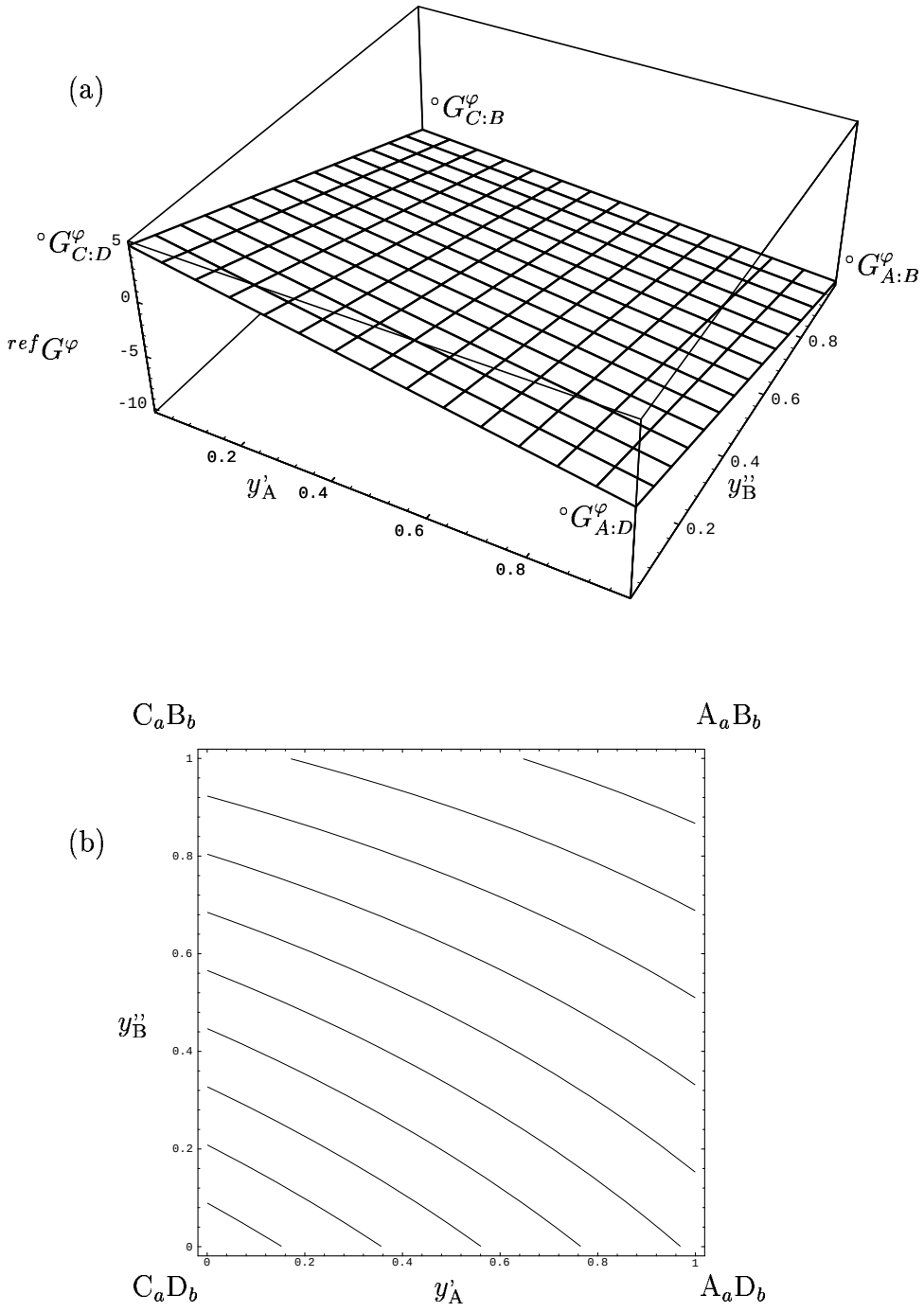


Figure 1.7: Enthalpie libre molaire de référence $^{ref}G^{\varphi}$ d'un composé décrit par $(\mathrm{A,C})_a$ $(\mathrm{B,D})_b$ en fonction de la répartition sur les sous-réseaux
pour $^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{A:B}} = -10$, $^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{C:B}} = -7$, $^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{A:D}} = -2$, et $^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{C:D}} = 5\mathrm{kJ/mol}$
(a): représentation tridimensionnelle. (b): projection des contours iso-enthalpie libre.

$$^{ref}G^{\varphi} = y'_{\mathrm{A}}\ y''_{\mathrm{B}}\ ^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{A:B}} + y'_{\mathrm{C}}\ y''_{\mathrm{B}}\ ^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{C:B}} + y'_{\mathrm{A}}\ y''_{\mathrm{D}}\ ^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{A:D}} + y'_{\mathrm{C}}\ y''_{\mathrm{D}}\ ^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{C:D}}$$

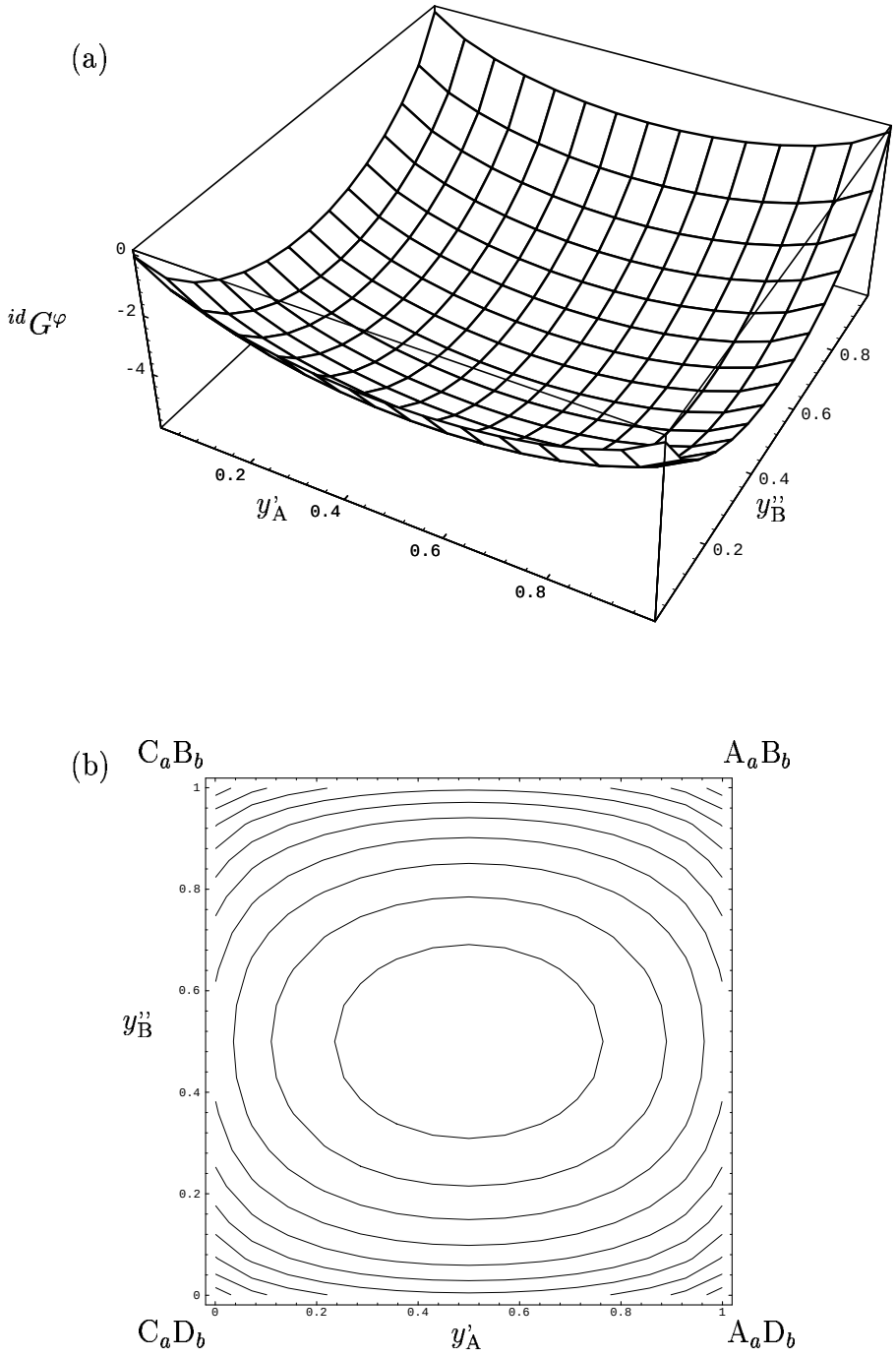


Figure 1.8: Enthalpie libre molaire idéale $^{id}G^{\varphi}$ d'un composé décrit par $(A,C)_a$ $(B,D)_b$ en fonction de la répartition sur les sous-réseaux pour a=1 et b=2, à 1000K, en kJ/mol. (a): représentation tridimensionnelle. (b): projection des contours iso-enthalpie libre.

$$^{id}G^{\varphi} = R\,T\,\left[\,\frac{a}{a+b}\,\left[\,y'_A\,ln(y'_A) + y'_C\,ln(y'_C)\,\right] \;+\; \frac{b}{a+b}\,\left[\,y''_B\,ln(y''_B) + y''_D\,ln(y''_D)\,\right]\,\right]$$

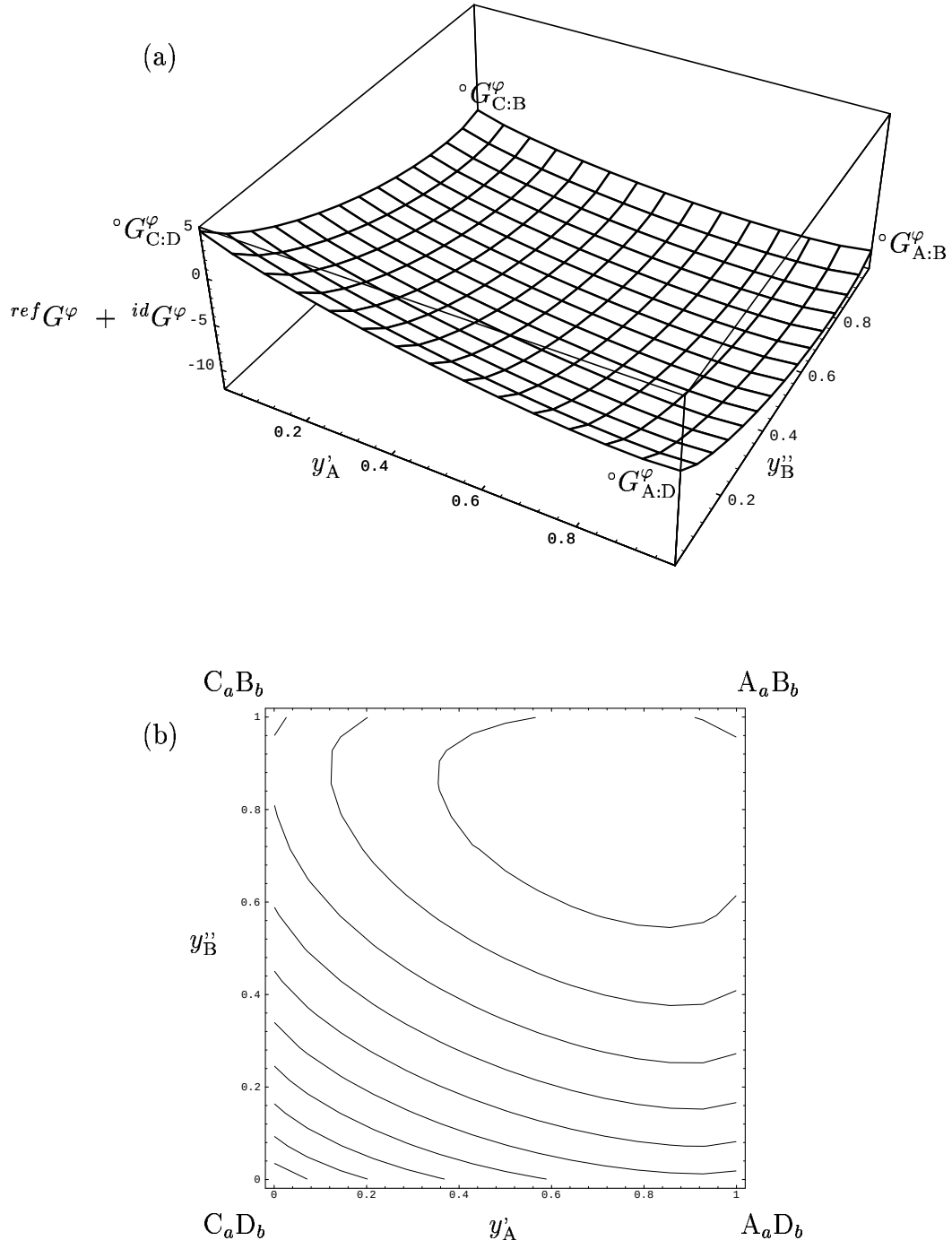


Figure 1.9: Enthalpie libre molaire $^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi}$, en kJ/mol, à 1000K, pour un composé décrit par $(A,C)_a$ $(B,D)_b$ avec a=1, b=2, en fonction de la répartition sur les sous-réseaux $^{\circ}G^{\varphi}_{A:B}$= –10, $^{\circ}G^{\varphi}_{C:B}$= –7, $^{\circ}G^{\varphi}_{A:D}$= –2, et $^{\circ}G^{\varphi}_{C:D}$=5kJ/mol
(a): représentation tridimensionnelle. (b): projection des contours iso-enthalpie libre.

$$
\begin{aligned}
{}^{ex}G^{\varphi} \;=\; & y'_A\, y'_C \sum_{i=B,D} y''_i\, L^{\varphi}_{A,C:i} + y''_B\, y''_D \sum_{i=A,C} y'_i\, L^{\varphi}_{i:B,D} \\
& + y'_A\, y'_C\, y''_B\, y''_D\, L^{\varphi}_{A,C:B,D}
\end{aligned}
\tag{1.57}
$$

Comme précédemment, $L^{\varphi}_{i,j:k}$ représente l'interaction de i et j sur le premier sous-réseau quand le deuxième est entièrement occupé par k. De même, $L^{\varphi}_{k:i,j}$ représente l'interaction de i et j dans le deuxième sous-réseau quand le premier est entièrement occupé par k. Le paramètre $L^{\varphi}_{i,j:k,l}$ correspond à l'interaction simultanée de i et j sur le premier sous-réseau et de k et l sur le second.

La figure 1.7 représente la surface de référence ${}^{ref}G^{\varphi}$ en fonction de la répartition sur les sites pour des valeurs particulières des enthalpies libres de formation des composés stœchiométriques définis par le modèle. L'intersection de cette surface avec les axes définit des droites. Toutefois, pour des valeurs quelconques des enthalpies libres des composés stœchiométriques, cette surface n'est pas plane. Le minimum de cette surface est obtenu pour la répartition correspondant au composé stœchiométrique dont l'enthalpie libre molaire est la plus négative.

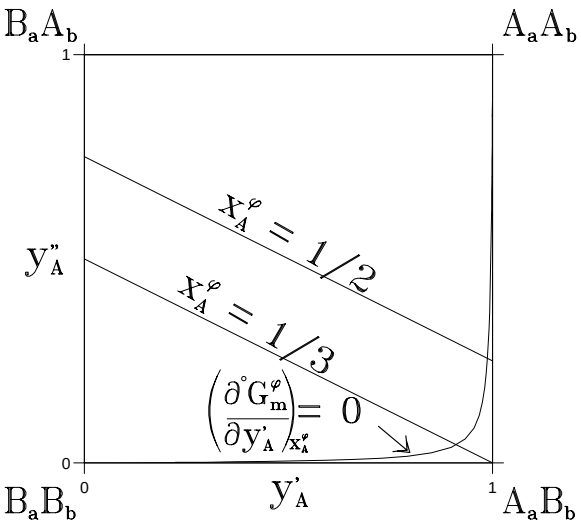
La figure 1.8 représente l'enthalpie libre idéale ${}^{id}G^{\varphi}$ pour a=1 et b=2. Le minimum de cette fonction est située pour une équi-répartition sur chacun des deux sites. Toutefois, la diminution d'enthalpie libre liée au mélange de A et C sur le premier sous-réseau est plus faible que celle liée au mélange de B et D sur le second sous-réseau. Ceci est dû au plus grand nombre de sites associés à ce dernier.

Enfin, la somme de ces deux grandeurs est représentée sur la figure 1.9. Le minimum de cette fonction est déplacé vers le coin du composé dont l'enthalpie libre molaire de formation est la plus négative.

b. Composé binaire $(A,B)_a$ $(A,B)_b$

Dans le cas où A et B sont admis sur les deux sous-réseaux, une phase ordonnée du type: $(A,B)_a\ (A,B)_b$ est modélisée.

La figure 1.10 reprend la figure 1.6 dans le cas présent. Les composés stœchiométriques définis par le modèle sont alors A_aB_b, B_aA_b, A_aA_b, et B_aB_b. Les deux derniers correspondent aux corps purs dans la structure du composé A_aB_b. B_aA_b correspond à l'antistructure de A_aB_b. Chacun de ces composés est reporté sur la figure 1.10 pour la répartition de site le définissant.



Les lieux particuliers ci-contre sont représentés pour le cas particulier caractérisé par les valeurs suivantes:

a=1 et b=2,

T=1000K,

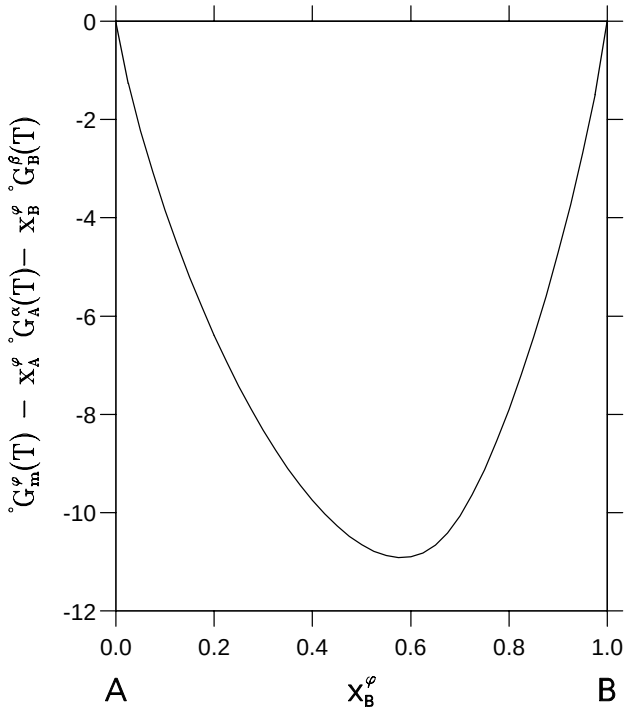
${}^\circ G^\varphi_{A:A} = {}^\circ G^\alpha_A$,

${}^\circ G^\varphi_{B:B} = {}^\circ G^\beta_B$,

${}^\circ G^\varphi_{A:B} = \frac{a}{a+b}\ {}^\circ G^\alpha_A + \frac{b}{a+b}\ {}^\circ G^\beta_B - 10$ kJ/mol,

${}^\circ G^\varphi_{B:A} = \frac{a}{a+b}\ {}^\circ G^\beta_B + \frac{b}{a+b}\ {}^\circ G^\alpha_A + 10$ kJ/mol.

Figure 1.10: Ensemble des répartions de site définies par le modèle $(A,B)_a\ (A,B)_b$.



$(A,B)_a\ (A,B)_b$

a=1, b=2

${}^\circ G^\varphi_{A:A} = {}^\circ G^\alpha_A \qquad {}^\circ G^\varphi_{B:B} = {}^\circ G^\beta_B$

${}^\circ G^\varphi_{A:B} = +\frac{a}{a+b}\ {}^\circ G^\alpha_A + \frac{b}{a+b}\ {}^\circ G^\beta_B$

-10 kJ/mol

${}^\circ G^\varphi_{B:A} = +\frac{a}{a+b}\ {}^\circ G^\beta_B + \frac{b}{a+b}\ {}^\circ G^\alpha_A$

$+10$ kJ/mol

T=1000K

Figure 1.11: Enthalpie libre molaire d'un composé décrit par le modèle $(A,B)_a(A,B)_b$ en fonction de sa composition globale.

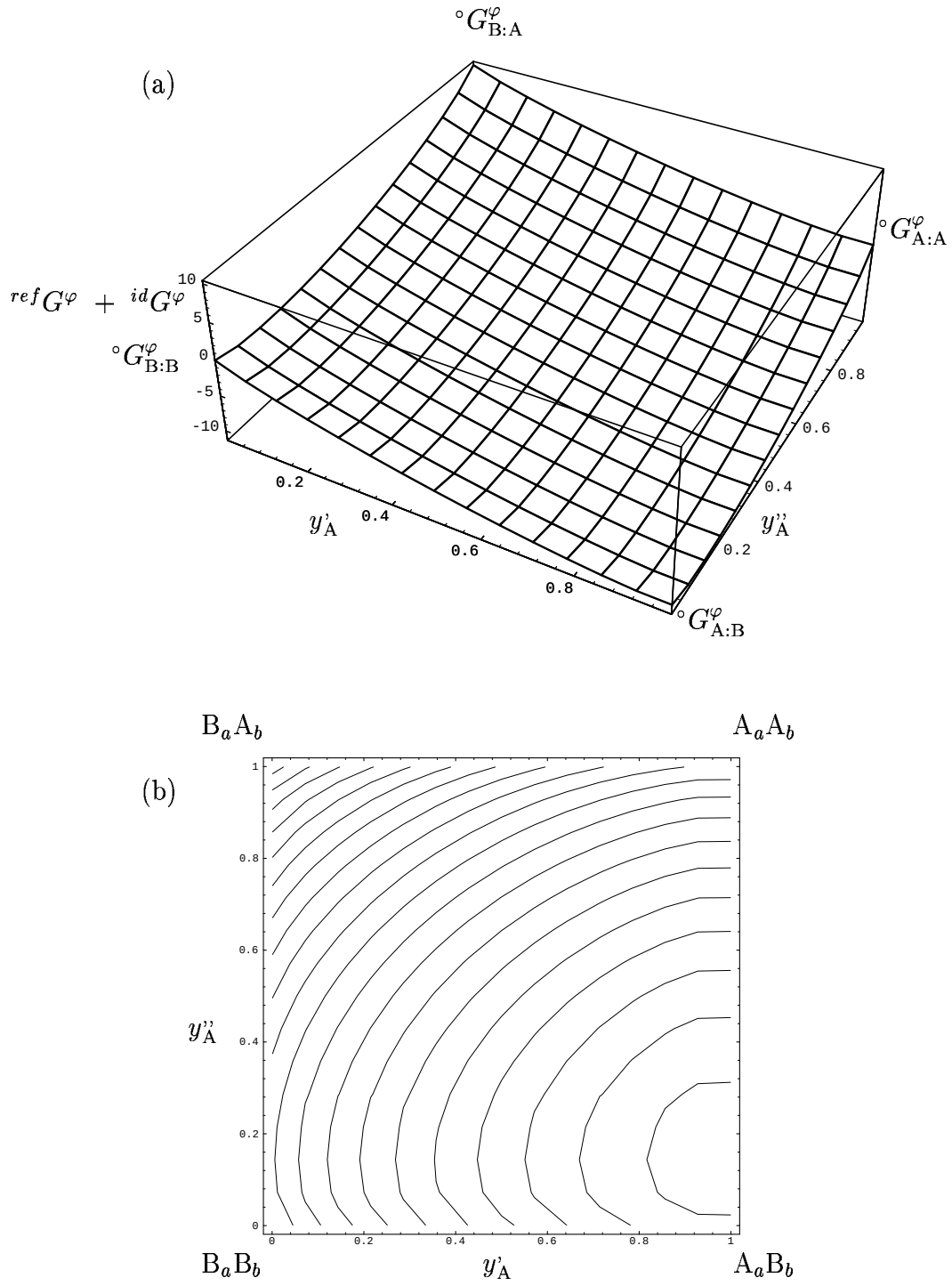


Figure 1.12: Enthalpie libre molaire $^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi}$, en kJ/mol, à 1000K, en fonction de la répartition sur les sous-réseaux pour $(A,B)_a(A,B)_b$ avec a=1, b=2
$^{\circ}G^{\varphi}_{A:A}$=0, $^{\circ}G^{\varphi}_{B:B}$=0, $^{\circ}G^{\varphi}_{A:B}$=-10, et $^{\circ}G^{\varphi}_{B:A}$=10kJ/mol
(a): représentation tridimensionnelle. (b): projection des contours iso-enthalpie libre.

La composition globale de la phase pourra décrire tout le système binaire A-B. Elle est liée à la répartition sur les sites par les relations suivantes:

$$x_A^{\varphi} = \frac{a\ y'_A + b\ y''_A}{a+b} \qquad x_B^{\varphi} = \frac{a\ y'_B + b\ y''_B}{a+b} \tag{1.58}$$

Une composition globale de la phase pourra donc être obtenue par une infinité de répartition de sites. Les fractions de sites occupées par l'élément A sont liées par la relation suivante:

$$y''_A = \frac{a+b}{b}\ x_A^{\varphi} - \frac{a}{b}\ y'_A \tag{1.59}$$

Ainsi, sur la figure 1.10, le lieu de composition constante x_A^{φ} est-il représenté par la droite de pente $-\frac{a}{b}$ passant par $y''_A = y'_A = x_A^{\varphi}$. Les droites correspondant aux compositions $x_A^{\varphi} = \frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$ sont représentées sur la figure 1.10 dans le cas a=1 et b=2.

La figure 1.12 représente la nappe d'enthalpie libre molaire en fonction de y'_A et y''_A pour des valeurs particulières de l'enthalpie libre molaire des composés stœchiométriques définis par le modèle lorsque les termes d'interactions sont nuls. Pour chaque composition, cette nappe présente un minimum. Le lieu de ces minima est reporté sur la figure 1.10 dans le plan des répartitions de site. Le minimum de l'enthalpie libre molaire obtenu pour chaque composition est représenté sur la figure 1.11 en fonction de la composition globale de cette phase. Comme l'indiquait déjà la figure 1.12.b, la figure 1.11 fait apparaître que, dans le cas représenté, le minimum de l'enthalpie libre molaire ne correspond pas à la composition exacte du composé A_aB_b. Toutefois la forme de la courbe obtenue est nettement différente de la courbe totalement symétrique que l'on obtient dans le cas d'une solution de substitution sans terme d'excès.

c. Comparaison avec le modèle de Wagner-Schottky

Le modèle de Wagner-Schottky [30Wag] a été utilisé pour décrire de nombreux composés binaires présentant différents types de défauts tels que la présence de lacunes, la présence d'atomes sur le site d'un autre atome, la présence d'atomes en position interstitielle. Nous pouvons citer les quelques références suivantes: [68Ett, 75Hen, 80Hen, 82Hen, 88Mur, 89Che, 89Kra, 92Kat].

Ce modèle se place dans l'hypothèse où les différents défauts de la structure sont en faible concentration et n'entrent donc pas en interaction entre eux. Ainsi, pour décrire l'entropie configurationnelle, Wagner [30Wag] considère que sur chacun des sites, les

différentes espèces présentes se répartissent de façon aléatoire. L'entropie configurationnelle résultant est donc identique à celle définie par le modèle en sous-réseaux.

D'autre part, l'enthalpie libre molaire (par site) de la structure est définie comme la somme de l'enthalpie libre molaire du composé idéal, ${}^\circ G_{A_aB_b}$, et des enthalpies libres molaires de formation des défauts ponctuels pondérées par le nombre de moles de défauts présents dans une mole de sites. Ainsi, si l'on considère un composé A_aB_b présentant comme défauts la présence de A$'$ sur le site de A et de B$'$ sur le site de B, l'enthalpie libre d'une mole de sites de ce composé est exprimée de la manière suivante par Wagner:

$$G_{ms} = {}^\circ G_{A_aB_b} + \frac{n_{A'}}{n}\,\Delta^\circ G_{A':B} + \frac{n_{B'}}{n}\,\Delta^\circ G_{A:B'} \tag{1.60}$$

où $n_{A'}$ est le nombre de A$'$ sur le site de A, $n_{B'}$ le nombre de B$'$ sur le site de B, n le nombre total de sites considérés, $\Delta^\circ G_{A':B}$ l'enthalpie libre nécessaire pour substituer une mole de A$'$ à une mole de A et $\Delta^\circ G_{A:B'}$ l'enthalpie libre nécessaire pour substituer une mole de B$'$ à une mole de B.

Un tel composé peut être décrit dans le modèle en sous-réseaux de la manière suivante: $(A,A')_a\ (B,B')_b$. Avec les notations introduites pour le modèle en sous-réseaux, les nombres de mole de défauts introduits par Wagner s'expriment simplement par: $n_{A'} = y'_{A'}\ \frac{a}{a+b}\ n \qquad \text{et} \qquad n_{B'} = y''_{B'}\ \frac{b}{a+b}\ n.$
En identifiant l'enthalpie libre molaire de référence définie par le modèle en sous-réseaux et celle définie par Wagner on aboutit aux relations suivantes:

$$\begin{aligned}
{}^\circ G_{A:B} &= {}^\circ G_{A_aB_b} \\
{}^\circ G_{A:B'} &= {}^\circ G_{A_aB_b} + \tfrac{b}{a+b}\,\Delta^\circ G_{A:B'} \\
{}^\circ G_{A':B} &= {}^\circ G_{A_aB_b} + \tfrac{a}{a+b}\,\Delta^\circ G_{A':B} \\
{}^\circ G_{A':B'} &= {}^\circ G_{A_aB_b} + \tfrac{b}{a+b}\,\Delta^\circ G_{A:B'} + \tfrac{a}{a+b}\,\Delta^\circ G_{A':B} \\
&= {}^\circ G_{A:B'} + {}^\circ G_{A':B} - {}^\circ G_{A:B}
\end{aligned} \tag{1.61}$$

Ainsi, les enthalpies libres de formation des défauts ponctuels introduits par Wagner et Schottky [30Wag] peuvent-elles être liées à l'enthalpie libre des composés stœchiométriques définis dans le modèle en sous-réseaux.

d. Modélisation des phases de structure B2

La structure cubique centrée B2 de type CsCl peut être considérée comme l'interpénétration de deux sous-réseaux cubiques simples. Elle peut également être décrite comme une

structure ordonnée de la structure cubique centrée A2. La figure 1.13 représente schématiquement les structures A2 et B2.

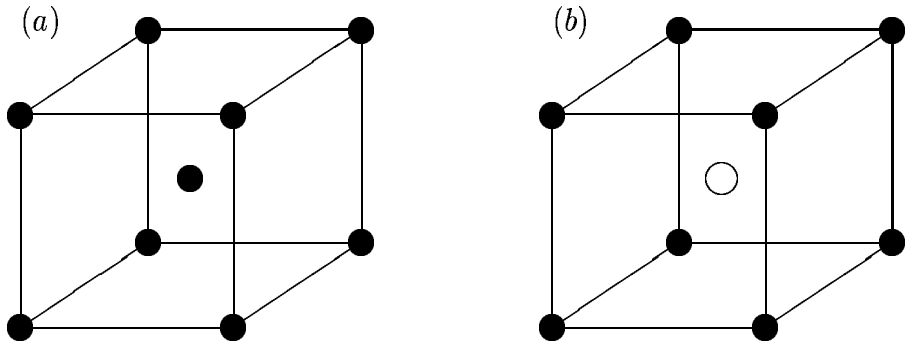


Figure 1.13: Représentation schématique des structures A2 et B2.
(a) Tous les sites sont équivalents. (b) Les sommets de la maille sont majoritairement occupés par les atomes A, le centre par les atomes B.

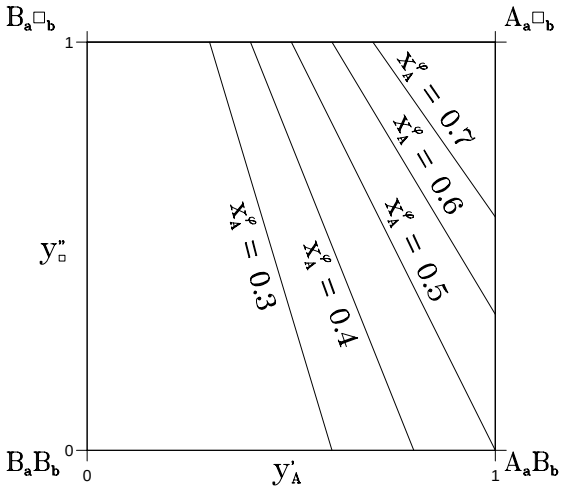
De nombreux composés intermétalliques de composition équiatomique présentent cette structure (AlNi, AlCo, AlCr, AlFe $\cdots$). Leur domaine de stabiblité est généralement étendu en compositon. Les déviations à la composition stœchiométrique d'un de ces composés AB sont possibles grâce à la formation de quatre types de défauts ponctuels:

. présence d'atomes B sur le site des atomes A (B en antistructure),
. présence d'atomes A sur le site des atomes B (A en antistructure),
. présence de lacunes sur le site des atomes A,
. présence de lacunes sur le site des atomes B.

La présence de défauts interstitiels est exclue par la faible différence de rayon atomique des éléments conduisant à la formation de ces phases.

Traditionnellement, on distingue deux types de phases de structure B2: les phases présentant comme défauts prédominants la présence d'atomes en antistructure sur les deux sous-réseaux, et les phases présentant des atomes en antistructure sur un sous-réseau et des lacunes sur l'autre. Ce dernier type de défaut est appelé défaut triple car il nécessite la présence de trois défauts à la stœchiométrie: un atome en antistructure et deux lacunes sur l'autre sous-réseau. La mesure de la densité ou des paramètres de maille de ces phases permet en général de différencier ces deux types. Toutefois, certaines phases peuvent présenter un comportement intermédiaire comme AuCd [89Kra].

Les défauts de ces phases ont été décrits dans de nombreux systèmes en s'appuyant sur le modèle de Wagner et Schottky [30Wag]. A l'exception de Henig *et al.* [75Hen] qui a étudié la phase (Ni,Cu) Al, ces modélisations portent uniquement sur des systèmes binaires. La plupart de ces études utilisent une description propre au type de défauts présent dans la phase étudiée. Toutefois, Krachler [89Kra] introduit un modèle permettant de décrire les deux types ainsi que des cas intermédiaires. Comme nous venons de le montrer dans le paragraphe précédent, le modèle en sous-réseau peut permettre d'obtenir une description équivalente à celle du modèle de Wagner-Schottky.



Les lieux de composition constante sont définies par des équations de droite du type:

$$y'_A + x_A^\varphi \, y''_\square - 2 \, x_A^\varphi = 0$$

Figure 1.14: Ensemble des répartitions de site décrit par le modèle $(A,B)_a \; (B,\square)_b$.

Les phases B2 que nous étudierons présentent des défauts ponctuels de type triple défaut. Nous les décrirons donc grâce au modèle en sous-réseaux selon le schéma suivant: (A,B) (B,□) . Les phases B2 présentant des défauts d'antistructure peuvent être modélisées par (A,B) (A,B) . Afin de pouvoir combiner les descriptions de systèmes présentant des types de défauts différents nous introduirons également une description symétrique équivalente à celle introduite par Krachler:

$$(A_{y'_A}, B_{y'_B}, \square_{y'_\square}) \; (A_{y''_A}, B_{y''_B}, \square_{y''_\square}). \tag{1.62}$$

La composition d'une phase ainsi décrite est liée aux fractions de sites par les relations suivantes:

$$x_A^{B2} = \frac{y'_A + y''_A}{(1 - y'_\square) + (1 - y''_\square)} \qquad \text{et} \qquad x_B^{B2} = \frac{y'_B + y''_B}{(1 - y'_\square) + (1 - y''_\square)} \tag{1.63}$$

Lorsque $y^{'}_{\square}$=0 et $y^{''}_{\square}$=0, on se place dans le cas de phase B2 présentant des défauts d'antistructure. Ce cas a été étudié au paragraphe 1.3.3.b page 26 dans le cas d'un rapport stœchiométrique quelconque. Lorsque $y^{'}_{\square}$=0 et $y^{''}_{A}$=0, une phase présentant des triples défauts est décrite. La figure 1.14 présente l'ensemble des répartitions de site décrit par ce modèle. Elle représente en particulier les lieux de composition constante x_A = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 et 0.7.

L'enthalpie libre molaire, G^{B2}_{ma}, d'une phase décrite par le modèle (1.62) est définie par l'équation suivante:

$$G^{B2}_{ma} = \frac{{}^{ref}G^{B2} + {}^{id}G^{B2} + {}^{ex}G^{B2}}{\frac{1}{2}(1-y^{'}_{\square}) + \frac{1}{2}(1-y^{''}_{\square})} \tag{1.64}$$

avec
$${}^{ref}G^{B2} = \sum_i \sum_j y^{'}_i \, y^{''}_j \, {}^{\circ}G^{B2}_{i:j} \tag{1.65}$$

$${}^{id}G^{B2} = \frac{1}{2}\sum_i y^{'}_i \, ln(y^{'}_i) + \frac{1}{2}\sum_i y^{''}_i \, ln(y^{''}_i) \tag{1.66}$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^{B2} = & \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y^{'}_i \, y^{'}_j \, y^{''}_k \, L^{B2}_{i,j:k} \\ & + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y^{''}_i \, y^{''}_j \, y^{'}_k \, L^{B2}_{k:i,j} \\ & + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k \sum_{l>k} y^{'}_i \, y^{'}_j \, y^{''}_k \, y^{''}_l \, L^{B2}_{i,j:k,l} \end{aligned} \tag{1.67}$$

1.4 Phases ordonnées cubiques à faces centrées

1.4.1 Transition ordre-désordre de la structure c.f.c.

La précipitation de la phase $L1_2$ est responsable du durcissement structural des superalliages. La structure de cette phase peut être décrite par une mise en ordre sur les différents sites de la structure cubique faces centrées. La figure 1.15 présente une maille élémentaire pour chacune de ces deux structures. Dans la structure A1 désordonnée, tous les sites sont équivalents. Dans la structure $L1_2$, la répartition des éléments sur les sites aux sommets de la maille est différente de celle au centre des faces.

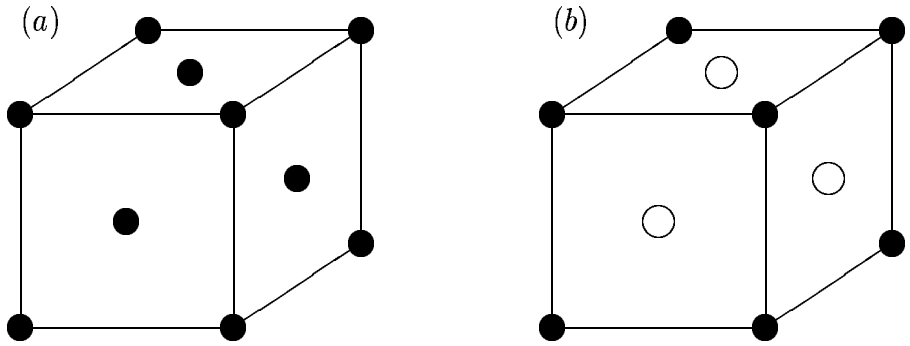


Figure 1.15: Représentation schématique des structures des phases A1 et $L1_2$. (a) Tous les sites sont équivalents. (b) Les sites aux sommets de la maille sont majoritairement occupés par les atomes d'aluminium, ceux au centre des faces par le nickel.

La modélisation des équilibres entre ces deux phases a fait l'objet de nombreuses études. Kaufman *et al.* [74Kau1, 74Kau2, 75Kau1, 75Kau2, 75Kau3] ont publié de nombreuses sections isothermes de systèmes ternaires intervenant dans l'élaboration des superalliages. Ces calculs ont été réalisés en supposant la phase $L1_2$ stœchiométrique.

La CVM (Cluster Variation Method), développée par Kikuchi [51Kik] a été utilisée par Wu *et al.* [89Wu], Sanchez [84San], Sigli [85Sig], Carlson [88Car], Colinet92Col et Sluiter [92Slu] pour évaluer l'occupation des sites dans les phases ordonnées du type $L1_2$. Cette méthode a également été utilisée pour calculer des diagrammes de phases ternaires. Citons entre autres les travaux de Kikuchi *et al.* relatifs au calcul du diagramme de phases du système Ag-Au-Cu [80Kik] et de Colinet Al-Co-Fe [85Col].

La phase $L1_2$ a récemment été modélisée par Jia [93Jia] comme deux solutions de part et d'autre de la stœchiométrie: $(A)_3\ (A, B, \cdots)$ et $(A, B, \cdots)_3\ (B)$, la phase désordonnée étant traitée comme une phase différente.

Ansara *et al.* [88Ans] ont traité la phase $L1_2$ dans le cas du système binaire Al-Ni par le modèle en sous-réseaux où les deux éléments peuvent se trouver sur deux sous-réseaux: $(Al, Ni)_3\ (Al, Ni)$ Des contraintes liant les paramètres utilisés pour décrire cette phase permettent que celle-ci se désordonne dans des conditions de température et de composition particulières; une seule expression de l'enthalpie libre est donc employée pour les deux phases. Cerba [89Cer] a également employé ce modèle dans le cas des systèmes ternaires Al-Ni-Ti et Al-Ni-Ta. Ce modèle sera employé au cours de cette étude dans le cas de systèmes complexes: $(A, B, \cdots)_3\ (A, B, \cdots)$

Toutefois, la structure c.f.c. peut également s'ordonner en $L1_0$. On obtient alors des plans alternés où la répartition des éléments est différente. La figure 1.16 présente la maille élémentaire correspondant à cette structure.

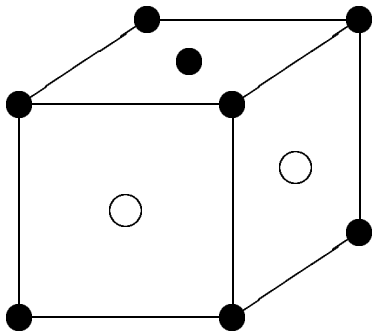


Figure 1.16: Représentation schématique de la structure $L1_0$.

On peut également décrire cette phase avec le modèle à deux sous-réseaux mais avec un rapport entre le nombre de sites attribué à chaque sous-réseau égal à 1.

$$(A, B, \cdots)\ (A, B, \cdots) \qquad \text{ou} \qquad (A, B, \cdots)_2\ (A, B, \cdots)_2$$

Certains systèmes font apparaître les trois phases A1, $L1_2$ et $L1_0$ (Au-Cu par exemple). Il est donc intéressant de décrire ces trois phases avec un même ensemble de paramètres thermodynamiques. Ceci peut être réalisé en utilisant un modèle à quatre sous-réseaux auxquels on affecte un même nombre de sites.

$$(A, B, \cdots)\ (A, B, \cdots)\ (A, B, \cdots)\ (A, B, \cdots)$$

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord la description d'une phase ordonnée $L1_2$ avec deux sous-réseaux. Nous dériverons alors les contraintes nécessaires à l'existence d'un extremum de l'enthalpie libre molaire lorsque la phase considérée est désordonnée dans le cas d'un système binaire puis dans celui d'un système ternaire. Nous introduirons ensuite le modèle à quatre sous-réseaux ainsi que les relations permettant d'obtenir une description identique des phases A1 et $L1_2$ pour les deux modèles.

1.4.2 Description de la phase $L1_2$ par deux sous-réseaux

a. Expression de l'enthalpie libre

Nous nous plaçons dans le cas où une structure ordonnée notée *ord* de la phase désordonnée *des* est décrite par $(A,B,\cdots)_a\ (A,B,\cdots)_b$ où n éléments identiques occupent les deux sous-réseaux. Nous avons déjà exprimé l'enthalpie libre d'une phase ainsi décrite par le modèle en sous-réseaux lors de l'étude de la modélisation des composés intermétalliques non-stœchiométriques section 1.3.3. Rappelons simplement:

$$G_m^{ord} = {}^{ref}G^{ord} + {}^{id}G^{ord} + {}^{ex}G^{ord} \tag{1.68}$$

avec
$${}^{ref}G^{ord} = \sum_i \sum_j y_i^{'}\ y_j^{''}\ {}^{\circ}G_{i:j}^{ord} \tag{1.69}$$

$${}^{id}G^{ord} = R\ T\ \left(\frac{a}{a+b} \sum_i y_i^{'}\ ln(y_i^{'}) + \frac{b}{a+b} \sum_i y_i^{''}\ ln(y_i^{''}) \right) \tag{1.70}$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^{ord} = & \sum_i \sum_{j>i} y_i^{'}\ y_j^{'} \sum_k y_k^{''}\ L_{i,j:k}^{ord} \\ & + \sum_i \sum_{j>i} y_i^{''}\ y_j^{''} \sum_k y_k^{'}\ L_{k:i,j}^{ord} \\ & + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k \sum_{l>k} y_i^{'}\ y_j^{'}\ y_k^{''}\ y_l^{''}\ L_{i,j:k,l}^{ord} \end{aligned} \tag{1.71}$$

Nous considérons en général que les termes d'interaction, qui peuvent dépendre de la température, varient comme suit avec la répartition des éléments sur le sous-réseau considéré:

$$L_{i,j:k}^{ord} = {}^0L_{i,j:k}^{ord} + (y_A^{'} - y_B^{'})\ {}^1L_{i,j:k}^{ord} \tag{1.72}$$

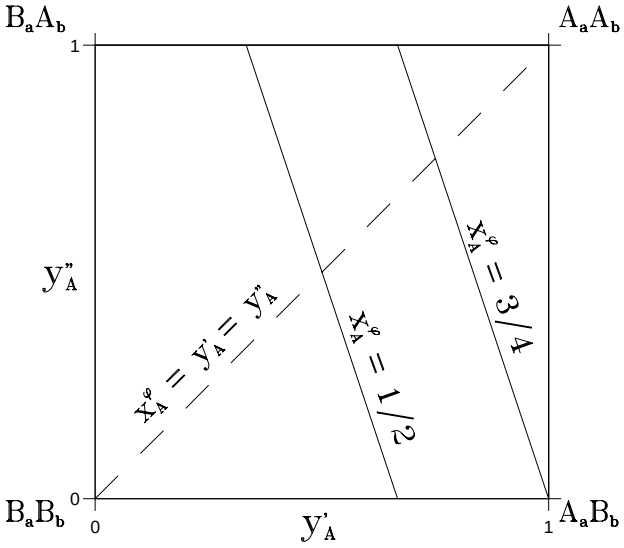
$$L_{k:i,j}^{ord} = {}^0L_{k:i,j}^{ord} + (y_A^{''} - y_B^{''})\ {}^1L_{k:i,j}^{ord} \tag{1.73}$$

Pour que la fonction G_m^{ord} décrive les deux phases *ord* et *des*, elle devra présenter un minimum lorsque la phase *ord* correspond à la phase *des* c'est-à-dire lorsque $y_i^{'} = y_i^{''}$ pour certaines compositions.

b. Système binaire

Considérons tout d'abord la phase binaire modélisée $(A,B)_a\ (A,B)_b$.

La figure 1.17 reprend la figure 1.10 dans le cas particulier de la phase ordonnée $L1_2$. Les droites de pente $-a/b$ représente toujours les lieux de composition constante. La diagonale en pointillés représente le lieu où $y_I' = y_I''$ c'est à dire le lieu où la phase est désordonnée.



La droite en pointillés représente l'état désordonné de la structure.

Les droites de pente –3 représentent les lieux de composition constante $x_A^\varphi = \frac{1}{2}$ et $x_A^\varphi = \frac{3}{4}$ pour a=3 et b=1.

Figure 1.17: Ensemble des répartitions de site décrit par le modèle $(A,B)_a\ (A,B)_b$

Ainsi, les paramètres décrivant la phase $L1_2$ devront faire apparaître un minimum dans le coin A_3B mais également sur la diagonale pour certaines compositions. Afin d'imposer ce second minimum, Ansara *et al.* [88Ans] introduisent des contraintes sur les paramètres imposant que la dérivée de l'enthalpie libre de la phase en fonction de l'occupation des sous-réseaux soit nulle lorsque la phase est désordonnée quelle que soit la composition. Cette démarche est reprise par l'annexe A.1.1 à l'aide du logiciel Mathematica. L'utilisation d'un tel logiciel pour la résolution d'un cas aussi simple peut paraître inutile. Elle nous permet toutefois d'introduire un outil qui se révèle fort utile pour l'étude de systèmes plus complexes. Les contraintes obtenues pour la phase $L1_2$ sont les suivantes:

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{L12}_{A:B} &= u_1 & \qquad {}^{1}L^{L12}_{A,B:A} &= 3\,u_4 \\
{}^{\circ}G^{L12}_{B:A} &= u_2 & {}^{1}L^{L12}_{A,B:B} &= 3\,u_5 \\
{}^{0}L^{L12}_{A,B:A} &= 3\,u_1 + u_2/2 + 3\,u_3 & {}^{1}L^{L12}_{A:A,B} &= u_4 \\
{}^{0}L^{L12}_{A,B:B} &= u_1/2 + 3\,u_2 + 3\,u_3 & {}^{1}L^{L12}_{B:A,B} &= u_5 \\
{}^{0}L^{L12}_{A:A,B} &= u_2/2 + u_3 & L^{L12}_{A,B:A,B} &= 4\,u_4 - 4\,u_5 \\
{}^{0}L^{L12}_{B:A,B} &= u_1/2 + u_3
\end{aligned}
\tag{1.74}
$$

Ces contraintes sont uniquement liées à la struture $L1_2$ par sa stœchiométrie. Elles pourraient donc également être utilisées pour une structure ordonnée de symétrie différente mais de même stœchiométrie. De plus le fichier apparaissant dans l'annexe A.1.1 pour le cas d'un système binaire peut être utilisé pour obtenir les contraintes à imposer à une stœchiométrie différente; seuls a et b doivent être modifiés

Si les paramètres d'interaction sont indépendants de l'occupation de l'autre sous-réseau c'est-à-dire:

$$
\begin{aligned}
{}^{n}L^{L12}_{A,B:A} &= {}^{n}L^{L12}_{A,B:B} = {}^{n}L^{L12}_{A,B:*} \\
{}^{n}L^{L12}_{A:A,B} &= {}^{n}L^{L12}_{B:A,B} = {}^{n}L^{L12}_{*:A,B}
\end{aligned}
\tag{1.75}
$$

les contraintes imposées aux paramètres de la phase $L1_2$ se simplifient alors de la manière suivante:

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{L12}_{A:B} &= u_1 & \qquad {}^{1}L^{L12}_{A,B:*} &= 3\,u_4 \\
{}^{\circ}G^{L12}_{B:A} &= u_1 & {}^{1}L^{L12}_{*:A,B} &= u_4 \\
{}^{0}L^{L12}_{A,B:*} &= 2\,u_1 + 3\,u_3 & L^{L12}_{A,B:A,B} &= 0 \\
{}^{0}L^{L12}_{*:A,B} &= u_3
\end{aligned}
\tag{1.76}
$$

Les figures 1.18 et 1.19 représentent les différentes composantes de l'enthalpie libre molaire ainsi que l'enthalpie libre molaire totale pour une phase décrite avec ces contraintes avec u_1=−40kJ/mol d'atome, u_3=0, u_4=0. La figure 1.18 reprend donc les figures 1.7 et 1.8 (p. 23 et 24) avec des valeurs particulières différentes des paramètres thermodynamiques et dans le cas particulier où les deux sous-réseaux sont occupés par les mêmes atomes.

La surface représentant l'enthalpie libre totale de la phase est représentée par la figure 1.19 (b). Elle ne semble pas présenter l'extremum de la structure désordonnée introduit par les contraintes (1.76). Toutefois, les figures 1.20 et 1.21 le mettent en évidence. Ces figures représentent des coupes de l'enthalpie libre totale de la phase à composition constante. L'échelle permettant de faire apparaître cet extremum est beaucoup plus réduite que celle sur laquelle se produisent les fluctuations d'enthalpie libre sur l'ensemble du domaine des répartitions; c'est pourquoi il n'apparaissait pas clairement sur la figure 1.19 (b).

Les coupes à $x_A^{\varphi ord}$=0.01 et 0.05 de la figure 1.20 présentent un minimum pour $y'_A = x_A^{\varphi ord}$ alors que les coupes à $x_A^{\varphi ord}$=0.10 et 0.20 de la figure 1.21 présentent un maximum pour un état désordonné. Sur les figures 1.20 et 1.21, l'augmentation de la composition globale en A s'accompagne de la transformation progressive du minimum de la phase désordonnée en un maximum; dans le même temps, le minimum de la phase ordonnée pour les faibles valeurs de y'_A s'accentue.

c. Système ternaire

Considérons maintenant dans le cas d'une phase décrite par: $(A,B,C)_a$ $(A,B,C)_b$ en respectant un ordre alphabétique croissant A, B, C, a et b étant respectivement égaux à $\frac{3}{4}$ et $\frac{1}{4}$.

Les paramètres d'interactions ne faisant intervenir que deux éléments seront qualifiés de binaire. Dans chaque système binaire constitutif du système ternaire considéré, ils sont liés par les contraintes définies dans la section précédente. Les paramètres d'interaction introduits pour décrire le système ternaire seront qualifiés de ternaires. Ils sont au nombre de 18 si on considère une variation de type "sous-régulière" des paramètres d'interaction sur un seul sous-réseau.

Dans le cas d'un système ternaire, il devient impossible de représenter simplement l'ensemble des répartitions possibles ou la surface d'enthalpie libre molaire qui devient une hyper-surface. Toutefois, il faut toujours que cette dernière présente un extremum pour la phase désordonnée c'est-à-dire $y'_i = y''_i$ pour i=A,B,C à composition constante quelle que soit la composition. Cette démarche, identique à celle suivie pour le système binaire, est décrite dans l'annexe A.1.2.

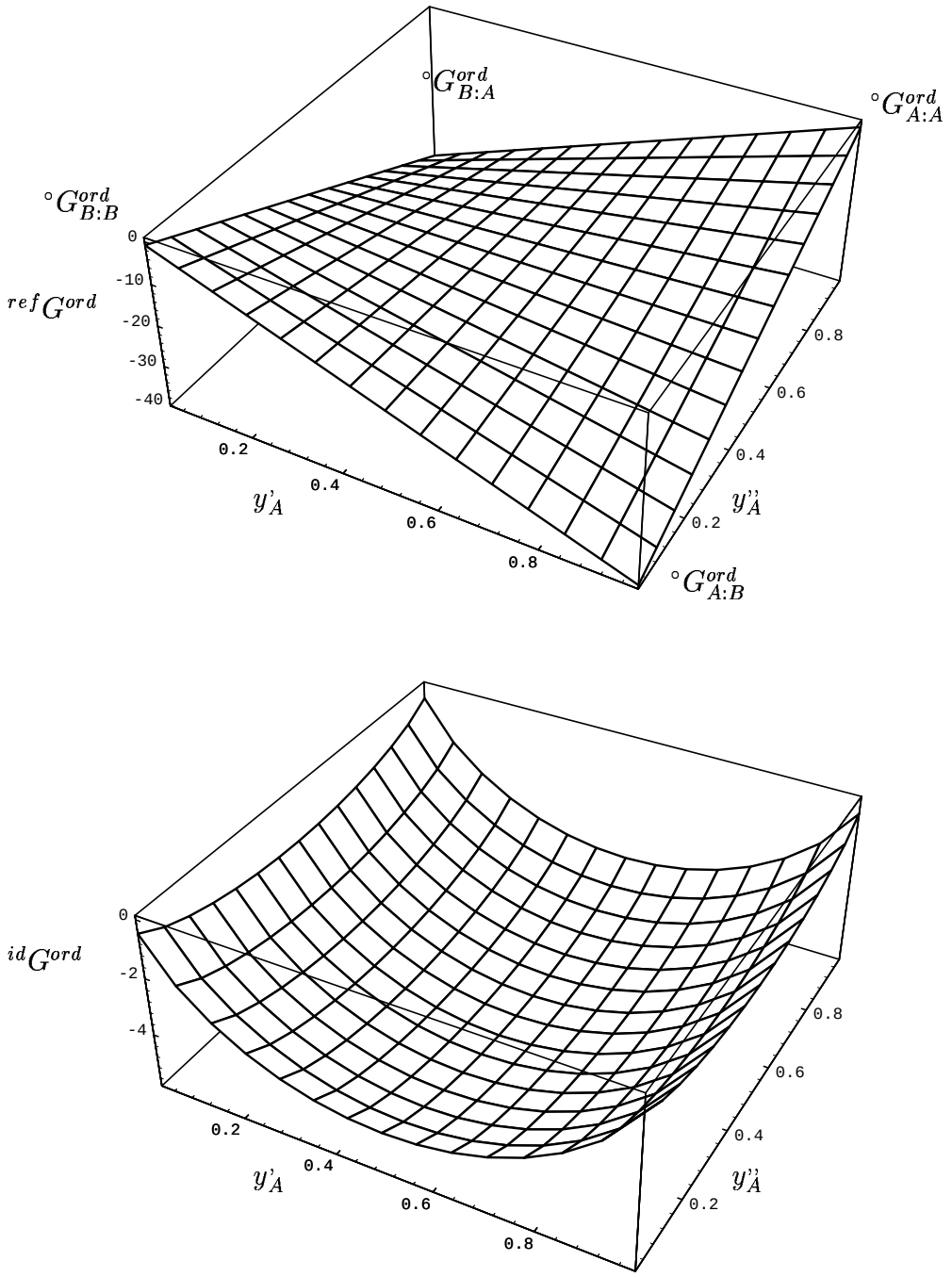


Figure 1.18: $^{ref}G^{ord}$ et $^{id}G^{ord}$, en kJ/mol d'atomes, à 1000K, d'une phase ordonnée décrite par $(A,B)_3(A,B)_1$ dont les paramètres sont liés par les contraintes (1.76) avec u_1=−40kJ/mol d'atome, u_3=0, u_4=0.

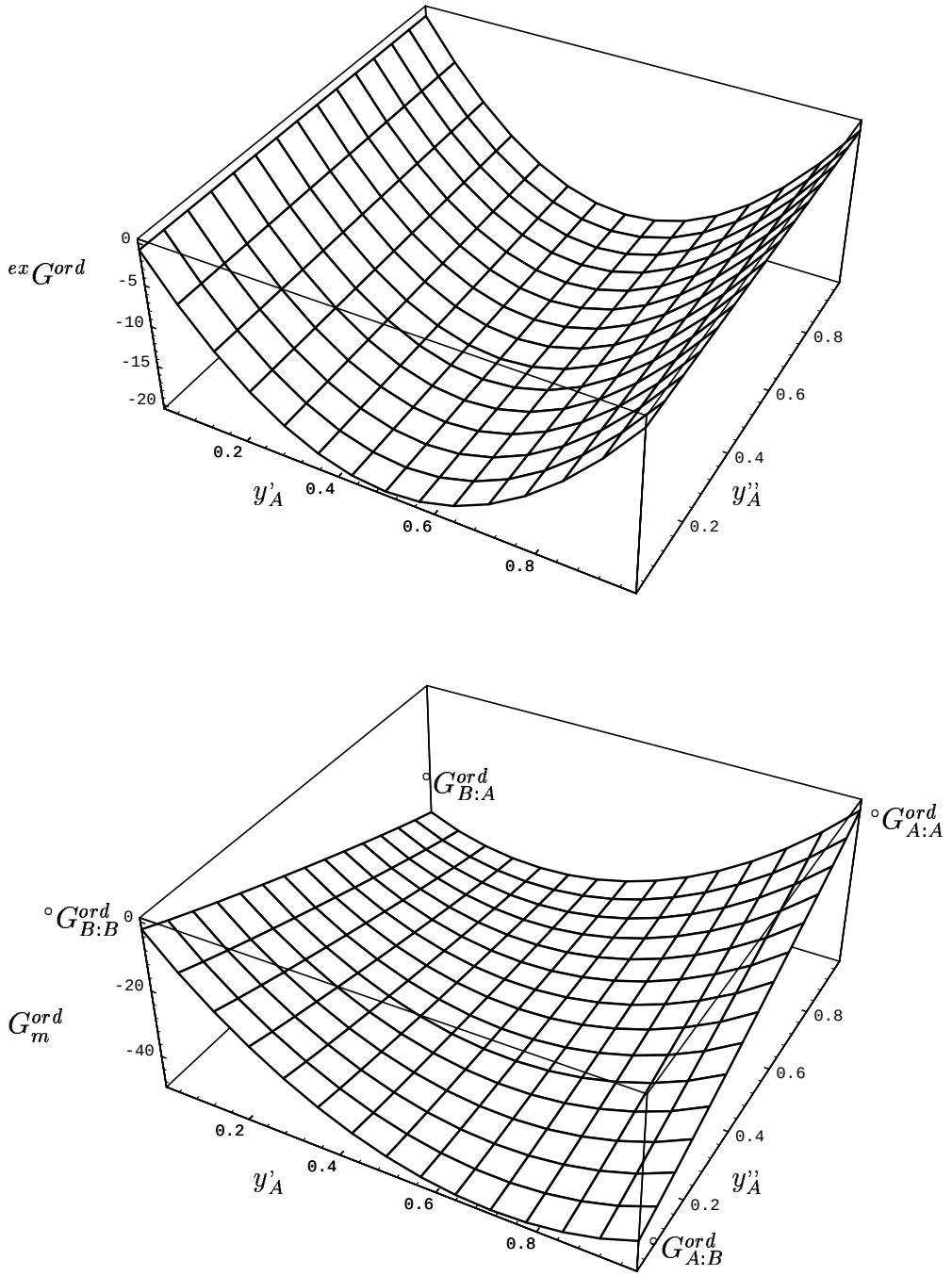
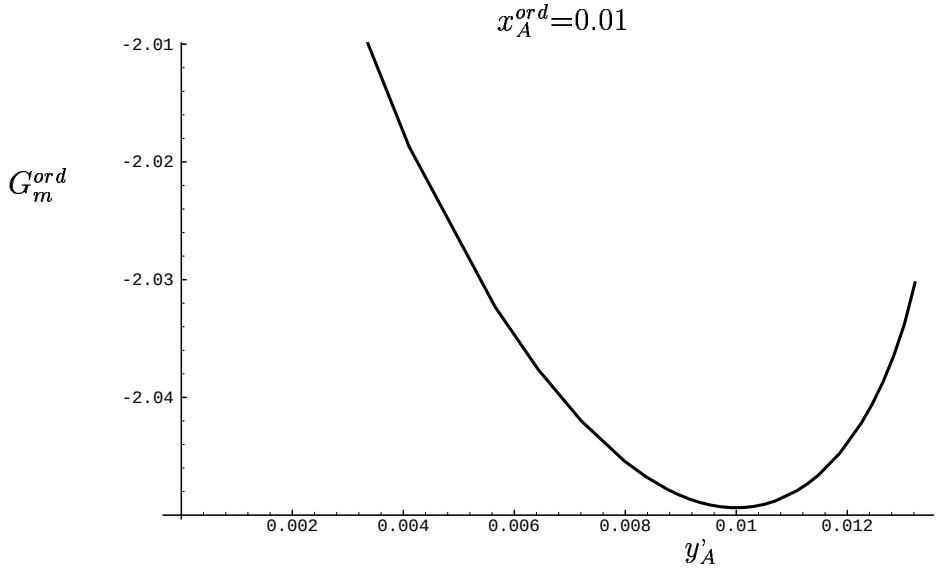


Figure 1.19: $^{ex}G^{ord}$ et G^{ord}_m, en kJ/mol d'atomes, à 1000K, d'une phase ordonnée décrite par $(A,B)_3$ $(A,B)_1$ dont les paramètres sont liés par les contraintes (1.76) avec u_1=−40kJ/mol d'atome, u_3=0, u_4=0.

(a)



(b)

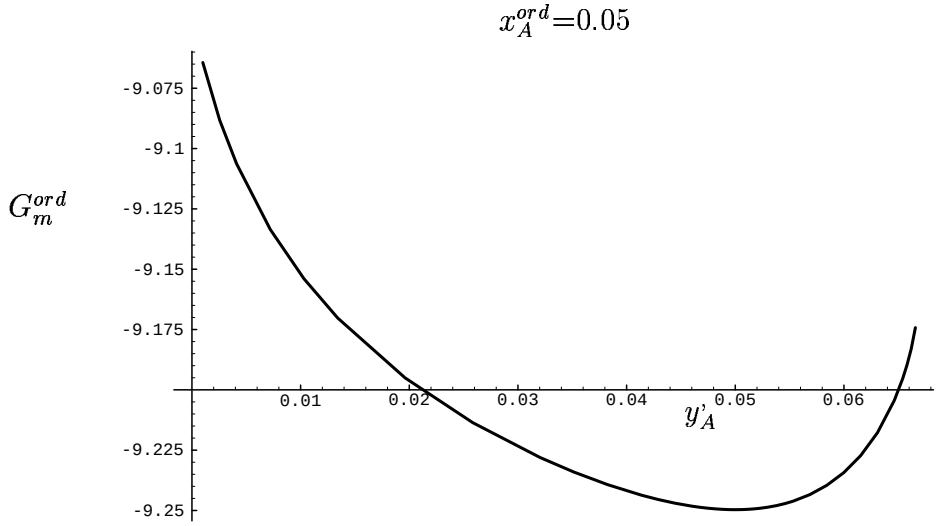


Figure 1.20: G_m^{ord}, à composition constante, en fonction de la répartition sur les sites, d'une phase ordonnée décrite par $(A,B)_3$ $(A,B)_1$ dont les paramètres sont liés par les contraintes (1.76) avec u_1=−40kJ/mol d'atome, u_3=0, u_4=0 à 1000K

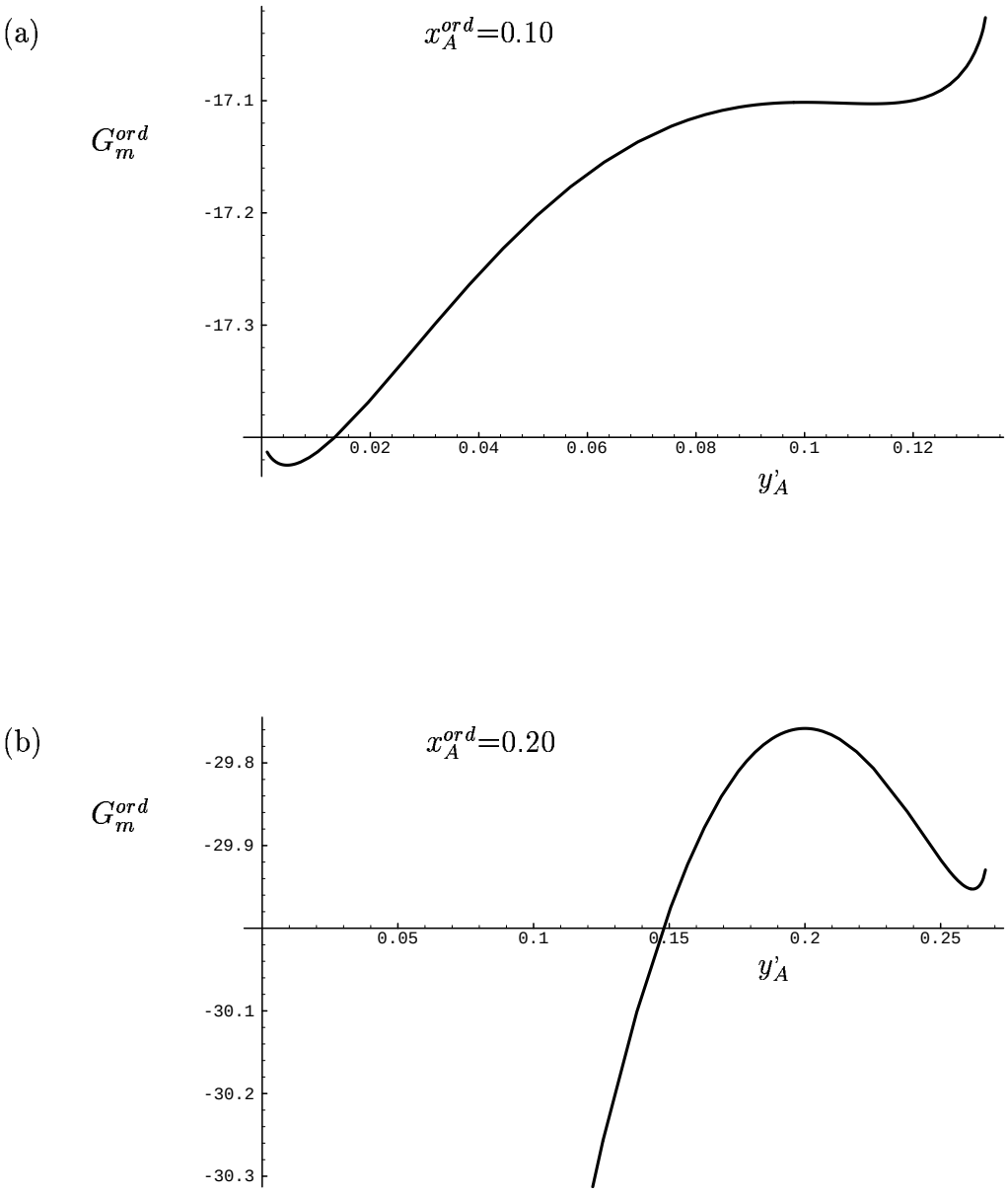


Figure 1.21: G_m^{ord}, à composition constante, en fonction de la répartition sur les sites, d'une phase ordonnée décrite par $(A,B)_3$ $(A,B)_1$ dont les paramètres sont liés par les contraintes (1.76) avec u_1=−40kJ/mol d'atome, u_3=0, u_4=0 à 1000K

Cette annexe présente également les résultats obtenus pour différentes hypothèses. Dans le cas général, les contraintes sont particulièrement compliquées. Cependant, dans le cas particulier où les interactions simultanées sur les deux sous-réseaux sont nulles, un jeu de paramètres d'interaction totalement indépendant de l'occupation sur l'autre sous-réseau permet d'obtenir l'extremum recherché. Pour chacun des trois couples $ij = AB$, AC, et BC, les contraintes à prendre en compte sont alors simplement:

$$\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{L12}_{i:j} = {}^{\circ}G^{L12}_{j:i} = u_{1\,ij} \\
&{}^{0}L^{L12}_{i,j:A} = {}^{0}L^{L12}_{i,j:B} = {}^{0}L^{L12}_{i:C} = 2\,u_{1\,ij} + 3\,u_{3\,ij} \\
&{}^{0}L^{L12}_{A:i,j} = {}^{0}L^{L12}_{B:i,j} = {}^{0}L^{L12}_{C:i,j} = u_{3\,ij} \\
&{}^{1}L^{L12}_{i,j:A} = {}^{1}L^{L12}_{i,j:B} = {}^{1}L^{L12}_{i,j:C} = 3\,u_{4\,ij} \\
&{}^{1}L^{L12}_{A:i,j} = {}^{1}L^{L12}_{B:i,j} = {}^{1}L^{L12}_{C:i,j} = u_{4\,ij}
\end{aligned} \tag{1.77}$$

1.4.3 Description de la phase $L1_2$ par quatre sous-réseaux

Cette partie reprend les présentations de B. Sundman [92Sun, 94Sun]. Ce dernier a utilisé ce modèle pour décrire le système Au-Cu [92Sun]. Nous nous intéresserons particulièrement aux contraintes induites par ce modèle lorsque l'on identifie l'enthalpie libre qu'il définit avec celle du modèle à deux sous-réseaux dans le cas de la structure $L1_2$.

a. Présentation du modèle

Les phases ordonnées et désordonnées sont maintenant décrites de la manière suivante:

$$\text{(A,B,}\cdots\text{) (A,B,}\cdots\text{) (A,B,}\cdots\text{) (A,B,}\cdots\text{) .}$$

L'expression de l'enthalpie libre molaire fait intervenir de nombreux paramètres. Toutefois, afin de pouvoir décrire la phase désordonnée à l'aide de ce modèle, chacun des quatres sous-réseaux est considéré identique. Il en résulte que les enthalpies de formation des composés de stœchiométrie identique doivent être égales. Ainsi:

$${}^{\circ}G^{ord}_{A:B:C:D} = {}^{\circ}G^{ord}_{A:B:D:C} = {}^{\circ}G^{ord}_{A:C:B:D} = {}^{\circ}G^{ord}_{A:C:D:B} = \cdots \tag{1.78}$$

c'est-à-dire 24 paramètres identiques si $A \neq B \neq C \neq D$. De même, le paramètre d'interactions de deux éléments pour une stœchiométrie donnée sur les autres sous-réseaux est indépendant des sous-réseaux sur lesquels sont répartis les éléments seuls et

du sous-réseau sur lequel l'interaction est considérée. On peut donc écrire schématiquement:

$$
\begin{aligned}
{}^{n}L^{ord}_{A,B:i:j:k} &= {}^{n}L^{ord}_{A,B:i:k:j} = \cdots \\
&= {}^{n}L^{ord}_{i:A,B:j:k} = \cdots
\end{aligned}
\tag{1.79}
$$

c'est-à-dire de nouveau 24 paramètres identiques si $i \neq j \neq k$. Le même type d'identification doit également être fait pour les termes d'interaction simultanée, c'est-à-dire:

$$
\begin{aligned}
{}^{n}L^{ord}_{A,B:C,D:i:j} &= {}^{n}L^{ord}_{A,B:C,D:j:i} \\
&= {}^{n}L^{ord}_{C,D:A,B:i:j} = \cdots
\end{aligned}
\tag{1.80}
$$

Il s'en suit l'expression suivante de l'enthalpie libre:

$$
G^{ord} = {}^{ref}G^{ord} + {}^{id}G^{ord} + {}^{ex}G^{ord} \tag{1.81}
$$

avec

$$
{}^{ref}G^{ord} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l y_i^{(1)}\, y_j^{(2)}\, y_k^{(3)}\, y_l^{(4)}\, {}^{\circ}G^{ord}_{i:j:k:l} \tag{1.82}
$$

$$
{}^{id}G^{ord} = \frac{1}{4}\, R\, T \sum_{s=1}^{4} \sum_i y_i^{(s)}\, ln(y_i^{(s)}) \tag{1.83}
$$

$$
\begin{aligned}
{}^{ex}G^{ord} = {} & \sum_{s=1}^{4} \sum_i \sum_{j>i} \sum_k \sum_l \sum_m y_i^{(s)}\, y_j^{(s)}\, y_k^{(r)}\, y_l^{(t)}\, y_m^{(u)}\, L^{ord}_{i,j:k:l:m} \\
& + \sum_{s=1}^{3} \sum_{r=s+1}^{4} \sum_i \sum_{j>i} \sum_k \sum_{l>k} \sum_m \sum_n y_i^{(s)}\, y_j^{(s)}\, y_k^{(r)}\, y_l^{(r)}\, y_m^{(t)}\, y_n^{(u)}\, L^{ord}_{i,j:k,l:m:n}
\end{aligned}
\tag{1.84}
$$

b. Système binaire

Dans le cas d'une phase binaire décrite par (A,B) (A,B) (A,B) (A,B), les relations du type (1.78), (1.79) et (1.80) réduisent le nombre de paramètres à douze:

${}^{\circ}G^{ord}_{A:A:A:A}$ noté ${}^{\circ}G^{ord}_{A4}$,
${}^{\circ}G^{ord}_{A:A:A:B}$ ${}^{\circ}G^{ord}_{A3B}$,
${}^{\circ}G^{ord}_{A:A:B:B}$ ${}^{\circ}G^{ord}_{A2B2}$,
${}^{\circ}G^{ord}_{A:B:B:B}$ ${}^{\circ}G^{ord}_{AB3}$,
${}^{\circ}G^{ord}_{B:B:B:B}$ ${}^{\circ}G^{ord}_{B4}$,
$L^{ord}_{A,B:A:A:A}$, $L^{ord}_{A,B:A:A:B}$, $L^{ord}_{A,B:A:B:B}$, $L^{ord}_{A,B:B:B:B}$,
$L^{ord}_{A,B:A,B:A:A}$, $L^{ord}_{A,B:A,B:A:B}$, $L^{ord}_{A,B:A,B:B:B}$.

Nous cherchons ici à exprimer les contraintes à imposer aux paramètres du modèle à deux sous-réseaux pour pouvoir les transposer dans le modèle à quatre sous-réseaux. Si on utilise uniquement les paramètres définis jusque là pour le modèle à deux sous-réseaux, cette transposition n'est possible que si, pour le modèle à quatre sous-réseaux, les paramètres d'interaction simultanée sont nuls et les paramètres d'interaction sur un sous-réseau ne dépendent pas de l'occupation des autres sous-réseaux:

$$L^{ord}_{A,B:A,B:A:A} = 0, \qquad L^{ord}_{A,B:A,B:A:B} = 0, \qquad L^{ord}_{A,B:A,B:B:B} = 0, \tag{1.85}$$

$$L^{ord}_{A,B:A:A:A} = L^{ord}_{A,B:A:A:B} = L^{ord}_{A,B:A:B:B} = L^{ord}_{A,B:B:B:B} \text{ noté } L^{ord}_{A,B}. \tag{1.86}$$

Le modèle à quatre sous-réseaux décrit la phase $L1_2$ lorsque trois sous-réseaux ont la même occupation. Pour accéder aux contraintes recherchées il suffit donc d'identifier l'occupation de trois sous-réseaux du modèle à quatre sous-réseaux avec celle du premier sous-réseau du modèle à deux sous-réseaux. Cette démarche est reprise par l'annexe A.2.1. Les contraintes obtenues sont alors:

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{L12}_{A:B} &= {}^{\circ}G^{L12}_{A3B} \\
{}^{\circ}G^{L12}_{B:A} &= {}^{\circ}G^{L12}_{AB3} \\
{}^{0}L^{L12}_{A,B:A} &= -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB3} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A2B2} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A3B} + 3\ {}^{0}L^{L12}_{A,B} \\
{}^{0}L^{L12}_{A,B:B} &= +1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB3} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A2B2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A3B} + 3\ {}^{0}L^{L12}_{A,B} \\
{}^{1}L^{L12}_{A,B:A} &= +0.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB3} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A2B2} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A3B} + 3\ {}^{1}L^{L12}_{A,B} \\
{}^{1}L^{L12}_{A,B:B} &= -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB3} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A2B2} - 0.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A3B} + 3\ {}^{1}L^{L12}_{A,B} \\
{}^{0}L^{L12}_{A:A,B} &= {}^{0}L^{L12}_{A,B} \qquad {}^{0}L^{L12}_{B:A,B} = {}^{0}L^{L12}_{A,B} \\
{}^{1}L^{L12}_{A:A,B} &= {}^{1}L^{L12}_{A,B} \qquad {}^{1}L^{L12}_{B:A,B} = {}^{1}L^{L12}_{A,B}
\end{aligned} \tag{1.87}$$

Elles sont équivalentes à celles obtenues par B. Sundman [94Sun]. En effet, si l'on exprime l'enthalpie libre des composés comme il suit:

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{L12}_{A3B} &= 3\ u_{AB} + 3\ \alpha_{AB} \\
{}^{\circ}G^{L12}_{A2B2} &= 4\ u_{AB} \\
{}^{\circ}G^{L12}_{AB3} &= 3\ u_{AB} + 3\ \beta_{AB}
\end{aligned} \tag{1.88}$$

elles deviennent:

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{L12}_{A:B} &= 3\ u_{AB} + 3\ \alpha_{AB} \\
{}^{\circ}G^{L12}_{B:A} &= 3\ u_{AB} + 3\ \beta_{AB}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
{}^0L^{L12}_{A,B:A} &= 6\ u_{AB} + 4.5\ \alpha_{AB} - 4.5\ \beta_{AB} + 3\ {}^0L^{L12}_{A,B} \\
{}^0L^{L12}_{A,B:B} &= 6\ u_{AB} - 4.5\ \alpha_{AB} + 4.5\ \beta_{AB} + 3\ {}^0L^{L12}_{A,B} \\
{}^1L^{L12}_{A,B:A} &= 4.5\ \alpha_{AB} + 1.5\ \beta_{AB} + 3\ {}^1L^{L12}_{A,B} \\
{}^1L^{L12}_{A,B:B} &= -1.5\ \alpha_{AB} - 4.5\ \beta_{AB} + 3\ {}^1L^{L12}_{A,B} \\
{}^0L^{L12}_{A:A,B} &= {}^0L^{L12}_{A,B} \qquad\qquad {}^0L^{L12}_{B:A,B} = {}^0L^{L12}_{A,B} \\
{}^1L^{L12}_{A:A,B} &= {}^1L^{L12}_{A,B} \qquad\qquad {}^1L^{L12}_{B:A,B} = {}^1L^{L12}_{A,B}
\end{aligned}
\tag{1.89}
$$

Ces contraintes ne sont pas strictement équivalentes à celles obtenues dans la section précédente (1.75). Ces deux ensembles de contraintes deviennent identiques lorsque α_{AB} et β_{AB} sont nuls; u_1 et u_2 deviennent alors identiques et on retrouve les contraintes (1.76). La description thermodynamique d'une phase de structure $L1_2$ avec le modèle à deux sous-réseaux en utilisant les contraintes (1.75) ne peut pas être transposée dans le modèle à quatre sous-réseaux si les enthalpies de formation des deux composés stœchiométriques sont différentes. Ceci est lié aux hypothèses supplémentaires que nous avons introduites dans l'annexe A.1.1 pour obtenir la même expression des contraintes que [88Ans], en particulier ${}^1L^{L12}_{A,B:I} = 3\ {}^1L^{L12}_{I:A,B}$. Par contre, les contraintes ci-dessus (1.89) permettent d'obtenir un extremum de l'enthalpie libre totale pour le désordre dans le modèle à deux sous-réseaux quelles que soient les valeurs de u_{AB}, α_{AB}, β_{AB} et $L^{L1_2}_{AB}$. Ainsi, pour décrire une phase $L1_2$ avec u_1 et u_2 différents, il est judicieux de remplacer les contraintes (1.75) par celles ci-dessus (1.89).

Nous pouvons de nouveau faire la remarque que les contraintes ainsi obtenues ne sont pas strictement liées à la structure mais uniquement à la stœchiométrie de la phase décrite. Ainsi, ces relations peuvent également être utilisées pour la phase DO_3 de symétrie cubique centrée ou DO_{19} de symétrie hexagonale compacte. De légères modifications du fichier présenté par l'annexe A.2.1 peuvent permettre d'accéder aux contraintes à imposer à la description de la phase $L1_0$ à deux sous-réseaux pour pouvoir utiliser les paramètres dans le modèle à quatre sous-réseaux.

c. Système ternaire

Considérons maintenant une phase *ord* décrite par:

(A,B,C) (A,B,C) (A,B,C) (A,B,C)

avec A, B, C dans l'ordre alphabétique. Afin de pouvoir identifier cette description avec une description sur deux sous-réseaux, nous exprimerons l'enthalpie libre de cette phase

de la manière suivante:

$$G^{ord} = {}^{ref}G^{ord} + {}^{id}G^{ord} + {}^{ex}G^{ord} \tag{1.90}$$

$$\text{avec } {}^{ref}G^{ord} = \sum_{i=A}^{C}\sum_{j=A}^{C}\sum_{k=A}^{C}\sum_{l=A}^{C} y_i^{(1)}\, y_j^{(2)}\, y_k^{(3)}\, y_l^{(4)}\, {}^{\circ}G^{ord}_{i:j:k:l} \tag{1.91}$$

$${}^{id}G^{ord} = \frac{1}{4}\, R\, T \sum_{s=1}^{4}\sum_{i=A}^{C} y_i^{(s)}\, ln(y_i^{(s)}) \tag{1.92}$$

$${}^{ex}G^{ord} = \sum_{s=1}^{4}\sum_{i=A}^{B}\sum_{j=i+1}^{C} y_i^{(s)}\, y_j^{(s)}\, L^{ord}_{i,j:*:*:*} \tag{1.93}$$

Nous avons ainsi introduit implicitement les hypothèses du type (1.78), (1.79) et (1.80) permettant de décrire quatres sous-réseaux identiques et celles permettant d'identifier les deux modèles, similaires aux équations (1.85) et (1.86) introduites dans le cas d'un système binaire, c'est-à-dire:

$$L^{ord}_{i,j:k,l:m:n} = 0 \text{ quelsque soient } i,\ j,\ k,\ l,\ m,\ n. \tag{1.94}$$

$$L^{ord}_{i,j:k:l:m} = L^{ord}_{i,j:k:l:n} = \cdots \tag{1.95}$$

$$= L^{ord}_{i,j:*:*:*} \text{ quelsque soient } i,\ j,\ k, \cdots \text{ noté } L^{ord}_{i,j}.$$

Ainsi, seules trois enthalpies libres correspondant à des composés stœchiomètriques ternaires sont-elles introduites: ${}^{\circ}G^{ord}_{A_2BC}$, ${}^{\circ}G^{ord}_{AB_2C}$, ${}^{\circ}G^{ord}_{ABC_2}$. Les paramètres d'interaction sur un sous-réseau sont pris identiques à ceux introduits dans les binaires. Les paramètres d'interaction simultanée sur deux sous-réseaux seront de nouveaux pris nuls pour pouvoir identifier l'expression de l'enthalpie libre décrite avec quatre sous-réseaux avec celle décrite avec deux.

L'annexe A.2.2 reprend dans le cas d'un système ternaire la démarche entreprise dans le cas d'un système binaire dans l'annexe A.2.1. Les paramètres décrivant chacun des systèmes binaires constituant le système ternaire considéré sont contraints par les relations obtenues dans le paragraphe précédent. Les contraintes résultantes sur les paramètres d'interaction ternaire sont alors:

$$\begin{aligned} L^{L12}_{A,B,C:A} &= -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} + {}^{\circ}G^{L12}_{AB_3} + {}^{\circ}G^{L12}_{AC_3} + 6\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} \\ &\quad - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2B_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2C_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_3B} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_3C} \\ L^{L12}_{A,B,C:B} &= -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} + 6\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_3} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2B_2} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
& + {}^{\circ}G^{L12}_{A_3B} + {}^{\circ}G^{L12}_{BC_3} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{B_2C_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{B_3C} \\
L^{L12}_{A,B,C:C} &= 6\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AC_3} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2C_2} \\
& + {}^{\circ}G^{L12}_{A_3C} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{BC_3} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{B_2C_2} + {}^{\circ}G^{L12}_{B_3C} \\
{}^{0}L^{L12}_{A,B:C} &= 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_3C} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{B_3C} + 3\ {}^{0}L^{L12}_{A,B} \\
{}^{0}L^{L12}_{A,C:B} &= 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_3B} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{BC_3} + 3\ {}^{0}L^{L12}_{A,C} \\
{}^{0}L^{L12}_{B,C:A} &= 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_3} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AC_3} + 3\ {}^{0}L^{L12}_{B,C} \\
{}^{1}L^{L12}_{A,B:C} &= -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} - 0.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_3C} + 0.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{B_3C} + 3\ {}^{1}L^{L12}_{A,B} \\
{}^{1}L^{L12}_{A,C:B} &= -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} - 0.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_3B} + 0.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{BC_3} + 3\ {}^{1}L^{L12}_{A,C} \\
{}^{1}L^{L12}_{B,C:A} &= -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} + 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} - 0.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_3} + 0.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AC_3} + 3\ {}^{1}L^{L12}_{B,C}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{L12}_{C:A,B} &= {}^{0}L^{L12}_{A,B} \qquad {}^{0}L^{L12}_{B:A,C} = {}^{0}L^{L12}_{A,C} \qquad {}^{0}L^{L12}_{A:B,C} = {}^{0}L^{L12}_{B,C} \\
{}^{1}L^{L12}_{C:A,B} &= {}^{1}L^{L12}_{A,B} \qquad {}^{1}L^{L12}_{B:A,C} = {}^{1}L^{L12}_{A,C} \qquad {}^{1}L^{L12}_{A:B,C} = {}^{1}L^{L12}_{B,C}
\end{aligned} \tag{1.96}
$$

En reprenant les notations (1.88) pour chacun des systèmes binaires et en introduisant

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} &= 2\ u_{AB} + 2\ u_{AC} + u_{BC} \\
{}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} &= 2\ u_{AB} + u_{AC} + 2\ u_{BC} \\
{}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} &= u_{AB} + 2\ u_{AC} + 2\ u_{BC}
\end{aligned} \tag{1.97}
$$

ces contraintes se simplifient en:

$$
\begin{aligned}
L^{L12}_{A,B,C:A} &= -4.5\ \alpha_{AB} - 4.5\ \alpha_{AC} + 3\ \beta_{AB} + 3\ \beta_{AC} \\
L^{L12}_{A,B,C:B} &= +3\ \alpha_{AB} - 4.5\ \alpha_{BC} - 4.5\ \beta_{AB} + 3\ \beta_{B,C} \\
L^{L12}_{A,B,C:C} &= +3\ \alpha_{AC} + 3\ \alpha_{BC} - 4.5\ \beta_{AC} - 4.5\ \beta_{BC} \\
{}^{0}L^{L12}_{A,B:C} &= -4.5\ \alpha_{AC} - 4.5\ \alpha_{BC} + 3\ {}^{0}L^{L12}_{A,B} + 6\ u_{AB} \\
{}^{0}L^{L12}_{A,C:B} &= -4.5\ \alpha_{AB} - 4.5\ \beta_{BC} + 3\ {}^{0}L^{L12}_{A,C} + 6\ u_{AC} \\
{}^{0}L^{L12}_{B,C:A} &= -4.5\ \beta_{AB} - 4.5\ \beta_{AC} + 3\ {}^{0}L^{L12}_{B,C} + 6\ u_{BC} \\
{}^{1}L^{L12}_{A,B:C} &= -1.5\ \alpha_{AC} + 1.5\ \alpha_{BC} + 3\ {}^{1}L^{L12}_{A,B} \\
{}^{1}L^{L12}_{A,C:B} &= -1.5\ \alpha_{AB} + 1.5\ \beta_{BC} + 3\ {}^{1}L^{L12}_{A,C} \\
{}^{1}L^{L12}_{B,C:A} &= -1.5\ \beta_{AB} + 1.5\ \beta_{AC} + 3\ {}^{1}L^{L12}_{B,C}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{L12}_{C:A,B} &= {}^{0}L^{L12}_{A,B} \qquad {}^{0}L^{L12}_{B:A,C} = {}^{0}L^{L12}_{A,C} \qquad {}^{0}L^{L12}_{A:B,C} = {}^{0}L^{L12}_{B,C} \\
{}^{1}L^{L12}_{C:A,B} &= {}^{1}L^{L12}_{A,B} \qquad {}^{1}L^{L12}_{B:A,C} = {}^{1}L^{L12}_{A,C} \qquad {}^{1}L^{L12}_{A:B,C} = {}^{1}L^{L12}_{B,C}
\end{aligned} \tag{1.98}
$$

Lorsque les α_{IJ} et les β_{IJ} sont nuls, elles sont identiques aux contraintes (1.77) où tous les paramètres d'interaction sont indépendants de l'occupation de l'autre sous-réseau.

c. Système quaternaire

Lorsque l'on décrit une phase (A,B,C,D) (A,B,C,D) (A,B,C,D) (A,B,C,D), un seul composé stœchiométrique quaternaire est introduit. L'annexe A.2.3 présente le fichier qui permet d'aboutir aux contraintes suivantes sur les paramètres de la description à deux sous-réseaux:

$$\begin{aligned}
L^{L12}_{A,B,C:D} &= {}^{\circ}G^{L12}_{A_3D} + {}^{\circ}G^{L12}_{B_3D} + {}^{\circ}G^{L12}_{C_3D} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2D} \\
&\quad -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AC_2D} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BD} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2CD} \\
&\quad -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{BC_2D} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{B_2CD} + 6\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABCD} \\
L^{L12}_{A,B,D:C} &= {}^{\circ}G^{L12}_{A_3C} + {}^{\circ}G^{L12}_{B_3C} + {}^{\circ}G^{L12}_{CD_3} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} \\
&\quad -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ACD_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2CD} \\
&\quad -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{BCD_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{B_2CD} + 6\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABCD} \\
L^{L12}_{A,C,D:B} &= {}^{\circ}G^{L12}_{A_3B} + {}^{\circ}G^{L12}_{BC_3} + {}^{\circ}G^{L12}_{BD_3} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} \\
&\quad -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABD_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BC} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{A_2BD} \\
&\quad -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{BCD_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{BC_2D} + 6\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABCD} \\
L^{L12}_{B,C,D:A} &= {}^{\circ}G^{L12}_{AB_3} + {}^{\circ}G^{L12}_{AC_3} + {}^{\circ}G^{L12}_{AD_3} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABC_2} \\
&\quad -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABD_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2C} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AB_2D} \\
&\quad -1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{ACD_2} - 1.5\ {}^{\circ}G^{L12}_{AC_2D} + 6\ {}^{\circ}G^{L12}_{ABCD}
\end{aligned} \tag{1.99}$$

Si les différentes enthalpies libres sont exprimées de la façon suivante:

$${}^{\circ}G^{L12}_{ijkl} = u_{ij} + u_{ik} + u_{il} + u_{jk} + u_{jl} + u_{kl} \tag{1.100}$$

avec $u_{ii} = 0$, les contraintes ci-dessus conduisent simplement à:

$$L^{L12}_{i,j,k:l} = 0 \quad \text{et} \quad L^{L12}_{l:i,j,k} = 0 \tag{1.101}$$

quels que soient i, j, k, et l.

1.4.4 Séparation des contributions dues à la mise en ordre et au désordre

La phase c.f.c. est présente dans de nombreux systèmes sans présenter de mise en ordre. Dans ces systèmes, il serait inutile d'introduire une description comportant

deux ou quatre sous-réseaux d'une phase qui est une simple solution de substitution. Toutefois, il est souhaitable d'avoir une description identique d'une même structure dans différents systèmes. Dans ce but, l'enthalpie libre des phases A1 et $L1_2$ comporte deux termes:

$$G_m^{\varphi} = G^{des}\left(x_i^{\varphi}\right) + G^{ord}\left(y_i^{(s)\varphi}\right) \tag{1.102}$$

où x_i^{φ} est la fraction molaire de i dans la phase φ et $y_i^{(s)\varphi}$ la fraction du sous-réseau s occupé par l'élément i dans cette phase.

Le terme $G^{des}\left(x_i^{\varphi}\right)$ décrit une phase totalement désordonnée. Il est défini par une expression identique à celle qui est introduite pour les solutions de substitution par la section 1.2 page 8.

$$G^{des}\left(x_i^{\varphi}\right) = G^{A1}\left(x_i^{\varphi}\right) \tag{1.103}$$

Le terme $G^{ord}\left(y_i^{(s)\varphi}\right)$ décrit seul la mise en ordre de la phase φ. Son expression dépend du modèle utilisé pour décrire la phase (2 ou 4 sous-réseaux). Nous avons étudié les contraintes qui peuvent permettre à ce terme de présenter un extremum lorsque la phase est désordonnée. Toutefois, nous voudrions également que ce terme n'apporte aucune contribution à la phase désordonnée c'est-à-dire qu'il soit nul lorsque la phase désordonnée est stable. Ceci est obtenu en l'exprimant comme la différence entre deux termes:

$$G^{ord}\left(y_i^{(s)\varphi}\right) \;=\; G^{L12}\left(y_i^{(s)\varphi}\right) \;-\; G^{L12}\left(y_i^{(s)\varphi} = \sum_s u^{(s)} y_i^{(s)\varphi}\right) \tag{1.104}$$

Si la description thermodynamique de la phase φ ne comporte pas de lacunes alors $\sum_s u^{(s)} y_i^{(s)\varphi} = x_i^{\varphi}$. Au cours de cette étude, la phase $L1_2$ sera modélisée sans faire intervenir de lacunes; l'équation (1.104) s'écrira donc plus simplement de la manière suivante:

$$G^{ord}\left(y_i^{(s)\varphi}\right) \;=\; G^{L12}\left(y_i^{(s)\varphi}\right) \;-\; G^{L12}\left(y_i^{(s)\varphi} = x_i^{\varphi}\right) \tag{1.105}$$

Cette différence est toujours nulle dans le cas d'une phase désordonnée puisque alors $y_i^{(s)\varphi} = x_i^{\varphi}$. La fonction G^{L12} est définie par les sections 1.4.2.a ou 1.4.3.a selon le modèle employé.

Il en résulte l'expression suivante pour l'enthalpie libre molaire totale de la phase φ:

$$G_m^{\varphi} \;=\; G^{A1}\left(x_i^{\varphi}\right) \;+\; G^{L12}\left(y_i^{(s)\varphi}\right) \;-\; G^{L12}\left(y_i^{(s)\varphi} = x_i^{\varphi}\right) \tag{1.106}$$

Chapitre 2

Evaluation thermodynamique des systèmes binaires

Comme nous l'avons déjà indiqué au paragraphe 1.1.1 page 5, les propriétés thermodynamiques des phases des éléments purs utilisées dans ce travail sont celles publiées par Dinsdale [91Din]. Elles figurent dans l'annexe B.1.

Nous présenterons ici les évaluations thermodynamiques que nous avons effectuées sur l'ensemble des domaines de composition et de température des systèmes binaires Cr-Ta, Al-Co et Al-Ni.

Lors de l'étude du système Cr-Ta, différents modèles seront utilisés pour décrire les phases de Laves Cr_2Ta. Le manque de données expérimentales disponibles sur ce système nous conduira à introduire un grand nombre d'hypothèses sur les paramètres thermodynamiques décrivant les phases de ce système. La procédure employée pour l'optimisation permettra d'obtenir une description équivalente avec les différents modèles comparés.

Lors de l'évaluation des paramètres thermodynamiques décrivant le système Al-Co, nous détaillerons l'ensemble des hypothèses faites pour utiliser les deux modèles introduits pour la phase B2 page 30 (Al,Co) (Co,□) et (Al,Co,□) (Al,Co,□). Les autres composés intermétalliques constituant ce système seront décrits comme des phases stœchiométriques. L'enthalpie libre d'excès des solutions solides terminales et de la phase liquide sera modélisée par l'équation de Redlich-Kister; une contribution magnétique sera ajoutée pour rendre compte des propriétés des solutions base cobalt. La description thermodynamique obtenue modélise d'une manière satisfaisante l'ensemble des observa-

tions expérimentales faites sur ce système, y compris la transition magnétique.

Le formalisme permettant de décrire la transformation ordre-désordre de la phase $L1_2$ que nous venons d'introduire sera utilisé lors de l'étude du système Al-Ni afin de décrire le comportement thermodynamique des phases γ et γ'. Les paramètres thermodynamiques décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ seront optimisés en tenant compte des contraintes définies dans le chapitre précédent. Ce système comporte également un composé AlNi de structure B2 qui sera décrit, comme dans le système Al-Co, par les modèles (Al,Ni) (Ni,□) et (Al,Ni,□) (Al,Ni,□). Le domaine de non-stœchiométrie du composé Al_3Ni_2 sera décrit grâce au modèle à trois sous-réseaux $(Al)_3$ $(Al,Ni)_2$ (Ni,□). Les deux autres composés intermétalliques constituant ce système seront décrits comme des phases stœchiométriques. La description thermodynamique obtenue par la procédure d'optimisation est en accord satisfaisant avec l'ensemble des résultats expérimentaux disponibles sur ce système. Les paramètres thermodynamiques décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ dans le modèle à deux sous-réseaux seront transposés dans le modèle à quatre sous-réseaux. Les possibilités de ce modèle seront alors explorées. L'influence de certains paramètres sera mise en évidence.

2.1 Cr-Ta

2.1.1 Données expérimentales

Le système Cr-Ta comporte deux phases de Laves de stœchiométrie Cr_2Ta. La forme haute température Cr_2Ta (HT) a une structure hexagonale de type $MgZn_2$ (C14); la phase basse température Cr_2Ta (LT) une structure cubique à faces centrées de type $MgCu_2$ (C15). La forme haute température présente une fusion congruente. Elle forme deux eutectiques avec chacune des solutions terminales de structure cubique centrée A2.

La stabilité de ces phases de Laves a principalement été étudiée par Rudy [69Rud]. Les données antérieures sur les températures de transformation entre les deux formes présentent des incertitudes importantes liées à une cinétique de transformation particulièrement lente. La nature des réactions invariantes impliquant les deux phases de Laves reste incertaine.

Réf.	Méthode expérimentale	Données expérimentales utilisées
[61Aul]	Diffraction R. X	solubilité de Ta dans Cr (1473-1873K)
[64Fes]	Calorimétrie adiabatique Effusion de Knudsen	ΔH_f de la phase C15 à 1693K, activité du Cr à 1472K
[67Geb]	Diffraction R. X	solubilité de Cr dans Ta (1273-1973K)
[69Rud]	Diffraction R. X A.T.D.	solidus côté Ta, solubilité de Cr dans Ta à 2143K, limites de stabilité de la phase C14
[87Ven]	Compilation	fusion congruente et équilibres invariants: températures et compositions

Tableau 2.1: Système Cr-Ta. Données expérimentales utilisées.

Les données expérimentales utilisées lors de l'optimisation sont présentées dans le tableau 2.1. Les températures et les compositions des équilibres triphasés sélectionnées par Ventrakatraman [87Ven] sont basées sur les travaux de [48Kub], [52Duw], [59Gri], [61Aul], [67Geb], [69Rud] et [73Koc]. Elles représentent une valeur consistante avec les

différentes mesures existantes. Toutefois, certaines valeurs étant inconsistantes, particulièrement pour les équilibres incluant les deux phases intermétalliques, les données les plus récentes ont alors été préférées.

Les activités mesurées par Piloyan [60Pil], en désaccord avec le diagramme de phases, ont été rejetées. Les seules données thermodynamiques disponibles restent donc celles déterminées par Feschotte [64Fes].

2.1.2 Modélisation thermodynamique des phases

a. Phase liquide et solutions solides de substitution

Pour la phase liquide et les solutions solides terminales de structure A2, l'enthalpie libre molaire de mélange est exprimée par l'équation de Redlich-Kister [48Red]. L'expression de l'enthalpie libre de ces phases est donnée par l'équation (1.8) et les relations (1.9), (1.10), (1.11), et (1.12) pages 8 et 9.

b. Phases de Laves

Les phases de Laves ont été décrites avec le modèle en sous-réseaux. Dans ces phases, les atomes de chrome, petits en comparaison de ceux du tantale, forment des tétraèdres. Ceux-ci sont alternativement liés sommet à sommet et base à base dans la structure C14 et sommet à sommet uniquement dans la structure C15. Les gros atomes de tantale occupent les trous laissés par l'arrangement des tétraèdres.

Dans cette étude, deux descriptions ont été considérées pour chacune des deux phases. La phase C14 a été décrite avec trois ou deux sous-réseaux:

$$(\mathrm{Cr,Ta})_6\ (\mathrm{Cr,Ta})_4\ \mathrm{Cr}_2 \quad \text{et} \quad (\mathrm{Cr,Ta})_2\ (\mathrm{Cr,Ta})$$

L'emploi de trois sous-réseaux permet de rendre compte des deux types de sites occupés par le chrome [91Vil]. La simplification de la description thermodynamique avec le modèle à deux sous-réseaux présente un avantage s'il faut considérer l'introduction d'éléments de substitution dans cette phase. De plus, cette structure a précédemment été décrite d'une façon similaire, en particulier pour le système Cr-Ti par Saunders [92Sau]. Il est préférable d'utiliser un même modèle et surtout un même nombre de sous-réseaux acceptant le chrome dans ces deux systèmes afin de constituer une base de données thermodynamiques cohérente.

La phase C15 a été décrite avec deux sous-réseaux seulement, conformément à sa structure cristallographique, mais avec deux types d'occupation des sites:

$$(\mathrm{Cr,Ta})_2\ \mathrm{Ta} \quad \text{et} \quad (\mathrm{Cr,Ta})_2\ (\mathrm{Cr,Ta}).$$

Dans un premier temps, le fait que la phase C15 présente une non-stœchiométrie uniquement du côté riche en nickel nous a incité à introduire une description où seul l'un des sous-réseaux pourrait admettre la présence de défauts. Toutefois, comme pour la phase C14, nous avons également introduit une seconde description où les deux sous-réseaux admettent les deux éléments afin de pouvoir combiner la description obtenue avec la description de la phase C15 d'autres sytèmes ainsi décrite.

L'enthalpie libre molaire de ces phases est donc définie par l'équation (1.31) page 13 avec:

pour la phase φ décrite par $\underline{(\mathrm{Cr,Ta})_2\ (\mathrm{Cr,Ta})}$:

$$^{ref}G^{\varphi} = \sum \sum y_i^{'\varphi}\ y_j^{''}\ {}^{\circ}G_{i:j}^{\varphi} \tag{2.1}$$

$$^{id}G^{\varphi} = R\,T\left[\frac{2}{3}\sum y_i^{'}\ ln(y_i^{'}) + \frac{1}{3}\sum y_i^{''}\ ln(y_i^{''})\right] \tag{2.2}$$

$$^{ex}G^{\varphi} = y_{\mathrm{Cr}}^{'}\ y_{\mathrm{Ta}}^{'}\sum y_i^{''}\ L_{\mathrm{Cr,Ta}:i}^{\varphi} + y_{\mathrm{Cr}}^{''}\ y_{\mathrm{Ta}}^{''}\sum y_i^{'}\ L_{i:\mathrm{Cr,Ta}}^{\varphi} \tag{2.3}$$

avec $y_A^{'}$ et $y_A^{''}$ respectivement les fractions de site du premier et du second sous-réseau occupées par l'élément A dans la phase φ,

pour la phase C15 décrite par $\underline{(\mathrm{Cr,Ta})_2\ \mathrm{Ta}}$:

$$^{ref}G^{\mathrm{C15}} = \sum y_i\ {}^{\circ}G_{i:\mathrm{Ta}}^{\mathrm{C15}} \tag{2.4}$$

$$^{id}G^{\mathrm{C15}} = R\,T\,\frac{2}{3}\sum y_i\ ln(y_i) \tag{2.5}$$

$$^{ex}G^{\mathrm{C15}} = y_{\mathrm{Cr}}\ y_{\mathrm{Ta}}\ L_{\mathrm{Cr,Ta:Ta}}^{\mathrm{C15}} \tag{2.6}$$

avec y_A la fraction du premier sous-réseau occupé par l'élément A dans la phase C15,

pour la phase C14 décrite par $\underline{(\mathrm{Cr,Ta})_6\ (\mathrm{Cr,Ta})_4\ \mathrm{Cr}_2}$:

$$^{ref}G^{\mathrm{C14}} = \sum \sum y_i^{'}\ y_j^{''}\ {}^{\circ}G_{i:j:\mathrm{Cr}}^{\mathrm{C14}} \tag{2.7}$$

$$^{id}G^{\mathrm{C14}} = R\,T\left[\frac{6}{12}\sum y_i^{'}\ ln(y_i^{'}) + \frac{4}{12}\sum y_i^{''}\ ln(y_i^{''})\right] \tag{2.8}$$

$$^{ex}G^{\mathrm{C14}} = y_{\mathrm{Cr}}^{'}\ y_{\mathrm{Ta}}^{'}\sum y_i^{''}\ L_{\mathrm{Cr,Ta}:i:\mathrm{Cr}}^{\mathrm{C14}} + y_{\mathrm{Cr}}^{''}\ y_{\mathrm{Ta}}^{''}\sum y_i^{'}\ L_{i:\mathrm{Cr,Ta:Cr}}^{\mathrm{C14}} \tag{2.9}$$

avec $y_A^{'}$ et $y_A^{''}$ respectivement les fractions de site du premier et du second sous-réseau occupées par l'élément A dans la phase C14.

2.1.3 Optimisation et résultats

a. Hypothèses d'optimisation

L'ordre du polynôme de Redlich-Kister décrivant l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide a été réduit à un, à deux pour la phase cubique centrée A2. De plus, les paramètres d'interaction intervenant dans ces polynômes ont été exprimés comme des fonctions linéaires de la température.

$$^{\nu}L^{\varphi}_{\mathrm{Cr,Ta}} = a^{\varphi}_{\nu} + b^{\varphi}_{\nu}\ T \tag{2.10}$$

Le faible nombre de données disponibles sur ce système nous a conduit à imposer un rapport ente a^{φ}_{ν} et b^{φ}_{ν} pour certains paramètres:

$$a_0^{liq.} = 3000\ b_0^{liq.}$$
$$a_1^{liq.} = 3000\ b_1^{liq.}$$
$$a_2^{A2} = 3000\ b_2^{A2}$$

Ces relations découlent d'une corrélation établie par Kubaschewski qui avait observé une variation linéaire entre enthalpie et entropie d'excès pour de nombreuses solutions métalliques liquides.

Les enthalpies libres de formation des corps purs dans les structures C14 et C15 ne sont pas facilement accessibles. Pour un système donné, elles pourraient être optimisées en même temps que les enthalpies de formation des autres composés stœchiométriques. Toutefois, pour un élément donné, elles devront toujours avoir la même valeur quel que soit le système étudié. Ceci impose de fixer cette valeur tout au long de l'optimisation. Dans un premier temps l'optimisation a été conduite en considérant l'enthalpie libre des corps purs dans la structure C14 identique à celle de la structure hexagonale compacte A3 et celle dans la structure C15 identique à celle dans la structure cubique à faces centrées A1. Toutefois, la confrontation de nos résultats avec ceux obtenus pour ces phases dans d'autres systèmes (Cr-Ti [92Sau], Cr-Nb [93Cos], $\cdots$) nous a conduit à fixer les enthalpies libres molaires de formation des corps purs à 5kJ/mole d'atomes.

$$^{\circ}G^{\varphi}_{i:i} - {}^{\circ}G^{\mathrm{SER}}_{i} = 5\ \mathrm{kJ/mole\ d'atomes} \tag{2.11}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Cr:Cr:Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} = 5\ \mathrm{kJ/mole\ d'atomes} \tag{2.12}$$

Une hypothèse du même type a été imposée à l'enthalpie libre de formation du composé $\mathrm{Ta_6Ta_4Cr_2}$.

$$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ta:Ta:Cr}} - \frac{10}{12}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}} - \frac{2}{12}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} = 5\ \mathrm{kJ/mole\ d'atomes} \tag{2.13}$$

De plus, pour les modèles où les deux éléments peuvent occuper deux sous-réseaux, une contrainte supplémentaire attribue une valeur à l'enthalpie libre de formation des composés métastables Ta_2Cr et Ta_6Cr_6. Le domaine de stabilité des phases de Laves étudiées n'étant pas très étendu, nous avons fait l'hypothèse qu'elles présentent des défauts de type Wagner-Schottky. L'enthalpie de formation des composés Ta_2Cr et Ta_6Cr_6 a donc été exprimée par les relations suivantes, similaires à celle introduite page 30 par l'équation (1.61) lors de la comparaison du modèle en sous-réseaux avec le modèle de Wagner-Schottky [30Wag]:

$$^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Ta:Cr}} = -\ ^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Cr:Ta}} + \ ^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Cr:Cr}} + \ ^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Ta:Ta}} \tag{2.14}$$

$$^{\circ}G^{C14}_{\mathrm{Ta:Cr:Cr}} = -\ ^{\circ}G^{C14}_{\mathrm{Cr:Ta:Cr}} + \ ^{\circ}G^{C14}_{\mathrm{Cr:Cr:Cr}} + \ ^{\circ}G^{C14}_{\mathrm{Ta:Ta:Cr}} \tag{2.15}$$

Ainsi, seules les enthalpies libres de formation des composés stœchiométriques stables sont-elles optimisées. Elles sont exprimées comme des fonctions linéaires de la température.

$$^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Cr:Ta}} - \frac{2}{3}\ ^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} - \frac{1}{3}\ ^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}} = A^{\varphi} + B^{\varphi}\ T \tag{2.16}$$

$$^{\circ}G^{C14}_{\mathrm{Cr:Ta:Cr}} - \frac{6}{12}\ ^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Cr}} - \frac{6}{12}\ ^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Ta}} = A^{C14} + B^{C14}\ T \tag{2.17}$$

Pour les descriptions admettant les deux éléments dans deux sous-réseaux, nous avons considéré les paramètres d'interaction indépendants de l'occupation de l'autre sous-réseau.

$$\begin{aligned} L^{\varphi}_{\mathrm{Cr,Ta:Cr}} &= L^{\varphi}_{\mathrm{Cr,Ta:Ta}} \\ L^{\varphi}_{\mathrm{Ta:Cr,Ta}} &= L^{\varphi}_{\mathrm{Cr:Cr,Ta}} \\ L^{C14}_{\mathrm{Cr,Ta:Cr:Cr}} &= L^{C14}_{\mathrm{Cr,Ta:Ta:Cr}} \\ L^{C14}_{\mathrm{Ta:Cr,Ta:Cr}} &= L^{C14}_{\mathrm{Cr:Cr,Ta:Cr}} \end{aligned}$$

Ces termes ont également été exprimés comme des fonctions linéaires de la température. Nous avons de plus imposé un rapport de 3000 entre les deux variables introduites pour les termes d'interaction décrivant la phase C15.

b. Procédure d'optimisation

Les résultats de Kaufman [91Kau] ont constitué pour nous les valeurs initiales des paramètres à optimiser. Le système présenté par Kaufman ne présente qu'une phase intermétallique décrite comme stœchiométrique; les termes d'interaction binaires apparaissant dans l'enthalpie libre d'excès du liquide et des solutions solides cubiques centrées sont indépendants de la température.

L'optimisation des différents paramètres thermodynamiques a nécessité plusieurs étapes au cours desquelles trois descriptions du système ont été utilisées:

(1): $(Cr,Ta)_2$ (Cr,Ta) pour la phase C14 et $(Cr,Ta)_2$ Ta pour la phase C15,

(2): $(Cr,Ta)_2$ (Cr,Ta) pour la phase C14 et $(Cr,Ta)_2$ (Cr,Ta) pour la phase C15,

(3): $(Cr,Ta)_6$ $(Cr,Ta)_4$ Cr_2 pour la phase C14 et $(Cr,Ta)_2$(Cr,Ta) pour la phase C15.

Dans une première étape, les paramètres thermodynamiques des phases liquide et A2 ainsi que ceux des phases de Laves de la description (1) ont été optimisés. Ces paramètres ont constitué des valeurs de départ pour l'optimisation de la deuxième description (2). Les nouveaux résultats obtenus ont alors été employés comme valeurs initiales pour l'optimisation de la troisième description (3). Lors de ces deux dernières optimisations, les paramètres des phases liquide et A2 ont très peu varié. Les paramètres des différentes phases de Laves ont alors été réoptimisés en gardant ceux des phases liquide et A2 fixes. Cette dernière étape permet d'employer les mêmes paramètres thermodynamiques d'excès pour les solutions de substitution quels que soient les modèles employés pour les phases de Laves.

c. Résultats et discussion

Les paramètres obtenus sont présentés dans l'annexe B.2.8.

Les diagrammes de phases obtenus avec les différentes descriptions sont très semblables. Celui calculé avec la description (3) est présenté par la figure 2.1 avec les données expérimentales utilisées. Le diagramme calculé par Kaufman est également représenté sur cette figure. L'accord entre le diagramme optimisé et les données expérimentales est très satisfaisant. L'introduction de deux composés intermétalliques distincts et d'un facteur entropique dans les paramètres d'interaction pour les solutions de substitution améliore grandement cet accord.

Les principales différences entre les différents diagrammes de phases optimisés apparaissent dans le domaine de transformation de la phase intermétallique. Les détails des différents diagrammes sont présentés par la figure 2.2. Quelle que soit la description considérée, l'accord avec les données expérimentales reste satisfaisant. Les différentes descriptions peuvent indifféremment être substituées l'une à l'autre.

Les activités dérivées des deux modèles employés pour Cr_2Ta (LT) sont très proches. La figure 2.3 les compare aux valeurs dérivées des paramètres de Kaufman

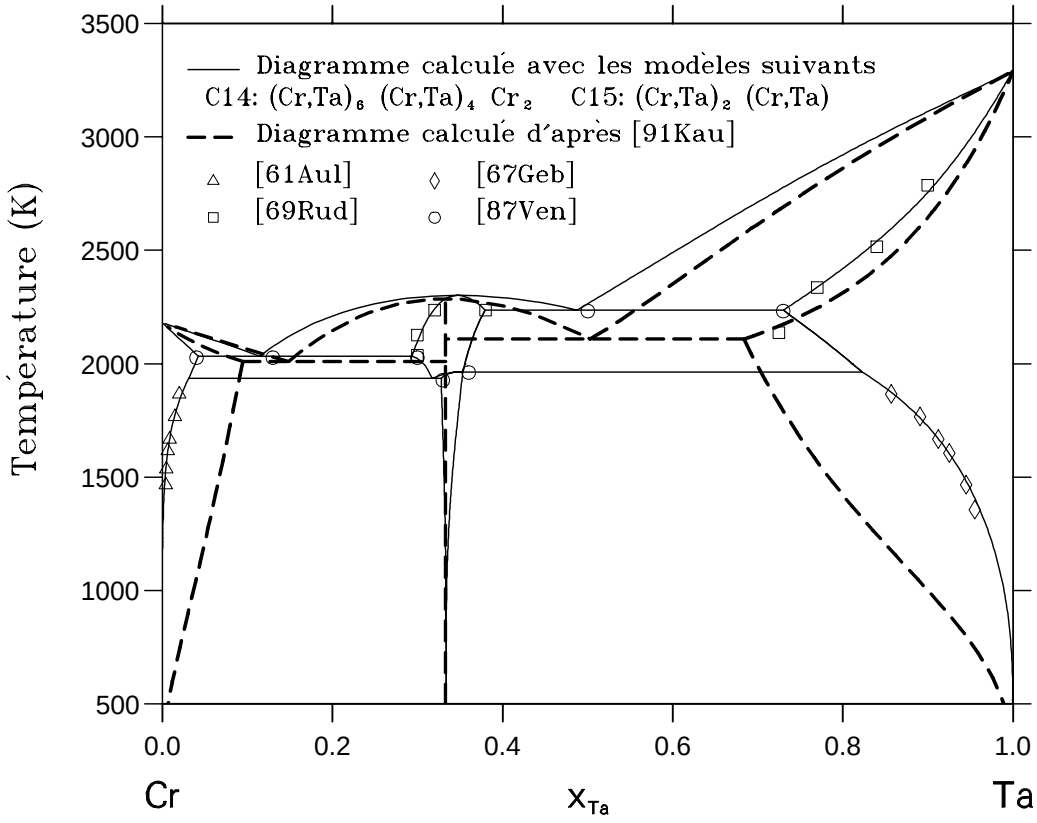


Figure 2.1: Système Cr-Ta. Diagramme de phases calculé comparé avec [91Kau] et les données expérimentales utilisées.

et aux résultats expérimentaux de Feschotte [64Fes] à 1472K. Elles sont en accord avec ces derniers.

Les enthalpies de formation de Cr_2Ta (LT) dérivées des paramètres optimisés sont comparés dans le tableau 2.2 à celle calculée avec les paramètres de Kaufman et aux mesures de Feschotte à 1693K. Elles sont également en bon accord avec les résultats de Feschotte.

2.1.4 Conclusion

La procédure d'optimisation employée a permis de définir un ensemble de paramètres thermodynamiques permettant de décrire les différentes phases constituant le système Cr-Ta. Différents modèles ont été considérés pour décrire les phases de Laves. Il a été montré que l'utilisation de ces différents modèles était possible avec une même description des solutions de substitution.

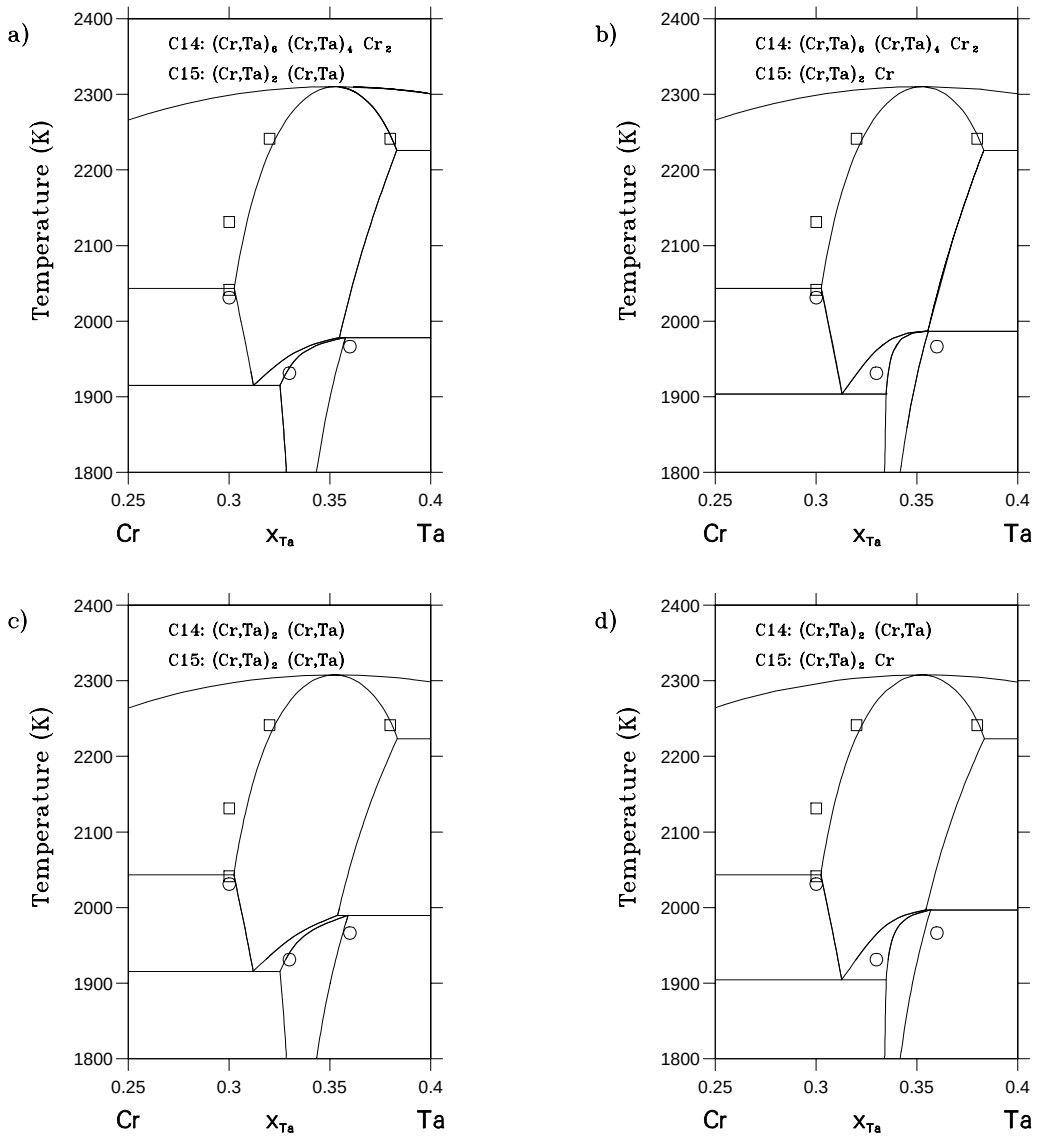


Figure 2.2: Système Cr-Ta. Détail du diagramme de phases calculé avec les différents modèles comparé à quelques points expérimentaux □ [69Rud], ◯ [87Ven]

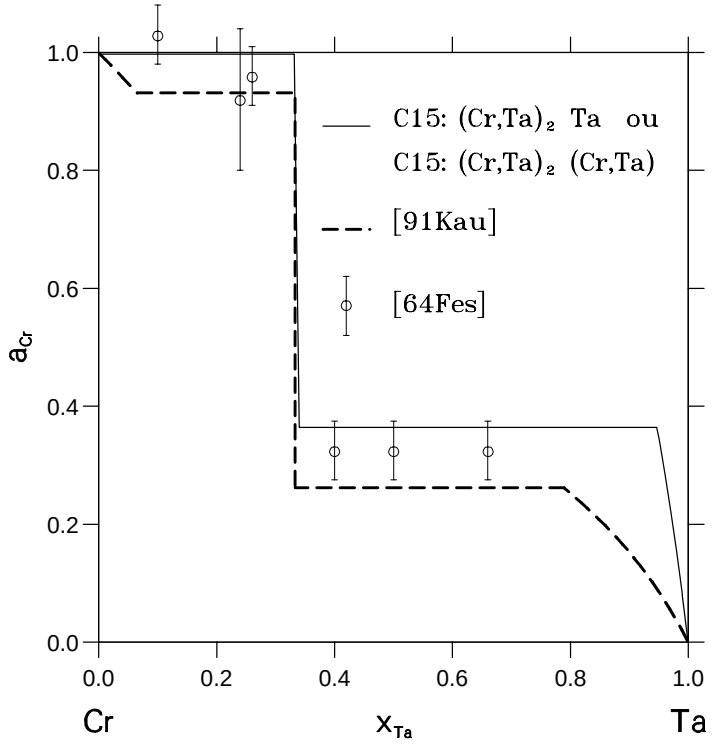


Figure 2.3: Système Cr-Ta. Activité du Cr à 1472K.
Comparaison entre les deux modèles utilisés pour Cr_2Ta(LT), Cr_2Ta stœchiométrique [91Kau], et les mesures de [64Fes].

$\Delta H_f^\circ(Cr_2Ta)$ à 1693K (J/mol d'atomes)	
[64Fes], valeur expérimentale	-8500 ± 500
[91Kau], Cr_2Ta stœchiométrique	–5000
$(Cr, Ta)_2Ta$	–8930
$(Cr, Ta)_2(Cr, Ta)$	–8596

Tableau 2.2: Système Cr-Ta. Enthalpie de formation de Cr_2Ta(LT) à 1693K. Comparaison entre les valeurs calculées avec les deux modèles utilisés pour décrire la phase Cr_2Ta basse température, les valeurs calculées d'après Kaufman [91Kau] et les résultats expérimentaux obtenus par Feschotte [64Fes].

2.2 Al-Co

2.2.1 Données expérimentales

a. Diagramme de phases

Les données expérimentales disponibles sur le diagramme de phases du système Al-Co ont été compilées par A.J. McAlister [89McA]. Cette étude a facilité notre travail d'analyse des résultats expérimentaux. Le tableau 2.2.1 résume les différentes données expérimentales sur ce diagramme d'équilibre. La figure 2.4 représente la plupart de ces résultats. Les phases stables constituant ce système sont:

. la solution solide riche en aluminium (Al), de structure cubique à faces centrées (c.f.c.) A1, présentant une très faible solubilité en cobalt (< 0.0009 % at. Co),

. la solution solide riche en cobalt (α), également de structure c.f.c. (A1), dont la solubilité pour l'aluminium est considérablement modifiée par la transition magnétique para/ferro,

. la phase hexagonale compacte A3, (ϵ), forme stable du cobalt à basse température,

. quatre composés qui se forment par réaction péritectique: Al_9Co_2, $Al_{13}Co_4$, Al_3Co et Al_5Co_2, présentant tous une stabilité restreinte en composition,

. le composé AlCo, de structure CsCl (B2), à fusion congruente, présentant un large domaine d'existence (de 46 à 78 % at. Co).

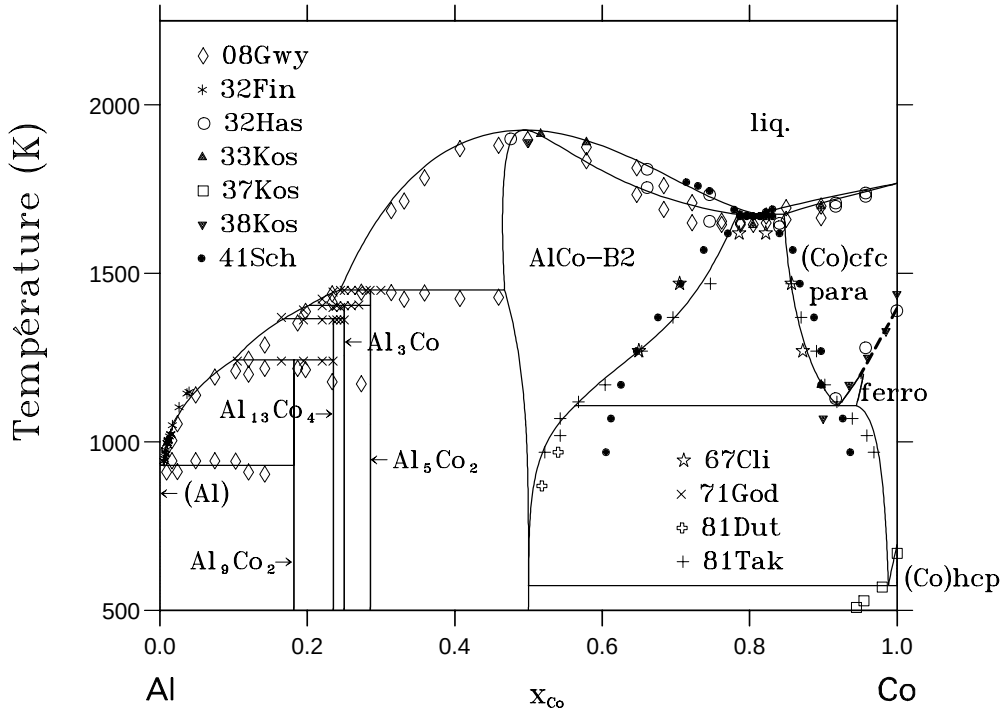


Figure 2.4: Système Al-Co. Diagramme de phases calculé et points expérimentaux.

Le liquidus a été étudié par de nombreux auteurs [08Gwy, 32Fin, 32Has, 33Kos, 38Kos, 41Sch1, 47Ray, 71God]; seul Gwyer [08Gwy] a entrepris une étude dans tout l'intervalle de composition. La plupart de ces résultats apparaissent sur la figure 2.4. Certains points diffèrent de ceux reportés par A.J. McAlister [89McA]. Notons, en particulier que le point de Gwyer à 10% de Co en poids et 784°C sur la figure 2 de [89McA] correspond en fait à deux points de l'article original de Gwyer: 5% de Co en poids à 784°C et 10% de Co à 869°C. Même si, comme l'indique McAlister, la pureté des matériaux utilisés par Gwyer est discutable, ces résultats ont une certaine valeur. Ainsi, pour un large domaine de composition, ils constituent les seules données expérimentales du liquidus. doivent pas être écartés trop vite. Lors de l'optimisation, ils ont servi comme borne inférieure à la valeur de la température du liquidus dans le domaine où il n'existe pas d'autres données.

Les limites de solubilité de l'aluminium dans le cobalt (α) et du cobalt dans AlCo ont été étudiées par Schramm [41Sch1], Cline [67Cli], Dutchka [81Dut] et Takayama [81Tak]. Vecher [75Vec], Henig [80Hen] et Schaller [85Sch] ont également proposé des valeurs pour ces limites à partir de mesures de grandeurs thermodynamiques. Toutefois, ces travaux présentent des résultats incompatibles avec ceux obtenus par [41Sch1, 67Cli, 81Tak] par diffraction de rayons X et analyse à la microsonde qui sont des techniques plus appropriées à l'étude des diagrammes d'équilibre. Seuls les résultats récents obtenus par Cline et Takayama ont été retenus lors de l'optimisation. Les températures de Curie mesurées pour la phase cubique faces centrées base cobalt [08Gwy, 32Has, 33Kos, 41Sch1] sont en accord avec les données de solubilité de l'aluminium dans cette phase.

Le travail de Gödecke [71God] a permis de déterminer avec précision la température des réactions péritectiques conduisant à la formation de Al_9Co_2, $Al_{13}Co_4$, Al_3Co et Al_5Co_2. Il a de plus confirmé l'existence de Al_3Co jusque là controversée.

b. Grandeurs thermodynamiques

La plupart des données sur les grandeurs thermodynamiques disponibles pour le système Al-Co sont résumées dans le tableau 2.4.

Les données d'activité de l'aluminium en phase liquide [65Vac, 79Lev] sont en bon accord. Les données d'activité du cobalt diffèrent beaucoup plus. Levin [79Lev] accorde plus de crédit aux résultats de Vachet qu'à ses propres résultats. Seules les données expérimentales concernant l'aluminium ont été retenues pour l'optimisation.

Réf.	Données expérimentales
[08Gwy]	Liquidus dans tout le domaine de composition (+), solidus, température des points invariants, de la transition magnétique
[32Fin]	Liquidus de 0 à 4 % at. d'Al (+)
[32Has]	Liquidus de 0 à 33% de Co en poids Température de Curie de Co (α)
[33Kos]	Liquidus à 70, 75 et 95 % de Co en poids Température de Curie
[37Kos]	Transformation polymorphique de Co
[38Kos]	Fusion congruente de AlCo Température de Curie
[41Sch1]	Liquidus entre 8 et 16% d'Al en poids (+) Solubilité de Al dans Co (α), de Co dans AlCo Température de Curie.
[67Cli]	Solubilité de Al dans Co (α), de Co dans AlCo à 1000 (+), 1200 (+) et 1350°C (+)
[71God]	Liquidus de 10 à 25 at.% d'Al (+) Température des réactions péritectiques (+)
[81Dut]	Solubilité de Co dans AlCo
[81Tak]	Solubilité de Al dans Co (α), de Co dans AlCo de 700 à 1200°C (+)

Tableau 2.3: Système Al-Co. Données expérimentales du diagramme de phases. Les données utilisées lors de l'optimisation sont repérées par (+).

Réf.	Méthode expérimentale	Données expérimentales	% at. Al	T (K)
[24Bil]	Calorimétrie en bain acide	ΔH_f	22 – 50	298
[37Oel]	Calorimétrie de mélange de métaux liquides	ΔH_f	10 – 94	298
[65Vac]	Partage de Al entre Ag et Co Intégration de Gibbs-Duhem	a_{Al} (+) a_{Co}	0 – 40 0 – 40	1873 1873
[68Ett]	Isopiestique	a_{Al} (+)	45 – 80	1273
[75Vec]	f.e.m. et intégration de Gibbs-Duhem	ΔH_f, ΔS_f, et ΔG_f	0 – 57	890
[79Lev]	Spectrométrie de masse	a_{Al} (+) , a_{Co}	10 – 50	1950
[80Hen]	Calorimétrie de dissolution dans Al	$H_{Co}^{liq.}$ (+) ΔH_f (+)	98 – 100 25 – 72	1100 1100
[85Sch]	f.é.m.	a_{Al} (+)	0 – 50	1000
[86Gom]	Calorimétrie de dissolution dans Al	ΔH_f	50	1030

Tableau 2.4: Système Al-Co. Données thermodynamiques expérimentales. Les données utilisées lors de l'optimisation sont repérées par (+).

La figure 2.5 représente les enthalpies de formation des alliages solides obtenues par [24Bil, 37Oel, 72San, 75Vec, 80Hen, 86Gom]. Malgré des techniques d'investigation très diverses, ces résultats présentent un assez bon accord. Lors de l'optimisation, seuls les résultats de Henig [80Hen] ont été retenus. Les résultats de Oelsen et Middel ont également été utilisés comme valeurs initiales pour les enthalpies de formation de Al_9Co_2, $Al_{13}Co_4$, Al_3Co et Al_5Co_2.

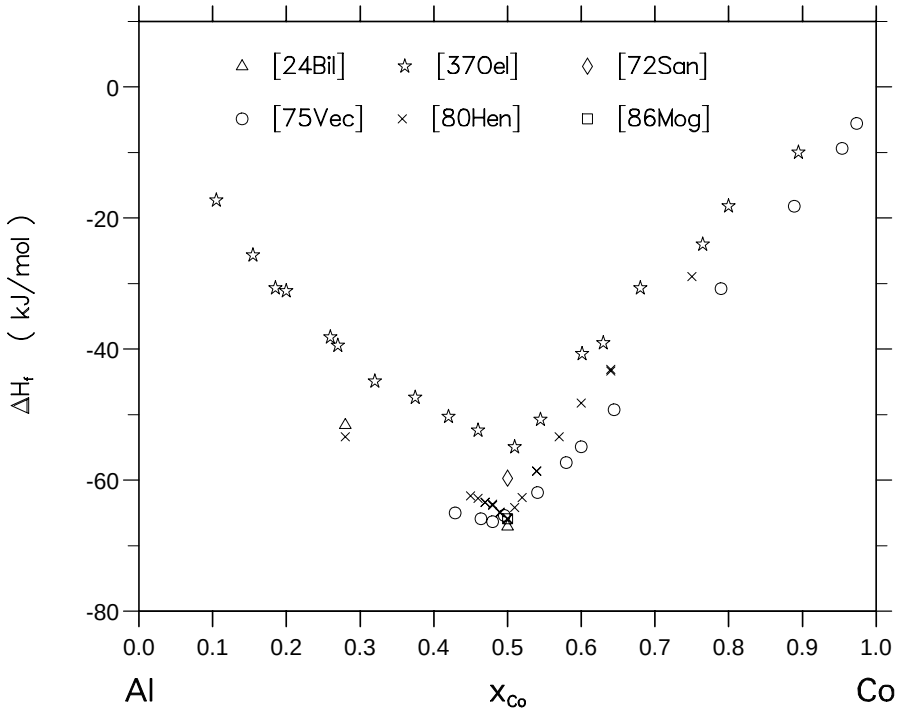


Figure 2.5: Système Al-Co. Enthalpies de formation expérimentales d'alliages solides.

Les données d'activité de l'aluminium en phase solide [68Ett, 75Vec, 85Sch] présentent une assez grande dispersion. Les données de Schaller et de Ettenberg ont été retenues pour l'optimisation des paramètres thermodynamiques décrivant le système.

2.2.2 Modélisation thermodynamique des phases

Pour la phase liquide et les solutions solides terminales , l'enthalpie libre molaire d'excès est décrite par l'équation de Redlich-Kister [48Red]. Nous avons donc utilisé pour définir l'enthalpie libre molaire de ces phases l'équation (1.8) et les relations (1.9), (1.10), (1.11), et (1.12) pages 8 et 9. D'autre part, le cobalt ayant des propriétés magnétiques, une contribution magnétique est ajoutée à l'enthalpie libre molaire des phases cubique faces centrées et hexagonale compacte. Cette contribution est définie

par la relation (1.3) page 6. La température critique et le moment magnétique moyen par atome utilisés par cette expression sont donnés par les équations (1.14) et (1.15) page 9.

Deux modèles ont été utilisés pour décrire le composé AlCo:

$$\text{(Al,Co) (Co,}\Box\text{)} \qquad \text{et} \qquad \text{(Al,Co,}\Box\text{) (Al,Co,}\Box\text{)}$$

où $\Box$ représente les lacunes. Nous avons présenté ces descriptions au paragraphe 1.3.3 page 30. La première correspond au cas particulier de la deuxième pour lequel $y'_{\Box} = 0$ et $y''_{Al} = 0$. L'enthalpie libre de cette phase est donc définie par l'équation (1.64) et les relations (1.65), (1.66) et (1.67) page 33.

Les composés Al_9Co_2, $Al_{13}Co_4$, Al_3Co et Al_5Co_2 ont été décrits comme des phases stœchiométriques. L'enthalpie libre de formation du composé Al_aCo_b dans la structure φ a été exprimée comme une fonction linéraire de la température:

$$G^{\varphi}_{\mathrm{Al_aCo_b}} - \frac{a}{a+b}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - \frac{b}{a+b}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Co}} = A^{\varphi}_{\mathrm{Al_aCo_b}} + B^{\varphi}_{\mathrm{Al_aCo_b}}\,T \qquad (2.18)$$

2.2.3 Hypothèses d'optimisation

a. Solutions de substitution

Les polynômes de Redlich-Kister utilisés pour décrire l'enthalpie libre d'excès des phases liquide et cubique à faces centrées ont été limités à l'ordre 3. Ceci impose de déterminer quatre paramètres ${}^{\nu}L^{\varphi}_{Al,Co}$ pour chacune de ces phases. Toutefois, ces paramètres ont été liés par les contraintes suivantes:

$${}^{0}L^{\varphi}_{\mathrm{Al,Co}} = -5\,{}^{2}L^{\varphi}_{\mathrm{Al,Co}} \qquad \text{et} \qquad {}^{1}L^{\varphi}_{\mathrm{Al,Co}} = -\frac{7}{3}\,{}^{3}L^{\varphi}_{\mathrm{Al,Co}} \qquad (2.19)$$

Elles imposent que la stabilité d'excès $\frac{d^2\,{}^{E}G^{\varphi}}{dx^2}$ définie par Darken [67Dar] soit nulle pour chaque composition limite correspondant aux élements purs, c'est-à-dire:

$$\frac{d^2\,{}^{E}G^{\varphi}}{dx^2} = 0 \;\text{ pour }\; x = 0 \;\text{ et }\; x = 1 \;\text{ avec }\; x = x^{\varphi}_{\mathrm{Co}} = 1 - x^{\varphi}_{\mathrm{Al}} \qquad (2.20)$$

Ainsi le nombre de paramètres indépendants est réduit à 2 (${}^{2}L^{\varphi}_{Al,Co}$ et ${}^{3}L^{\varphi}_{Al,Co}$) pour chaque phase. Ces paramètres ont été exprimés comme des fonctions linéaires de la température: ${}^{\nu}L^{\varphi}_{\mathrm{Al,Co}} = a^{\varphi}_{\nu} + b^{\varphi}_{\nu}\,T$

L'enthalpie libre d'excès de la phase hexagonale compacte n'a pas été optimisée; une valeur nulle lui a été attribuée.

Les interactions binaires magnétiques des phases cubique faces centrées et hexagonale sont considérées identiques.

b. Phase B2 (Al,Co) (Co,□)

Un grand nombre de paramètres sont nécessaires pour décrire cette phase. Toutefois, tous ne sont pas aisément accessibles. C'est pourquoi, lors de l'optimisation, les hypothèses suivantes ont été utilisées:

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Co}} = {}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Co}} \tag{2.21}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:}\square} = 5\,000 - 0.5\,T + \frac{1}{2}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al}} \qquad \text{(J/mole de formule)} \tag{2.22}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:}\square} = -\,{}^{\circ}G^{B2}_{Al:Co} + G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Co}} + G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:}\square} \tag{2.23}$$

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co,}\square} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Co,}\square} \tag{2.24}$$

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:Co}} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:}\square} \tag{2.25}$$

L'hypothèse (2.21) traduit le fait que lorsque tous les sites de la structure sont occupés par des atomes de cobalt, on retrouve la symétrie de la phase cubique centrée A2.

L'hypothèse (2.22) attribue au composé où la moitié des sites sont vides, l'autre moitié occupé par les atomes d'aluminium une enthalpie de formation qui assure son instabilité. De même, l'hypothèse (2.23) assure l'instabilité du composé Co:□. Ces deux hypothèses ne sont toutefois pas exprimées de la même manière. En effet, il ne faut pas interdire la présence de lacunes sur le deuxième sous-réseau lorsque le premier est occupé par l'aluminium puisque c'est là l'un des mécanismes de non-stœchiométrie de cette phase. Par contre, la présence simultanée de cobalt sur le premier sous-réseau et de lacunes sur le second, les deux défauts de la structure, ne doit pas se produire d'où la relation (2.23) qui associe au composé Co:□ une enthalpie de formation très positive. L'expression employée ici pour obtenir ceci résulte de la comparaison du modèle en sous-réseaux avec le modèle de Wagner-Schottky présentée section 1.3.3.c page 29.

Les paramètres d'interactions sont pris indépendants de la composition de l'autre sous-réseau par les hypothèses (2.24) et (2.25). Si les hypothèses effectuées sur les enthalpies libres des composés stœchiométriques accomplissent leur rôle, seuls les paramètres $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:Co}}$ et $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co,}\square}$ ont une influence sur les propriétés de la phase B2 calculée.

Les variations des paramètres restant à optimiser ${}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co}}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co,\square}}$ et $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:Co}}$ en fonction de la température ont été exprimées de la manière suivante:

$$ {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co}} - \frac{1}{2}\,{}^{\circ}G^{A2}_{Al} - \frac{1}{2}\,{}^{\circ}G^{A2}_{Co} = A^{\mathrm{B2}}_1 + B^{\mathrm{B2}}_1\,T \tag{2.26} $$

$$ L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:Co}} = A^{\mathrm{B2}}_2 + B^{\mathrm{B2}}_2\,T \tag{2.27} $$

$$ L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co,\square}} = A^{\mathrm{B2}}_3 + B^{\mathrm{B2}}_3\,T \tag{2.28} $$

2.2.4 Procédure d'optimisation et résultats

L'optimisation a été conduite en plusieurs étapes. Nous avons tout d'abord déterminé les variables $\mathrm{A}^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{n}}$ définies par les équations (2.26), (2.27) et (2.28) à partir des valeurs de l'enthalpie de formation de la phase B2 mesurée par Henig [80Hen].

Les variables décrivant l'enthalpie libre d'excès du liquide et les $\mathrm{B}^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{n}}$ définies par les équations (2.26), (2.27) et (2.28) ont ensuite été optimisées en introduisant les données thermodynamiques propres à la phase liquide et les équilibres monovariants entre les phases liquide et B2.

Les variables ${}^{0}Tc^{A1}_{Al,Co}$ et ${}^{1}Tc^{A1}_{Al,Co}$ ont été définies en utilisant uniquement les données expérimentales de température de Curie.

Les variables a^{A1}_{ν} et b^{A1}_{ν} ainsi que le terme d'interaction propre à la contribution magnétique ${}^{0}B_{0}{}^{A1}_{Al,Co}$ ont alors été optimisées en introduisant les équilibres impliquant la phase c.f.c.. Au cours de cette étape, les variables a^{A1}_3 et $\mathrm{b}^{\mathrm{A1}}_3$ n'étant pas contraintes par l'ensemble des valeurs expérimentales alors pris en compte, elles ont été fixées à une valeur nulle.

Enfin, les phases stœchiométriques ont été introduites l'une après l'autre. Les équilibres invariants auxquels elles participent ont progressivement été introduits. Dans cette étape, l'analyse de la force motrice de certaines phases pour les équilibres expérimentaux observés mais également à basses températures a été nécessaire pour obtenir un diagramme proche de celui présenté par McAlister [89McA]. Dans un premier temps les termes $A^{\varphi}_{\mathrm{Al_a Co_b}}$ ont été fixés aux valeurs expérimentales obtenues par Oelsen [37Oel] et seules les variables $B^{\varphi}_{\mathrm{Al_a Co_b}}$ ont été optimisées. Il a ensuite fallu optimiser également les $A^{\varphi}_{\mathrm{Al_a Co_b}}$.

Les paramètres thermodynamiques obtenus par cette procédure d'optimisation sont présentés dans l'annexe B.2.1. La figure 2.4 met en évidence le bon accord entre le diagramme ainsi calculé et les points expérimentaux.

Le tableau 2.6 permet également de comparer les températures des équilibres invariants calculés avec les valeurs expérimentales. L'écart le plus grand est de l'ordre de 4K. L'ensemble de ces résultats est tout à fait satisfaisant.

Réaction	Type	Temp. exp. (K)	Temp. calc. (K)
AlCo+A1$\rightleftharpoons$A3	Eutectoïde	575	574.6
Liquide$\rightleftharpoons$AlCo+A1	Eutectique	1673	1676.6
Liquide+AlCo$\rightleftharpoons$$Al_5Co_2$	Péritectique	1453	1450.6
Liquide+Al_5Co_2 $\rightleftharpoons$$Al_3Co$	Péritectique	1408	1405.6
Liquide+$Al_3Co$$\rightleftharpoons$$Al_{13}Co_4$	Péritectique	1366	1366.0
A1$para$ $\rightleftharpoons$AlCo+A1$ferro$	Eutectoïde		1107.2
Liquide+$Al_{13}Co_4$ $\rightleftharpoons$$Al_9Co_2$	Péritectique	1243	1243.5
Liquide$\rightleftharpoons$$Al_9Co_2$+A1	Eutectique	930	931.0

Figure 2.6: Système Al-Co. Réactions invariantes.

Les figures 2.7, 2.8 et 2.9 comparent quelques grandeurs thermodynamiques expérimentales avec les grandeurs calculées correspondantes. L'enthalpie libre partielle de l'aluminium dans le liquide et l'enthalpie de formation calculées sont en bon accord avec les données expérimentales. L'enthalpie libre partielle de l'aluminium en phase solide est en moins bon accord. Elle semble supérieure aux valeurs expérimentales d'au moins 25kJ/mol dans le domaine biphasé B2/A1 [75Vec]. Nous avons tenté de corriger ceci en augmentant le poids des valeurs expérimentales de Vecher *et al.*. Ceci a conduit à un diagramme de phases où les limites du domaine biphasé B2/A1 présentaient un trop grand écart avec les points expérimentaux. Etant donnée la grande incertitude liée aux mesures de f.e.m. nous nous sommes finalement contentés de ce faible accord.

Nous avons finalement introduit la description symétrique de la phase B2. Toutefois cette étape n'a pas nécessité une nouvelle optimisation. En effet, l'introduction de

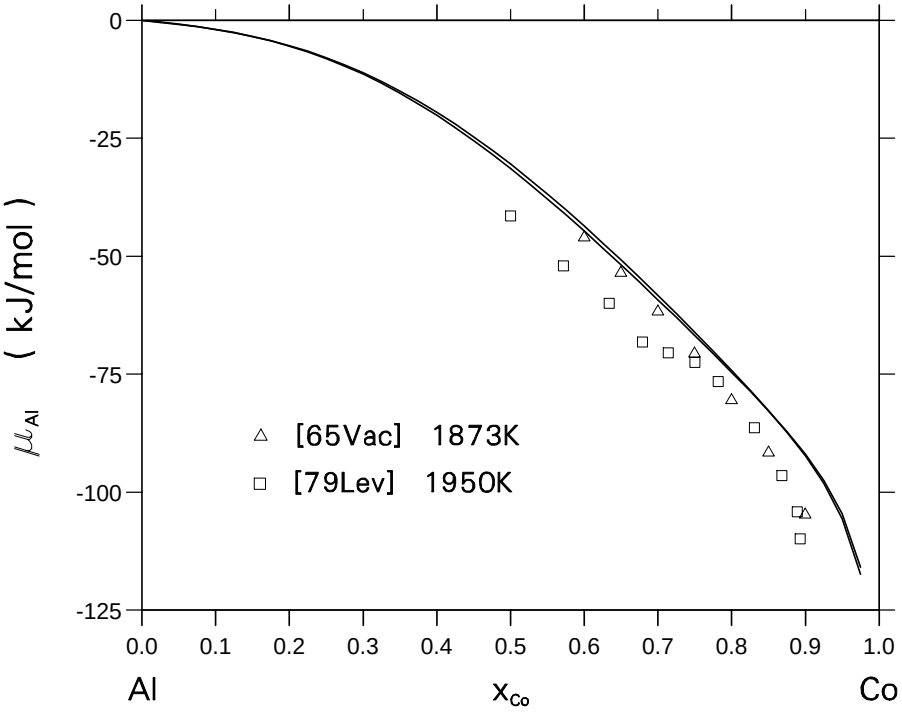


Figure 2.7: Système Al-Co. Enthalpie libre partielle de l'aluminium dans la phase liquide calculée à 1950K et 1873K

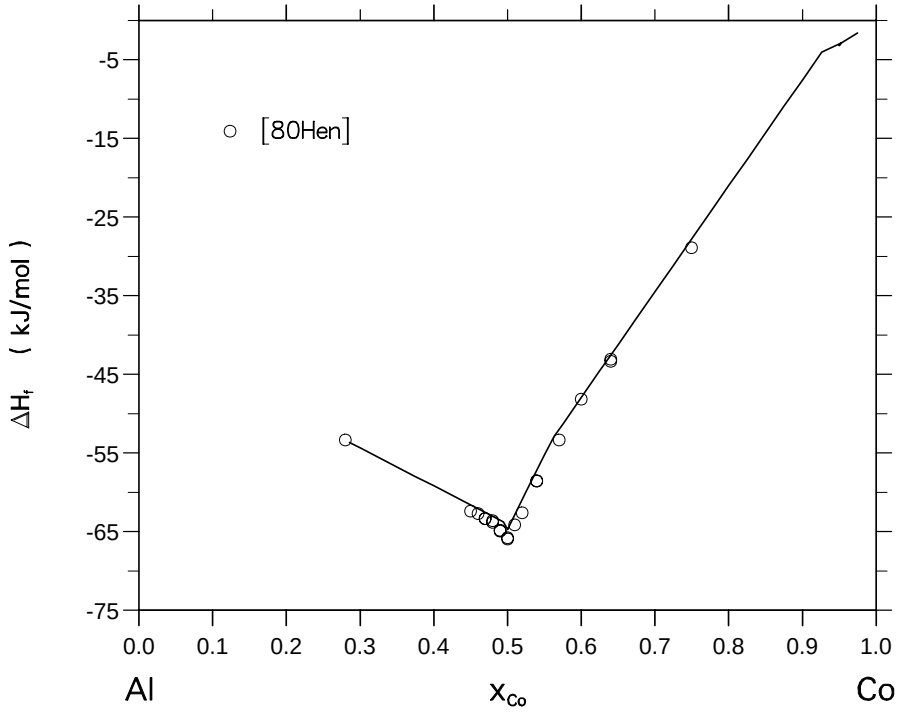


Figure 2.8: Système Al-Co. Enthalpie de mélange calculée à 1100K.

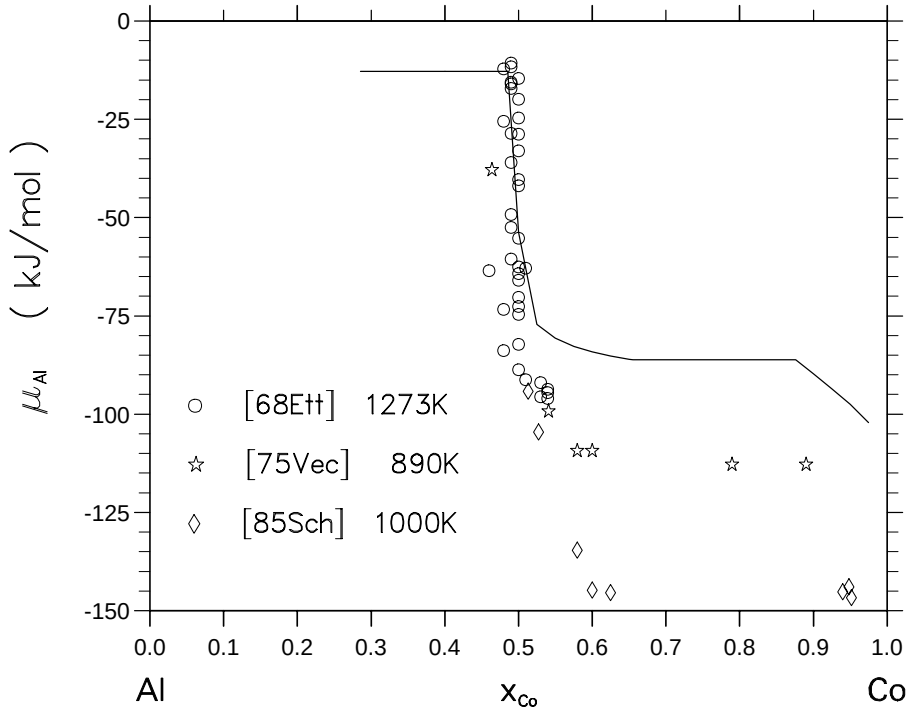


Figure 2.9: Système Al-Co. Enthalpie libre partielle de l'aluminium calculée à 1273K

quelques hypothèses simples nous a permis d'obtenir la même description qu'avec le modèle (Al,Co) (Co,□).

La symétrie de la description permet tout d'abord de réduire le nombre de paramètres en faisant les hypothèses suivantes:

$$G^{\mathrm{B2}}_{A:B} = G^{\mathrm{B2}}_{B:A} \qquad \text{et} \qquad L^{\mathrm{B2}}_{A,B:C} = L^{\mathrm{B2}}_{C:A,B} \tag{2.29}$$

Les paramètres $G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co}}$, $G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:}\square}$, $G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:}\square}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:Co}}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:}\square}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co,}\square}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Co,}\square}$ définis pour le modèle précédent ont donc permis de définir les paramètres $G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Al}}$, $G^{\mathrm{B2}}_{\square:\mathrm{Al}}$, $G^{\mathrm{B2}}_{\square:\mathrm{Co}}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Al,Co}}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\square:\mathrm{Al,Co}}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co,}\square:\mathrm{Al}}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co,}\square:\mathrm{Co}}$. Comme nous l'avons déjà remarqué pour le cobalt, la structure B2 dans laquelle tous les sites sont occupés par un même élément corespond à la structure A2. Ainsi, nous avons introduit pour $G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Al}}$ l'enthalpie libre de la phase cubique centrée A2 de l'aluminium. D'autre part, $G^{\mathrm{B2}}_{\square:\square}$ a été pris nul. En effet, le composé □:□ est hypothétique; il ne permet de décrire aucune composition du système considéré. La valeur de son enthapie libre ne devrait donc pas influer sur la description. De plus, l'ensemble des autres paramètres contribue à situer la répartition stable loin de ce coin de l'hyper-espace des fractions de site.

$$G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Al}} = {}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al}}, \qquad G^{\mathrm{B2}}_{\square:\square} = 0 \tag{2.30}$$

Ces hypothèses permettent de calculer un diagramme de phases proche de celui calculé avec la description non-symétrique. Toutefois, la solubilité de Al et de Co dans la phase B2 augmente trop à haute température. Ainsi, la composition en % at. d'aluminium dans cette phase passe de 78.7 à 80.5 pour l'eutectique $liquide \rightleftharpoons B2 + A1$ et de 46.8 à 43.6 pour le péritectique $liquide + B2 \rightleftharpoons Al_5Co_2$. La simple introduction d'un terme

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:Al}} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Al,Co}} = 50 \text{ kJ/mol} \tag{2.31}$$

permet d'obtenir un diagramme identique à celui calculé avec l'autre description.

Les paramètres thermodynamiques ainsi obtenue est également présentée dans l'annexe B.2.1. Les deux descriptions de la phase B2 ainsi obtenues peuvent être utilisées indifféremment.

2.2.5 Conclusion

La phase liquide et les solutions de substitution basées sur le cobalt (h.c.p. A3 à basse température et c.f.c. A1 à haute température) et l'aluminium (c.f.c. A1) ont été décrite à l'aide du modèle de Redlich-Kister. La phase AlCo de structure B2 a été décrite à l'aide du modèle en sous-réseaux avec deux modèles. Le premier, (Al,Co) (Co,□), rend compte du mécanisme de non-stœchiométrie par triples défauts mis en évidence pour ce composé. Le deuxième, (Al,Co,□) (Al,Co,□), constitue une généralisation du premier en tenant compte de la symétrie de la structure cristalline. Les composés Al_9Co_2, $Al_{13}Co_4$, Al_3Co et Al_5Co_2 ont été modélisés comme des phases stœchiométriques. La procédure d'optimisation menée a permis d'obtenir un accord satisfaisant avec la plupart des données expérimentales disponibles sur ce système. L'introduction d'hypothèses sur les paramètres du modèle symétrique de la phase B2 a permis d'obtenir deux descriptions équivalentes avec une seule procédure d'optimisation.

2.3 Al-Ni

2.3.1 Données expérimentales

De nombreuses données expérimentales de diagramme de phases et de propriétés thermodynamiques existent pour le système Al-Ni.

a. Diagramme de phases

Les phases stables de ce système sont présentées dans le tableau 2.5.

Phase		Composition at. % Ni	Structure	Type
(Al)	γ	0 à 0.11	A1	Cu
Al_3Ni		25	$D0_{11}$	Fe_3C
Al_3Ni_2		36.8 à 41.5	$D5_{13}$	Al_3Ni_2
AlNi	β	42 à 69.2	B2	CsCl
Al_3Ni_5		64 à $\sim$68		Al_3Ni_5
$AlNi_3$	γ'	73 à 76	$L1_2$	$AuCu_3$
(Ni)	γ	78.8 à 100	A1	Cu

Tableau 2.5: Phases stables dans le système Al-Ni

La figure 2.10 présente les données expérimentales du diagramme de phases obtenus par les différentes études menées sur ce système. Le diagramme tracé par Okamoto [93Oka] est également représenté sur cette figure. Dans l'ensemble, ces différents résultats sont en bon accord. Il apparaît toutefois un écart important sur les données de solubilité de l'aluminium dans la solution solide riche en nickel γ. Alexander et Vaughan [37Ale], qui ont entrepris la première étude exhaustive de ce système, indique une solubilité inférieure à celles raportées par les travaux les plus récents.

Le grand nombre de points présents sur cette figure dans la zone des équilibres entre la phase γ' et le liquide ne permet pas de les distinguer. Ce grand nombre de points est en partie dû à l'incertitude liée à la nature des équilibres invariants conduisant à la formation de la phase γ'. Alexander et Vaughan [37Ale] ont présenté les équilibres suivants:

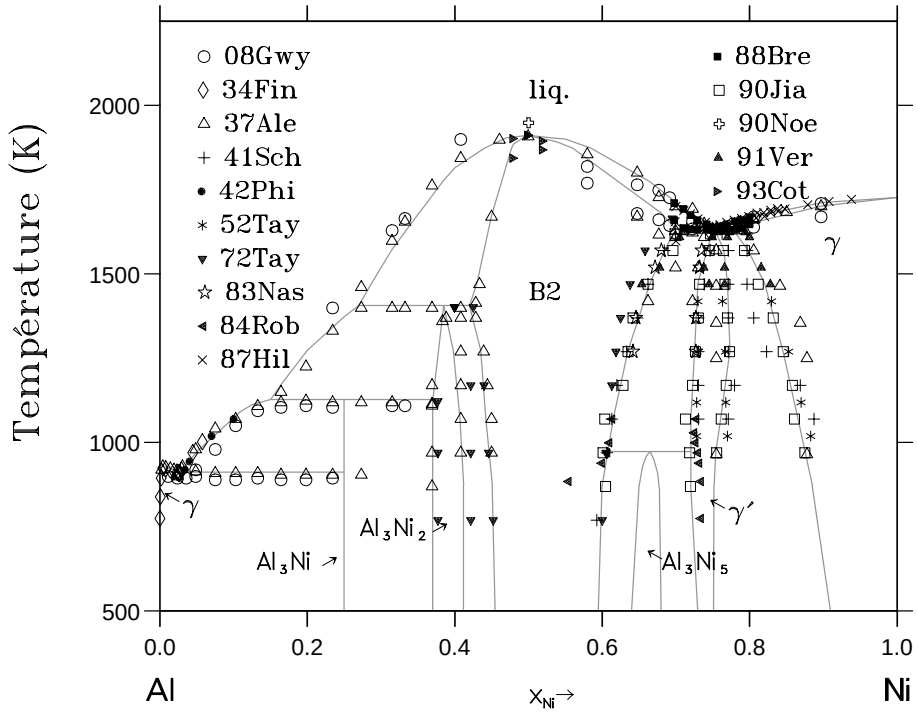


Figure 2.10: Système Al-Ni. Données expérimentales du diagramme de phase.

$$\text{liquide} \rightleftharpoons \gamma + \gamma' \text{ à } 1385°\text{C } (1658\text{K})$$
$$\text{liquide} + \beta \rightleftharpoons \gamma' \text{ à } 1395°\text{C } (1668\text{K})$$

qui différent sensiblement de ceux introduits par Schramm [41Sch2]:

$$\text{liquide} + \gamma \rightleftharpoons \gamma' \text{ à } 1362°\text{C } (1635\text{K})$$
$$\text{liquide} \rightleftharpoons \gamma' + \beta \text{ à } 1360°\text{C } (1633\text{K})$$

Les récents travaux de Hilpert *et al.* [87Hil, 88Bre] montrent que la réaction eutectique a bien lieu avec la phase β comme l'indiquait Schramm. Les températures invariantes mesurées par [87Hil] sont de 1642K pour la réaction eutectique et 1645K pour la réaction péritectique soit environ 10K plus élevée que celles rapportées par Schramm. L'évolution des techniques et l'attention portée à la pureté des matériaux utilisés par Hilpert *et al.* permettent de rejeter les équilibres proposés par Alexander et Vaughan.

b. Propriétés thermodynamiques

Les tableaux 2.6 et 2.7 présentent les références des travaux ayant déterminé expérimentalement les grandeurs thermodynamiques de ce système. Ces tableaux indiquent les techniques expérimentales employées par les expérimentateurs cités en référence, les domaines de température et de composition explorés, ainsi que les grandeurs thermodynamiques expérimentales obtenues.

Réf.	Méthode expérimentale	T (K)	at.% d'Al	Données expérimentales
[37Oel]	Calorimétrie de mélange de métaux liquides	1600	0 – 100	ΔH_f^{φ} à 298K (alliages solides)
[58Kub]	Calorimétrie directe à partir de poudres		0 – 100	ΔH_f^{φ} à 548K (alliages solides)
[70San]	Calorimétrie	1923	0 – 100	ΔH_f^{liq}
[71Pra]	Calorimétrie à chute dans Sn	676	50	ΔH_f^{B2}
[72Dyu]	Calorimétrie	1873	0 – 3	$\Delta H_{Ni}^{liq.}$
[74Dan]	Calorimétrie de dissolution dans Al	1023	40 – 55	ΔH_f^{B2}
[75Hen]	Calorimétrie de dissolution dans Al	1100 1100	98 – 100 42 – 54	$\Delta H_{Ni}^{liq.}$ ΔH_f
[83Giz]	Calorimétrie de dissolution haute température	1773	50 – 100	$\Delta H_{Ni}^{liq.}$, $\Delta H_{Al}^{liq.}$, $\Delta H_f^{liq.}$
[87San]	D.S.C.		25, 60, 75	ΔH_f^{φ} à 298K
[90Kek]	Calorimétrie de dissolution dans Al	1123	25	$\Delta H_f^{AlNi_3}$ à 298K
[90Sud]		1800	50 – 100	$\Delta H_{Ni}^{liq.}$, $\Delta H_{Al}^{liq.}$, $\Delta H_f^{liq.}$

Tableau 2.6: Système Al-Ni. Données expérimentales d'enthalpie de formation et d'enthalpie partielle.

Réf.	Méthode expérimentale	T (K)	at.% Al	Données expérimentales
[65Vac]	Partage de Al entre Ag et Ni Intégration de Gibbs-Duhem	1873	0 – 40	a_{Al} (*) a_{Ni} (*)
[64Ste]	Méthode isopiestique	1200 – 1400	20 – 60	a_{Al} à 1273K
[66Mal]	f.é.m, électrolyte sels fondus	1045 – 1180	0 – 25	μ_{Al}
[69Han]	Intégration de Gibbs-Duhem des résultats de [64Ste]	1273	0 – 100	a_{Ni}
[74Esk]	f.é.m., électrolyte solide	933 – 1030	2 – 71	ΔH_m, ΔG_m, ΔS_m à 980K (**)
[79Sch]	f.é.m., électrolyte sels fondus	1100	85 – 100	a_{Al}
[80Joh]	Spectrométrie de masse	1757 – 2100	0 – 50	a_{Ni} à 2000K (*)
[86Ofo]	Spectrométrie de masse	1173 – 1483	0 – 100	a_{Al}, a_{Ni}, ΔG_m à 1423K
[90Hil]	Spectrométrie de masse	1650 – 1730	0 – 30	a_{Al}, a_{Ni}, ΔG_m à 1728K (*)
		1400 – 1700	0 – 30	a_{Al}, a_{Ni}, ΔG_m à 1600K
		1389 – 1614	25	$\Delta H_f^{AlNi_3}$, $\Delta G_f^{AlNi_3}$ $\Delta S_f^{AlNi_3}$ à 1600K

(*) Données relatives à l'état liquide
(**) Seules les valeurs intégrales sont publiées

Tableau 2.7: Système Al-Ni. Données expérimentales d'activité.

2.3.2 Evaluations thermodynamiques antérieures

Plusieurs calculs thermodynamiques ont été effectués pour décrire le diagramme de phases de ce système.

Kaufman et Nesor [78Kau] ont considéré que la phase B2 était une solution de substitution comme la phase c.f.c. et le liquide, tandis que les phases γ', Al_3Ni_2 et Al_3Ni étaient décrites comme des phases stœchiométriques.

La C.V.M. développée par Kikuchi [51Kik, 78Kik] a également été employée par Sigli et Sanchez [85Sig] , Carlsson et Sanchez [88Car], Colinet *et al.* [92Col], Sluiter *et al.* [92Slu] et Pasturel *et al.* [92Pas] pour calculer tout ou partie de ce diagramme de phases.

Le diagramme calculé par Ansara et al. [88Ans] utilise pour la phase γ et la phase γ' la description que nous avons présenté au paragraphe 1.4.2.a. La phase B2 est décrite par le modèle à deux sous-réseaux (Al,Ni) (Ni,□). La phase Al_3Ni_2 est également décrite avec deux sous-réseaux comme une phase ordonnée de la structure hexagonale compacte. Ce diagramme est représenté sur la figure 2.11 avec les données expérimentales. Il présente un assez bon accord avec les données expérimentales. Toutefois, il ne décrit pas très bien les points les plus récents concernant les équilibres γ/γ' qui nous intéressent tout particulièrement. La figure 2.12 représente l'eutectique et le péritectique impliquant la phase γ' calculés d'après [88Ans]. La nature des équilibres invariants calculés diffère également de celle établie par les derniers résultats expérimentaux.

Jia [93Jia] a calculé ce diagramme en modélisant la phase $L1_2$ avec deux modèles différents de part et d'autre de la stœchiométrie: Al_3 (Al,Ni) et $(Al,Ni)_3$ Ni.

2.3.3 Modélisation thermodynamique des phases

L'enthalpie libre molaire d'excès de la phase liquide est décrite par l'équation de Redlich-Kister [48Red]. Nous avons donc utilisé pour définir l'enthalpie libre molaire de cette phase l'équation (1.8) et les relations (1.9), (1.10), (1.11) et (1.12) pages 8 et 9.

Comme dans le système Al-Co, la phase de structure B2 a été décrite avec deux modèles: (Al,Ni) (Ni,□) et (Al,Ni,□) (Al,Ni,□)

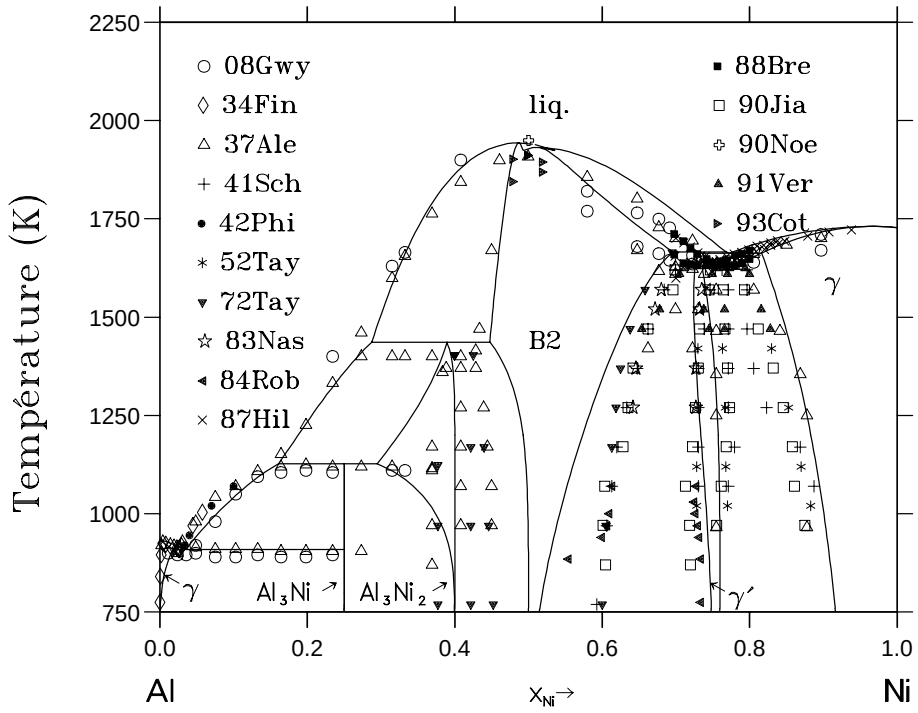


Figure 2.11: Système Al-Ni. Diagramme de phases calculé [88Ans]

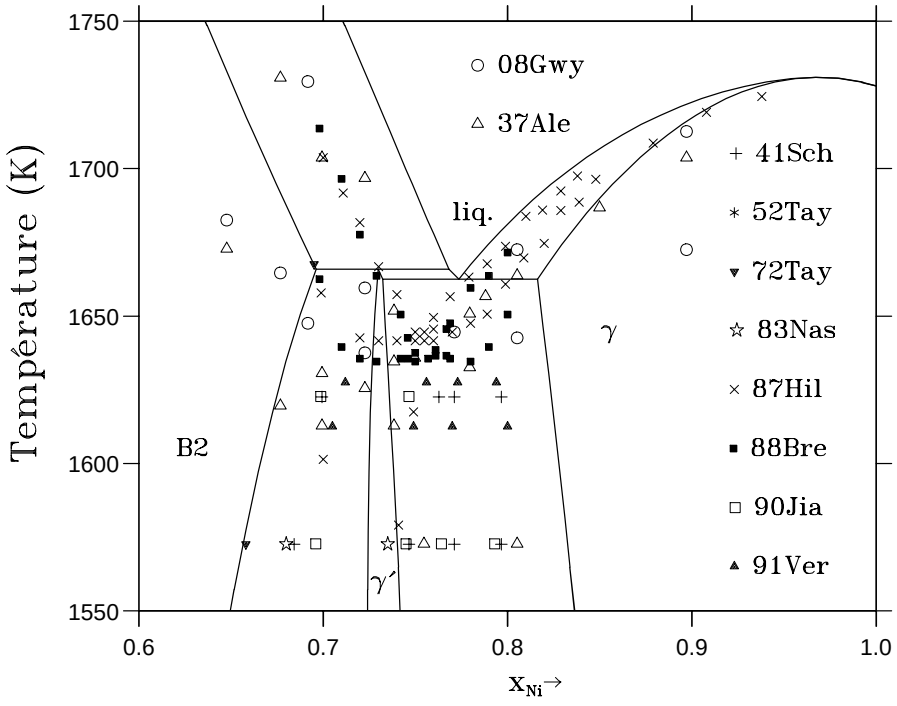


Figure 2.12: Système Al-Ni. Réactions eutectique et péritectique impliquant la phase γ' [88Ans].

présentés au paragraphe 1.3.3 page 30. Ainsi, l'enthalpie libre de cette phase est-elle définie par l'équation (1.64) et les relations (1.65), (1.66) et (1.67) page 33.

Les phases γ et γ' ont été décrites avec un seul ensemble de paramètres thermodynamiques à l'aide du modèle en sous-réseaux comme présenté au chapitre 1.4. Ces phases ont, dans un premier temps, été modélisées avec deux sous-réseaux:

$$(\mathrm{Al,Ni})_3 \quad (\mathrm{Al,Ni})$$

Rappelons que l'enthalpie libre molaire totale de ces phases est exprimée par l'équation (1.106) page 51 c'est-à-dire:

$$G_m^{\varphi} = G^{A1}(x_i^{\varphi}) + G^{L12}(y_i^{(s)\varphi}) - G^{L12}(x_i^{\varphi} = y_i^{(s)\varphi}) \tag{2.32}$$

Le terme $G^{A1}(x_i^{\varphi})$ est traité comme l'enthalpie libre totale d'une solution de substitution. L'enthalpie libre d'excès de cette partie est décrite par l'équation de Redlich-Kister [48Red]. Il est donc également donné par l'équation (1.64) et les relations (1.65), (1.66) et (1.67) page 33. Le terme $G^{L12}(y_i^{(s)\varphi}) - G^{L12}(x_i^{\varphi} = y_i^{(s)\varphi})$ modélise seul le phénomène de mise en ordre. L'expression de $G^{L12}(y_i^{(s)\varphi})$ a été donnée au paragraphe 1.4.2.a. Les paramètres intervenant dans cette définition ont été liés par les contraintes suivantes permettant d'obtenir un extremum pour la phase désordonnée quelle que soit la composition de la phase considérée:

$$\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{L12}_{Al:Al} - {}^{\circ}G^{A1}_{Al} = 0 && {}^{0}L^{ord}_{Al,Ni:Al} = {}^{0}L^{ord}_{Al,Ni:Ni} = 6\ u_1 + 3\ u_3\\
&{}^{\circ}G^{L12}_{Al:Ni} - \frac{3}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Al} - \frac{1}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 3\ u_1 && {}^{0}L^{ord}_{Al:Al,Ni} = {}^{0}L^{ord}_{Ni:Al,Ni} = u_3\\
&{}^{\circ}G^{ord}_{Ni:Al} - \frac{3}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Ni} - \frac{1}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Al} = 3\ u_1 && {}^{1}L^{ord}_{Al,Ni:Al} = {}^{1}L^{ord}_{Al,Ni:Ni} = 3\ u_4\\
&{}^{\circ}G^{L12}_{Ni:Ni} - {}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 0 && {}^{1}L^{ord}_{Al:Al,Ni} = {}^{1}L^{ord}_{Ni:Al,Ni} = u_4
\end{aligned}$$

La phase Al_3Ni_2 a été décrite à l'aide du modèle en sous-réseau selon le schèma suivant: $Al_3\ (Al,Ni)_2\ (Ni,\Box)$.

Cette phase s'écarterait donc de la composition Al_3Ni_2 par deux types de défauts:

. la présence d'atomes de nickel interstitiels sur le troisième site lorsque la composition s'éloigne de la stœchiométrie par excès de nickel,

. la présence d'atomes d'aluminium sur le site du nickel (deuxième sous-réseau) dans le cas d'excès d'aluminium.

Cette description résulte du fait que, pour cette phase, le volume atomique augmente de part et d'autre de la composition stœchiométrique Al_3Ni_2 [82Kat]. Côté riche en aluminium, la taille relative des atomes fait penser que la présence d'atomes d'aluminium

en position interstitielle est improbable; on préfère donc la substitution des atomes de nickel par l'aluminium. Côté nickel, seule la présence de nickel en position interstitielle permet d'expliquer l'augmentation du volume spécifique observé. De plus, la structure de cette phase correspond à celle de la structure B2 où un ordre est apparu entre les atomes de nickel et les lacunes dans le rapport 2/1. L'ensemble de ces remarques nous a conduit à choisir la description ci-dessus. Cette description comprenant des lacunes, l'enthalpie libre molaire de cette phase est donnée par l'équation générale (1.35) page 13 qui conduit dans le cas présent à l'expression suivante:

$$G_{ma}^{Al_3Ni_2} = \frac{{}^{ref}G^{Al_3Ni_2} + {}^{id}G^{Al_3Ni_2} + {}^{ex}G^{Al_3Ni_2}}{1 - \frac{1}{6}\, y_{\Box}^{(3)}} \tag{2.33}$$

avec
$${}^{ref}G^{Al_3Ni_2} = \sum_i \sum_j y_i^{(2)}\; y_j^{(3)}\; {}^{\circ}G_{Al:i:j}^{Al_3Ni_2} \tag{2.34}$$

$${}^{id}G^{Al_3Ni_2} = R\,T\,\left[\,\frac{2}{6}\,\sum_i\, y_i^{(2)}\; ln(y_i^{(2)}) + \frac{1}{6}\,\sum_i\, y_i^{(3)}\; ln(y_i^{(3)})\,\right] \tag{2.35}$$

$${}^{E}G^{Al_3Ni_2} = y_{Al}^{(2)}\; y_{Ni}^{(2)} \sum_i\, y_i^{(3)}\; L_{Al:Al,Ni:i}^{Al_3Ni_2} + y_{Ni}^{(3)}\; y_{\Box}^{(3)}\; \sum_i\, y_i^{(2)}\; L_{Al:i:Ni,\Box}^{Al_3Ni_2} \tag{2.36}$$

Les phases Al_3Ni_5 et Al_3Ni ont été décrites comme des phases stœchiométriques. L'enthalpie libre molaire $G_{Al_aNi_b}^{\varphi}$ de la phase Al_aNi_b dans la structure φ ainsi décrite est définie de la manière suivante:

$$G_{Al_aNi_b}^{\varphi} - \frac{a}{a+b}\,{}^{\circ}G_{Al}^{A1} - \frac{b}{a+b}\,{}^{\circ}G_{Ni}^{A1} = A_{Al_aNi_b}^{\varphi} + B_{Al_aNi_b}^{\varphi}\,T \tag{2.37}$$

2.3.4 Procédure d'optimisation

a. Liquide, B2 et A1

Dans un premier temps, les paramètres des phases liquide, c.f.c. A1 et du composé AlNi ont été optimisés par le programme BINGSS en ne tenant compte que des données expérimentales concernant ces trois phases.

L'ordre du polynôme de Redlich-Kister décrivant l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide a été réduit à 4, celui de la phase A1 à 3.

Comme pour le système Al-Co, le nombre de paramètres à optimiser a été réduit en introduisant des contraintes sur la stabilité d'excès imposant:
$\frac{d^2\,{}^{E}G^{liq.}}{dx^2} = 0$ pour x=0 et x=1 avec $x = x_{Ni}^{liq} = 1 - x_{Al}^{liq}$:

$${}^{0}L_{Al,Ni}^{liq} = -\,5\;{}^{2}L_{Al,Ni}^{liq} - 9\;{}^{4}L_{Al,Ni}^{liq} \quad \text{et} \quad {}^{1}L_{Al,Ni}^{liq} = -\,\frac{7}{3}\;{}^{3}L_{Al,Ni}^{liq} \tag{2.38}$$

et $\frac{d^2\,{}^E G^{A1}}{dx^2} = 0$ pour x=1 avec $x = x_{Ni}^{A1} = 1 - x_{Al}^{A1}$:

$$ {}^0L_{Al,Ni}^{A1} = 3\ {}^1L_{Al,Ni}^{A1} - 5\ {}^2L_{Al,Ni}^{A1} + 7\ {}^3L_{Al,Ni}^{A1} \tag{2.39} $$

Enfin, les paramètres restant à optimiser ont été exprimés comme des fonctions linéaires de la température.

$$ {}^\nu L_{Al,Ni}^{liq} = a_\nu^{liq} + b_\nu^{liq}\,T \qquad\qquad {}^\nu L_{Al,Ni}^{A1} = a_\nu^{A1} + b_\nu^{A1}\,T $$

Pour la phase B2, des hypothèses permettant de réduire le nombre de variables à optimiser ont également été introduites. Celles-ci sont du même type que celles introduites pour cette phase dans le système Al-Co.

$$ {}^\circ G_{Ni:Ni}^{B2} = {}^\circ G_{Ni}^{A2} \tag{2.40} $$

$$ {}^\circ G_{Al:\square}^{B2} = 5000 - 0.5\,T + \frac{1}{2}\,{}^\circ G_{Al}^{A2} \qquad \text{(J/mole de formule)} \tag{2.41} $$

$$ {}^\circ G_{Ni:\square}^{B2} = -\ {}^\circ G_{Al:Ni}^{B2} + {}^\circ G_{Ni:Ni}^{B2} + {}^\circ G_{Al:\square}^{B2} \tag{2.42} $$

$$ L_{Al,Ni:Ni}^{B2} = L_{Al,Ni:\square}^{B2} \tag{2.43} $$

$$ L_{Al:Ni,\square}^{B2} = L_{Ni:Ni,\square}^{B2} \tag{2.44} $$

b. Phase $L1_2$

Les paramètres décrivant l'ordre dans la structure c.f.c. ont ensuite été optimisés en introduisant les équilibres expérimentaux impliquant la phase $L1_2$.

Les valeurs des variables u_1, u_3, et u_4 obtenues par Ansara *et al.* [88Ans] ont été utilisées comme valeurs initiales. Nous avons en particulier conservé la valeur nulle de u_3. L'optimisation de u_1 et u_4, fonctions linéaires de la température, a été menée avec le logiciel PARROT [84Jan], tout comme les étapes suivantes.

c. Phase Al_3Ni_2

La phase Al_3Ni_2 a ensuite été introduite. Le grand nombre de paramètres décrivant cette phase nous a conduit à faire les hypothèses suivantes:

$$ {}^\circ\mathrm{G}_{\mathrm{Al:Al:}\square}^{\mathrm{Al_3Ni_2}} = 5000 - 0.5\ \mathrm{T} + \frac{5}{6}\,{}^\circ\mathrm{G}_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{A2}} \tag{2.45} $$

$$ {}^\circ\mathrm{G}_{\mathrm{Al:Ni:Ni}}^{\mathrm{Al_3Ni_2}} = 5000 + {}^\circ\mathrm{G}_{\mathrm{Al:Ni}}^{\mathrm{B2}} \tag{2.46} $$

$$ {}^\circ\mathrm{G}_{\mathrm{Al:Al:Ni}}^{\mathrm{Al_3Ni_2}} = -\ {}^\circ\mathrm{G}_{\mathrm{Al:Ni:}\square}^{\mathrm{Al_3Ni_2}} + {}^\circ\mathrm{G}_{\mathrm{Al:Al:}\square}^{\mathrm{Al_3Ni_2}} + {}^\circ\mathrm{G}_{\mathrm{Al:Ni:Ni}}^{\mathrm{Al_3Ni_2}} \tag{2.47} $$

$$L^{Al_3Ni_2}_{Al:Al,Ni:Ni} = L^{Al_3Ni_2}_{Al:Al,Ni:\Box} \tag{2.48}$$

$$L^{Al_3Ni_2}_{Al:Al:Ni,\Box} = L^{Al_3Ni_2}_{Al:Ni:Ni,\Box} \tag{2.49}$$

Les équations (2.45), (2.46), (2.47) traduisent l'instabilité des composés Al:Al:□, Al:Ni:Ni, et Al:Al:Ni, le dernier de ceux-ci conjugant les deux défauts de la structure étant particulièrement instable. Les termes restant à optimiser ont été exprimés comme des fonctions linéaires de la température:

$$^{\circ}G^{Al_3Ni_2}_{Al:Ni:\Box} - \frac{3}{6}\,^{\circ}G^{A2}_{Al} - \frac{2}{6}\,^{\circ}G^{A2}_{Ni} = A_1^{Al_3Ni_2} + B_1^{Al_3Ni_2}\,T \tag{2.50}$$

$$L^{Al_3Ni_2}_{Al:Al,Ni:\Box} = A_2^{Al_3Ni_2} + B_2^{Al_3Ni_2}\,T \tag{2.51}$$

$$L^{Al_3Ni_2}_{Al:Ni:Ni,\Box} = A_3^{Al_3Ni_2} + B_3^{Al_3Ni_2}\,T \tag{2.52}$$

d. Al_3Ni et Al_3Ni_5

La dernière étape de l'optimisation a été l'introduction des deux phases stœchiométriques Al_3Ni et Al_3Ni_5 en considérant les équilibres expérimentaux les impliquant.

2.3.5 Résultats et discussion

a. Résultats de l'optimisation

Les paramètres thermodynamiques obtenus par cette procédure d'optimisation sont présentés par l'annexe B.2.3. Ils permettent de calculer le diagramme de phases présenté par la figure 2.13. Un agrandissement de cette figure dans la zone de la fusion de la phase γ' est représenté figure 2.14. Les températures et les compositions calculées pour les équilibres invariants apparaissent dans le tableau 2.3.5. L'ensemble de ces résultats présente un bon accord avec les données expérimentales du diagramme de phases. Les réactions péritectique et eutectique impliquant la phase γ' sont de même nature que celles indiquées par les récents travaux de Hilpert *et al.* La température de fusion congruente de la phase B2 (1949K) est nettement supérieure à celle préconisée par Nash *et al.* [91Nas] (1911K). Elle est toutefois en accord avec les récentes déterminations de Cotton *et al.* [93Cot] et Noebe [90Noe].

La figure 2.15 présente l'enthalpie de la phase liquide calculée à 1800K comparée aux valeurs expérimentales mesurées par Oelsen [37Oel], Sandakov [72San], Dyubanov [72Dyu], Gizenko [83Giz], Sudavkova [90Sud] et Hayer [91Hay]. Le grand écart observé avec certains points de Oelsen s'explique par le fait qu'à 1600K le composé AlNi est

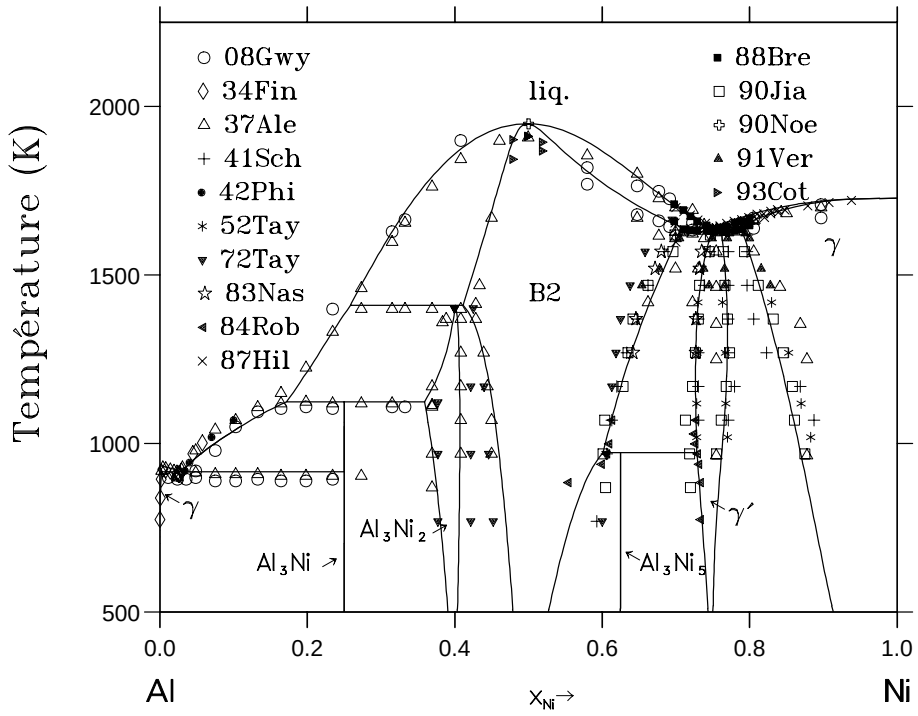


Figure 2.13: Système Al-Ni. Diagramme de phases calculé et points expérimentaux.

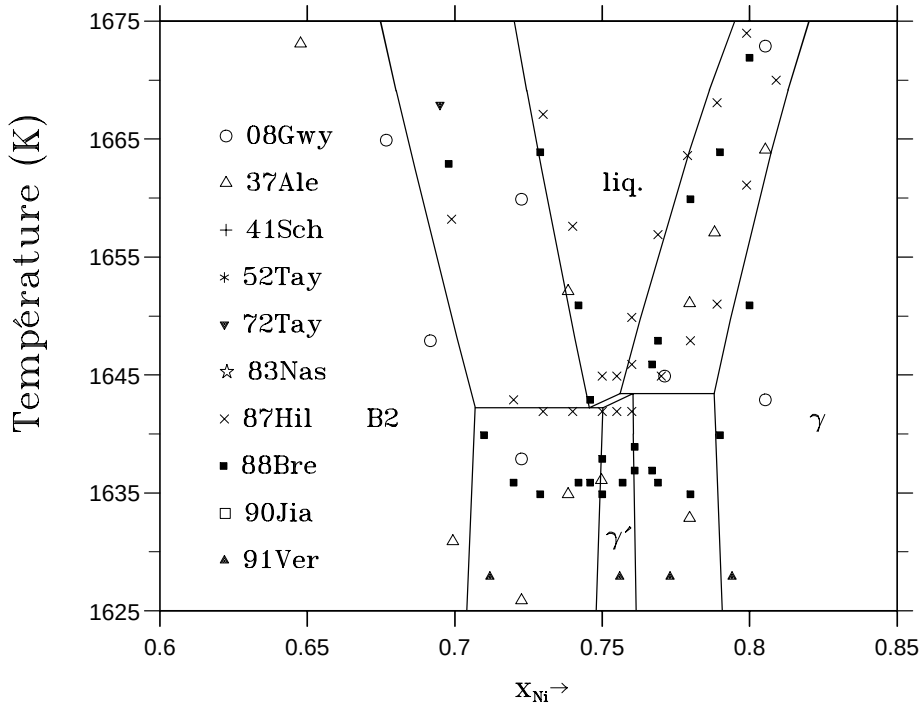


Figure 2.14: Système Al-Ni. Réactions eutectique et péritectique calculées.

Réaction	Type	% at. Ni			T (K)
Liq. $+ \gamma \rightleftharpoons \gamma'$	Péritectique	75.6	78.8	76.0	1643.4
Liq. $\rightleftharpoons$ B2 $+ \gamma'$	Eutectique	74.6	70.7	75.0	1642.2
Liq. $+$ B2 $\rightleftharpoons Al_3Ni_2$	Péritectique	25.8	41.1	40.1	1410.3
Liq. $+ Al_3Ni_2 \rightleftharpoons Al_3Ni$	Péritectique	17.2	35.9	25.0	1123.6
Liq. $\rightleftharpoons Al_3Ni + \gamma$	Eutectique	3.0	25.0	0.2	916.5
$\gamma' +$ B2 $\rightleftharpoons Al_3Ni_5$	Péritectoïde	72.8	60.1	62.5	972.9

Tableau 2.8: Système Al-Ni. Réactions invariantes calculées.

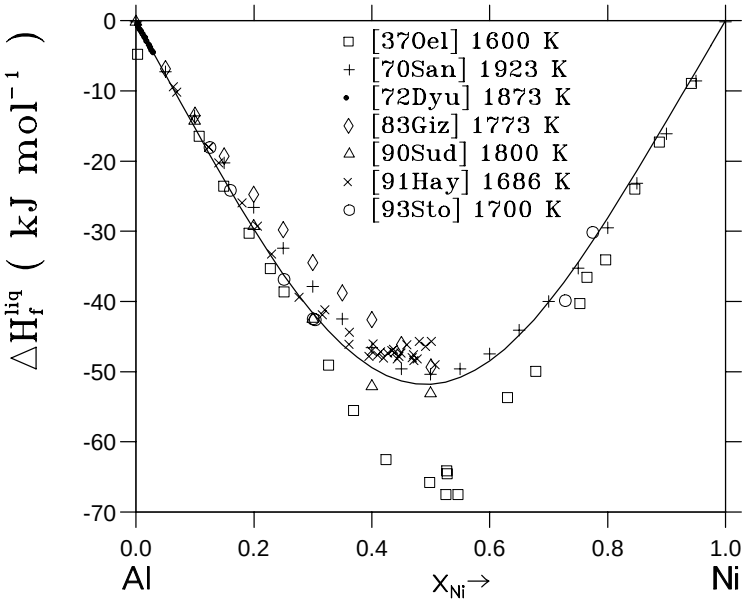


Figure 2.15: Système Al-Ni. Enthalpie de formation d'alliages calculée à 1800K référée aux éléments liquides, comparée aux résultats expérimentaux disponibles.

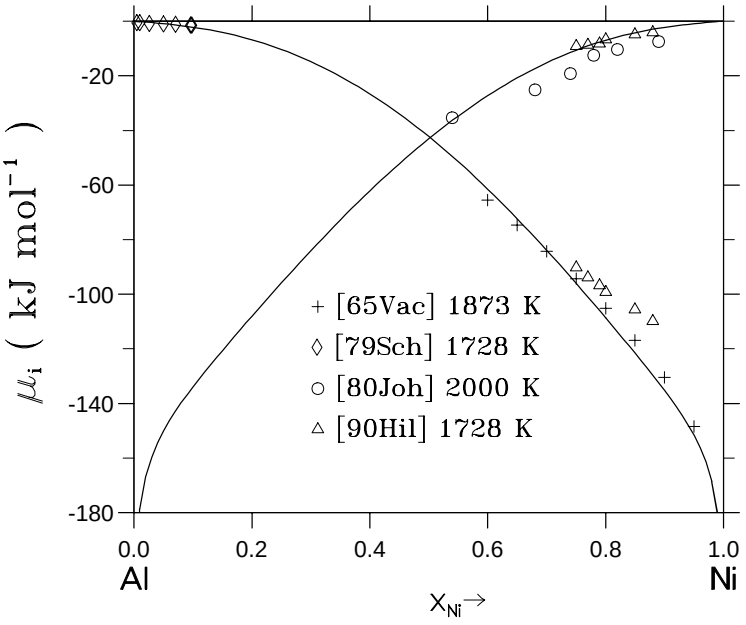


Figure 2.16: Système Al-Ni. Enthalpies libres partielles dans la phase liquide calculées à 2000K référées aux éléments liquides, comparées aux données expérimentales disponibles.

encore stable. La figure 2.16 représente les enthalpies libres partielles du nickel et de l'aluminium dans la phase liquide comparées aux résultats expérimentaux. Ces deux figures montrent que les grandeurs thermodynamiques calculées grâce à la description thermodynamique obtenue pour la phase liquide présentent un bon accord avec les données expérimentales.

La figure 2.17 représente les enthalpies calculées des différentes phases solides non-stœchiométriques. La figure 2.18 représente les enthalpies libres partielles du nickel et de l'aluminium calculées à 1273K et 1600K. Les grandeurs calculées sont en accord satisfaisant avec l'ensemble des données expérimentales représentées sur ces figures.

Le tableau 2.9 compare les propriétés thermodynamiques de la phase γ' avec les données obtenues par Hilpert *et al.* [90Hil], Eskov *et al.* [74Esk], Kek et Sommer [90Kek] et Santandrea [87San]. L'accord entre valeurs calculées et données expérimentales est satisfaisant si l'on considère les résultats de Kek et de Hilpert; il l'est moins pour ceux de Eskov et de Sandakov.

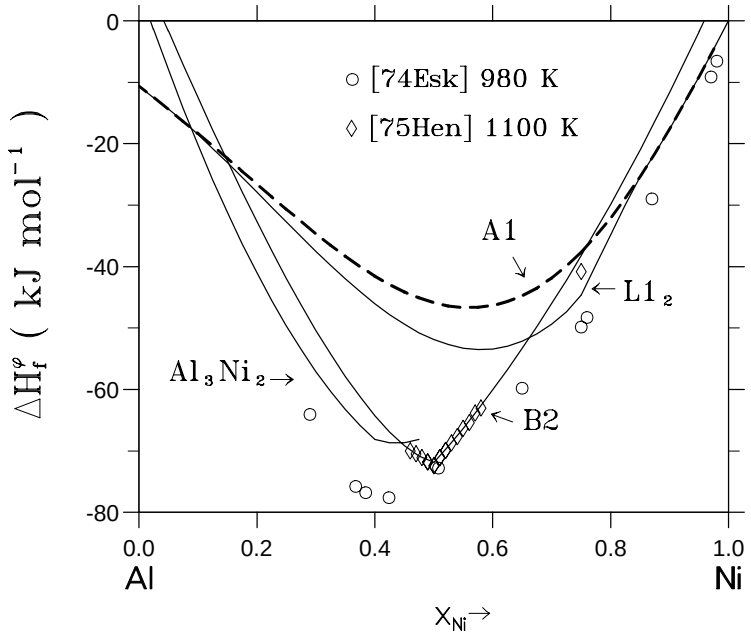


Figure 2.17: Système Al-Ni. Enthalpie de formation des phases solides calculée à 1100K

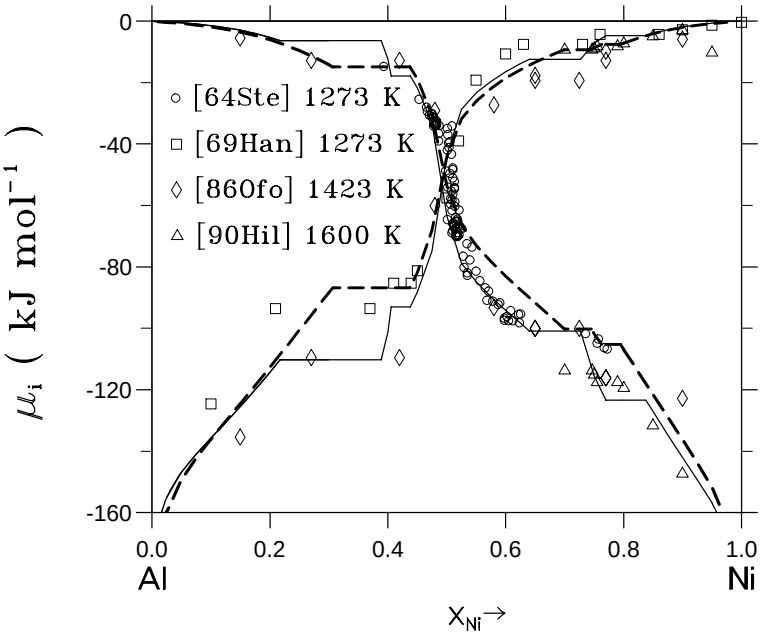


Figure 2.18: Système Al-Ni. Enthalpies libres partielles calculées à 1273K (—) et 1600K (– – –) référées au nickel c.f.c. A1 et à l'aluminium liquide.

		ΔH_m kJ.mol^{-1}	ΔS_m J.mol^{-1}.K^{-1}	ΔG_m kJ.mol^{-1}	Référence Al / Ni
1600K	calc.	– 41.7	– 6.07	– 32.0	liq. / c.f.c.
	[90Hil]	– 41.4±4.9	– 3.98±3.12	– 35.1±1.1	liq. / c.f.c.
980K	calc.	– 44.8	– 8.37	– 36.7	liq. / c.f.c.
	[74Esk]	– 49.6±1.3	– 2.38±1.3	– 47.3±0.3	liq. / c.f.c.
298.15K	calc.	– 40.6	– 2.54	– 39.8	c.f.c. / c.f.c.
	[90Kek]	– 40.6±1.0			c.f.c. / c.f.c.
	[87San]	– 29.2±7.0			c.f.c. / c.f.c.

Tableau 2.9: Propriétés thermodynamiques de la phase γ' (Ni_3Al).

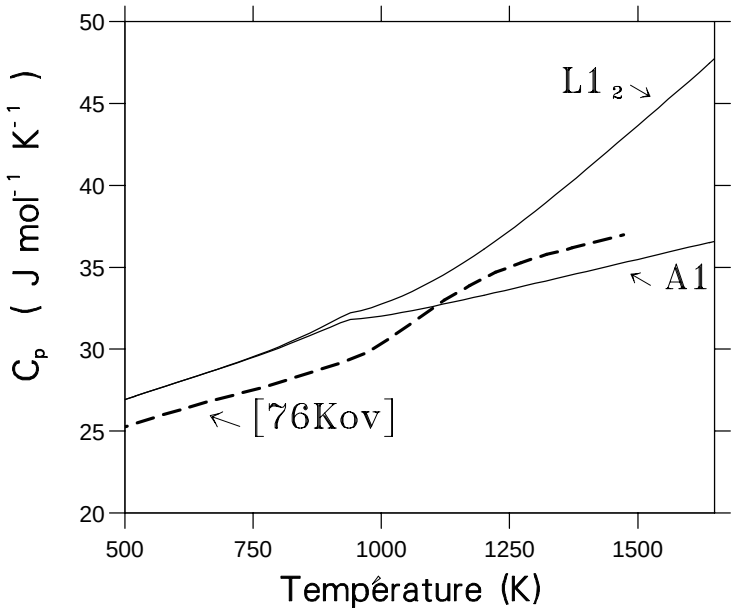


Figure 2.19: Système Al-Ni. Capacité calorifique d'un alliage à 76 % at. de Ni.

La figure 2.19 représente la capacité calorifique des phases c.f.c. désordonnée A1 et ordonnée $L1_2$ calculée pour un alliage contenant 76% at. de Ni. Cette figure fait également apparaître les résultats expérimentaux obtenus par Kovalev *et al.* [76Kov]. Les valeurs calculées pour la phase désordonnée correspondent à la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs. Les valeurs calculées pour la phase $L1_2$ sont identiques à celles de la phase A1 à basse température puis augmentent considérablement. La différence qui apparaît entre ces deux phases est due à la réaction ordre-désordre qui a progressivement lieu dans la phase ordonnée. Les capacités calorifiques mesurées par Kovalev *et al.* présentent un certain désaccord avec les valeurs calculées. La courbe expérimentale de Kovalev *et al.* présente un changement de régime entre 1000 et 1250 K. Elle passe alors de 2 J mol^{-1} K^{-1} en dessous de la courbe correspondant à la phase désordonnée à environ la même différence au dessus de cette courbe. La variation de cette courbe est tout à fait différente de celle calculée pour la phase ordonnée; elle est beaucoup moins abrupte et ne semble pas correspondre à un phénomène réaction ordre-désordre. Ce changement de régime est expliqué par Kovalev*et al.* par un réarrangement électronique des éléments constitutifs de l'alliage et plus exactement du nickel. La courbe correspondant à la phase désordonnée nous indique qu'un tel réarrangement n'est pas décrit pas les données SGTE des éléments purs.

b. Introduction de la description symétrique de la phase B2

Comme dans le système Al-Co, section 2.2, les hypothèses suivantes ont été faites:

$$^{\circ}G^{B2}_{A:B} =^{\circ} G^{B2}_{B:A} \qquad L^{B2}_{A,B:C} = L^{B2}_{C:A,B} \tag{2.53}$$

$$^{\circ}G^{B2}_{Al:Al} = {}^{\circ}G^{A2}_{Al} \qquad {}^{\circ}G^{B2}_{\Box:\Box} = 0 \tag{2.54}$$

$$L^{B2}_{Al,\Box:Al} = L^{B2}_{Al,\Box:Ni} = L^{B2}_{Al,\Box:\Box} = 100\,\text{kJ/mol de formule} \tag{2.55}$$

La description de la phase B2 ainsi obtenue est également présentée par l'annexe B.2.3.

Le diagramme de phases obtenu avec cette description est très proche de celui obtenu avec la description non-symétrique.

c. Introduction du modèle à quatre sous-réseaux pour la phase $L1_2$

Le modèle à quatre sous-réseaux a également été employé pour décrire les phases γ et γ'. Ce modèle a largement été présenté au paragraphe 1.4.3.a. Nous avons également exprimé au paragraphe 1.4.3.b les contraintes permettant une description identique des

phases ordonnée $L1_2$ et désordonnée A1 avec ce modèle et avec celui à deux sous-réseaux. Ayant introduit ces contraintes lors de l'optimisation de la description sur deux sous-réseaux, les paramètres du modèle à quatre sous-réseaux s'expriment simplement par les relations qui suivent.

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{L12}_{Al_3Ni} - \frac{3}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Al} - \frac{1}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 3\ u_1\\
&{}^{\circ}G^{L12}_{Al_2Ni_2} - \frac{2}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Al} - \frac{1}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 4\ u_1\\
&{}^{\circ}G^{L12}_{AlNi_3} - \frac{1}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Al} - \frac{3}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 3\ u_1\\
&{}^{0}L^{L12}_{Al,Ni:*:*:*} = u_3\\
&{}^{1}L^{L12}_{Al,Ni:*:*:*} = u_4
\end{aligned}
$$

${}^{n}L^{L12}_{Al,Ni:*:*:*}$ est le paramètre d'interaction de Al et Ni sur n'importe lequel des sous-réseaux quelle que soit l'occupation dans les autres. Les paramètres du type ${}^{0}L^{L12}_{Al,Ni:Al,Ni:i:j}$ traduisant l'interaction simultanée de Al et Ni lorsque les autres sous-réseaux sont entièrement occupés par i et j sont pris nuls.

Le diagramme stable calculé avec ce modèle conduit exactement au même résultat que celui calculé avec le modèle à deux sous-réseaux. Toutefois, le temps nécessaire au calcul du diagramme est plus long: 131 s cpu contre 55 pour le modèle à deux sous-réseaux avec la version J de THERMO-CALC.

Ce modèle permet également de calculer un diagramme métastable impliquant uniquement les phases c.f.c. ordonnées ou non. Celui calculé grâce à la description ci-dessus est représenté sur les figures 2.20 en pointillés. Les diagrammes en traits pleins ont été obtenus grâce aux modifications indiquées sous ces figures. Sur la figure 2.20(a) , la diminution de l'enthalpie libre de formation du composé équiatomique de 5kJ provoque bien évidemment la diminution du domaine de stabilité de la phase $L1_0$. Toutefois, l'ensemble des équilibres entre les différentes phases c.f.c. est modifié. Ainsi, les transitions ordre-désordre de la phase $L1_2$ côté riche en nickel et côté riche en aluminium sont séparées alors qu'elles étaient confondues précédemment. De plus, pour les alliages riches en nickel, la solubilité de l'aluminium dans la phase désordonnée est nettement diminuée. Le diagramme en trait plein de la figure 2.20(b) a été calculé en introduisant un terme d'interaction simultanée égal à –10kJ lorsque les autres sous-réseaux sont remplis par des atomes d'aluminium. La partie du diagramme riche en nickel est moins modifiée que la partie riche en aluminium où les phases ordonnées sont déstabilisées. La figure 2.20(c) correspond toujours à une description identique à la

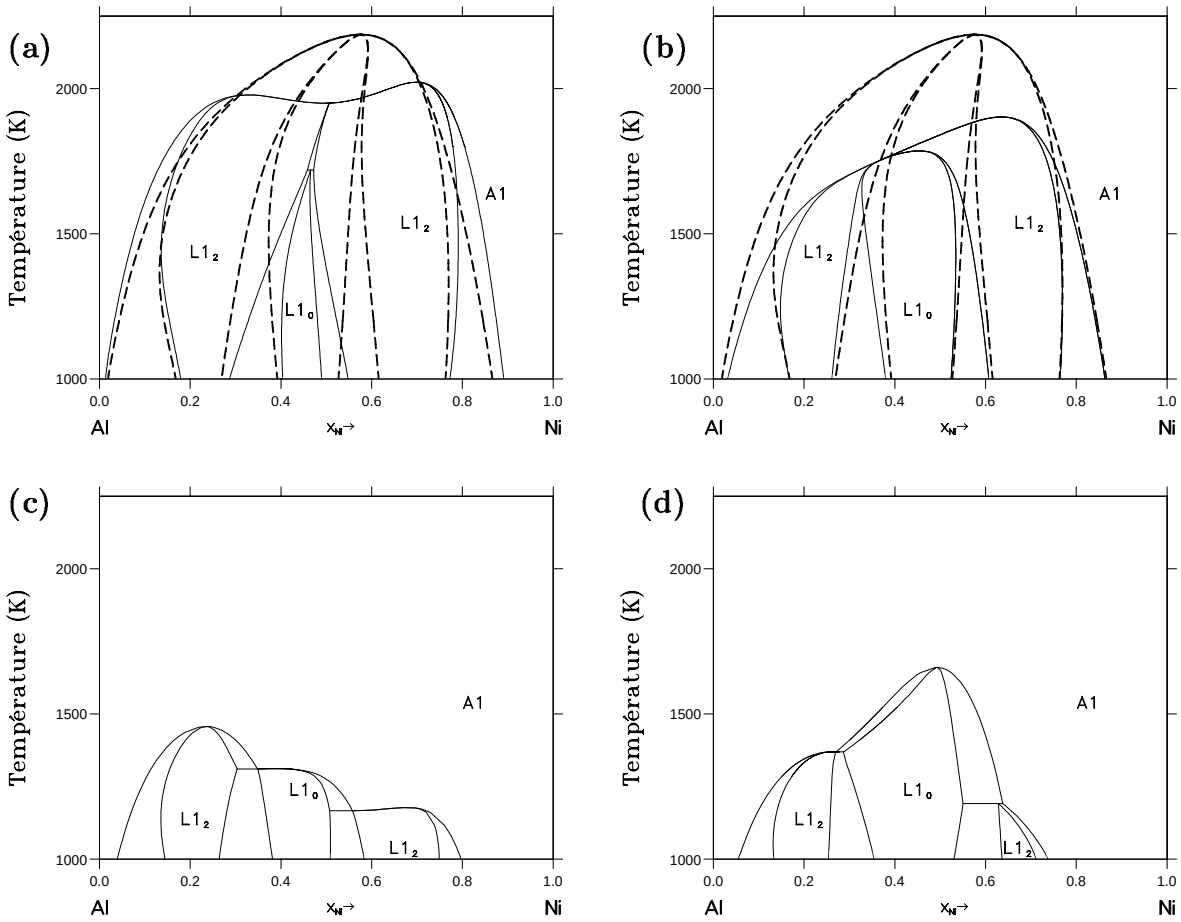


Figure 2.20: Influence des paramètres du modèle à quatre sous-réseaux.
Les différents diagrammes de phases représentés ci-dessus ont été calculés grâce aux paramètres suivants:

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{L12}_{Al_4} - {}^{\circ}G^{A1}_{Al} = 0 \\
&{}^{\circ}G^{L12}_{Al_3Ni} - \tfrac{3}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Al} - \tfrac{1}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 3\,u_1 \\
&{}^{\circ}G^{L12}_{Al_2Ni_2} - \tfrac{2}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Al} - \tfrac{1}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 4\,u_1 + \Delta G_{Al_2Ni_2} \\
&{}^{\circ}G^{L12}_{AlNi_3} - \tfrac{1}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Al} - \tfrac{3}{4}\,{}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 3\,u_1 \\
&{}^{\circ}G^{L12}_{Ni_4} - {}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 0
\end{aligned}
\qquad
\begin{aligned}
&{}^{0}L^{L12}_{Al,Ni:*:*:*} = u_3 \\
&{}^{1}L^{L12}_{Al,Ni:*:*:*} = u_4 \\
&{}^{0}L^{L12}_{Al,Ni:Al,Ni:Al:Al} = V_1 \\
&{}^{0}L^{L12}_{Al,Ni:Al,Ni:Al:Ni} = V_2 \\
&{}^{0}L^{L12}_{Al,Ni:Al,Ni:Ni:Ni} = V_3
\end{aligned}
$$

avec les valeurs particulières suivantes:

. en pointillés:

$\Delta G_{Al_2Ni_2} = 0,\ V_1 = 0,\ V_2 = 0,\ V_3 = 0$

. en traits pleins:

. (a): $\Delta G_{Al_2Ni_2} = 5,\ V_1 = 0,\ V_2 = 0,\ V_3 = 0$

. (b): $\Delta G_{Al_2Ni_2} = 0,\ V_1 = -10,\ V_2 = 0,\ V_3 = 0$

. (c): $\Delta G_{Al_2Ni_2} = 0,\ V_1 = -10,\ V_2 = -10,\ V_3 = -10$

. (d): $\Delta G_{Al_2Ni_2} = -5,\ V_1 = -10,\ V_2 = -10,\ V_3 = -10$

u_1, u_3, u_4, étant les variables optimisées pour la phase $L1_2$ du système Al-Ni décrit avec deux sous-réseaux.

description avec deux sous-réseaux dans laquelle un terme d'interaction simultanée de –10kJ a été introduit quelle que soit l'occupation des autres sous-réseaux. Les phases ordonnées ont été déstabilisées dans tout l'intervalle de composition. On observe de plus que chacune des phases ordonnées présente une réaction ordre désordre propre. Enfin, le diagramme de phases de la figure 2.20(d) a été calculé avec un terme d'interaction simultanée indépendant de l'occupation des autres sous-réseaux de –10kJ comme pour la figure 2.20(c) et une diminution de l'enthalpie libre du composé de structure $L1_0$ de 5kJ. La stabilisation de ce composé s'accompagne d'une nette diminution de la solubité de l'aluminium dans la phase désordonnée côté nickel.

Ainsi, l'utilisation de ces termes permet-elle de modifier considérablement la nature de tous les équilibres du diagramme de phases cohérent. Toutefois, dans le cas présent, la plupart de ces équilibres sont métastables donc inconnus. L'emploi du modèle à quatre sous-réseaux associé à des temps de calcul plus long ne se justifie donc pas pour décrire ce système.

2.3.6 Conclusion

Nous avons obtenu une description thermodynamique du système Al-Ni présentant un accord satisfaisant avec la plupart des données expérimentales. Deux descriptions différentes de la phase B2 ont été obtenues; elles conduisent toutes deux aux mêmes résultats. Deux descriptions ont également été utilisées pour décrire les phases γ et γ'. L'influence des différents paramètres introduits par le modèle à quatre sous-réseaux sur le diagramme de phases métastable impliquant uniquement les phases de structure A1, $L1_0$ et $L1_2$ a été explorée. La capacité de ce modèle à décrire différents cas avec un nombre limité de variables a été mise en évidence.

Chapitre 3

Evaluation thermodynamique des systèmes ternaires

Le présent chapitre se propose d'établir les paramètres décrivant les systèmes ternaires Cr-Ni-Ta, Al-Co-Ni, Al-Cr-Ni, Al-Ni-Ti, Al-Ni-Ta et Cr-Ni-Ti. Pour chacun d'entre eux, le but principal est de décrire le mieux possible les équilibres impliquant les phases cubiques à faces centrées. Ces six systèmes binaires nous permettront d'aborder la modélisation de la phase γ' dans des cas très différents. Dans le système Al-Co-Ni, le cobalt se substitue au nickel, dans les systèmes Al-Ni-Ti et Al-Ni-Ta, le titane et le tantale se substituent à l'aluminium alors que le chrome se substitue aux deux éléments. Dans les systèmes Cr-Ni-Ta et Cr-Ni-Ti, la phase $L1_2$ n'est pas stable; il est toutefois nécessaire de définir des paramètres afin de vérifier les contraintes introduites dans le premier chapitre. Cette étape sera effectuée dans le dernier chapitre lors de l'extension des descriptions thermodynamiques aux systèmes quaternaires.

En outre, une étude plus poussée a été effectuée lorsque les données expérimentales disponibles le permettaient. Ainsi, une description thermodynamique des phases ternaires CrNiTa (C14), H (L21), λ (C14), μ dans le système ternaire Al-Ni-Ti et π (DO_{24}) dans le système Al-Ni-Ta sera introduite.

3.1 Cr-Ni-Ta

3.1.1 Données expérimentales

a. Diagramme de phases

Les trois principales études menées sur le système Cr-Ni-Ta sont dues à Kubaschewski et Speidel [48Kub], Nash et West [80Nas] et Schnitty *et al.* [85Sch1, 85Sch2]. Les diagrammes expérimentaux obtenus par ces différents expérimentateurs sont les suivants:

. par Kubaschewski *et al.*, une isoplèthe à 10p% de tantale et une projection des températures du solidus pour des alliages contenant jusqu'à 60p% de tantale,

. par Nash *et al.*, deux sections isothermes partielles à 1273 et 1523K,

. par Schnitty *et al.*, des sections isothermes partielles à 973, 1073, 1273 et 1453K, une projection du liquidus et du solidus ainsi que quatre isoplèthes.

Aucune de ces études n'a porté sur des alliages de fraction atomique en tantale supérieure à 33%. Dans ce domaine, les phases en présence sont les solutions solides basées sur le nickel et le chrome, respectivement γ, de structure c.f.c. A1, et α_1, de structure c.c. A2, les phases binaires Cr_2Ta, Ni_3Ta, et Ni_2Ta et la phase ternaire CrNiTa de structure C14. Le domaine de stabilité de cette phase est relativement bien connu; il présente une forme allongée avec une composition en tantale proche de 33% at.

La figure 3.1 présente les résultats de Nash et de Schnitty à 1273K qui différent notablement. Les équilibres triphasés impliquant la phase Ni_3Ta sont, pour Nash γ + Ni_3Ta + CrNiTa et pour Schnitty $\gamma + Ni_3Ta + \alpha_1$ et Ni_3Ta + CrNiTa + α_1. [89Raj] qui ne disposait apparemment pas de la thèse de Schnitty [85Sch2] regrette le peu de détails sur les conditions opératoires données par son article [85Sch1]. Il recommande les résultats de Nash qui semble avoir employé des conditions permettant d'obtenir l'équilibre thermodynamique (élaboration dans un four à arc sous argon suivie de quatre refusions, d'un maintien de 170h à 1523K, d'une trempe à l'eau et d'un autre maintien de 170h à 1273K). [85Sch1] précise uniquement que les échantillons ont été préparés dans le four de l'appareil d'A.T.D. à partir de poudres sous atmosphère d'argon pur dans des creusets en alumine. Toutefois, [85Sch2] indique également que des lingots de 140g environ ont été élaborés dans un four à induction sous atmosphère d'argon pur dans des creusets en alumine. Le tantale a été introduit après la fusion des autres éléments afin d'éviter au maximum son oxydation. La composition des lingots ainsi obtenus a été vérifié à la microsonde. Les lingots ont ensuite été découpés et ont subi des maintiens sous atmosphère d'argon pur à 1453, 1273, 1073 et 973K pendant 24, 48,

96, 72, 86, et 288h suivis de trempes à l'eau. Les analyses à la microsonde en vue de déterminer les différents domaines de phases ont été menées sur ces échantillons. Des éprouvettes provenant de ces lingots ont également été étudiées par A.T.D. L'ensemble des expériences ainsi entreprises par Schnitty semble donc également susceptible de permettre la détermination des domaines de phases à l'équilibre.

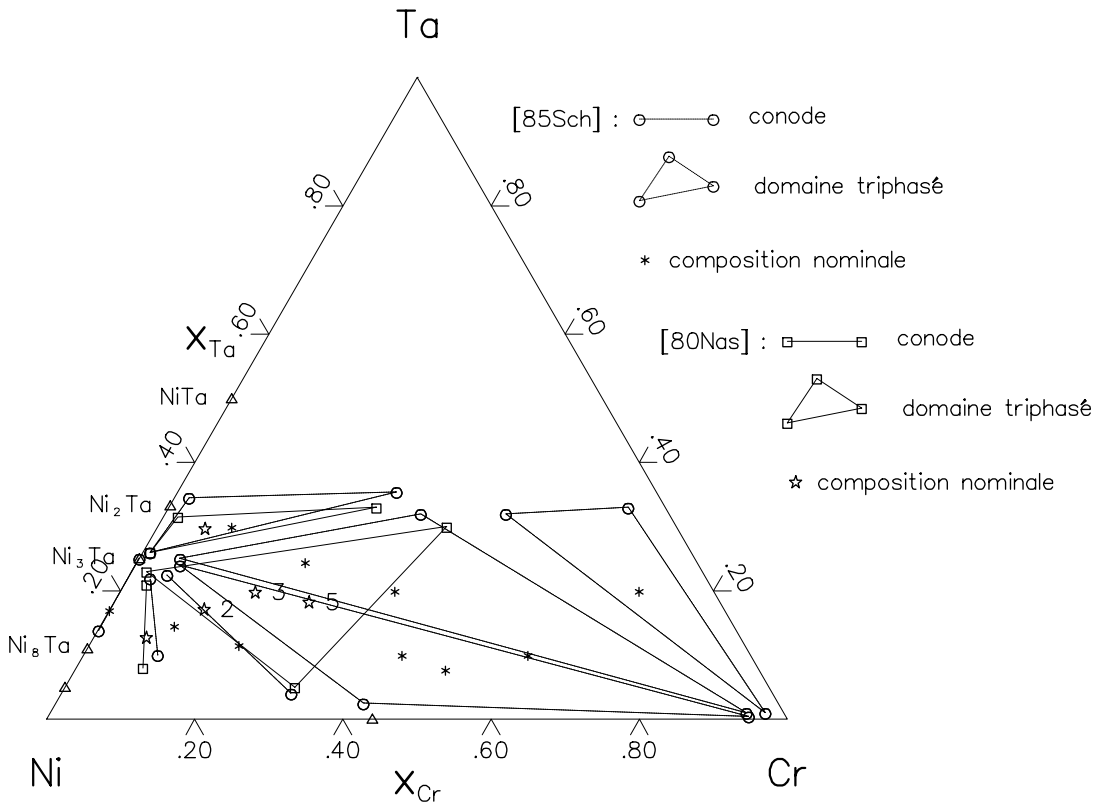


Figure 3.1: Système Cr-Ni-Ta. Résultats expérimentaux obtenus par Nash et Schnitty.

D'autre part, quelques réserves peuvent être émises sur l'étude de Nash. Tout d'abord, il précise que son élaboration conduit à des lingots présentant une importante porosité et contenant des inclusions de nature non-déterminée. Dans certain cas, il observe même des particules de tantale non dissoutes. De plus, le tableau 1 de [80Nas] fait apparaître une très grande incertitude sur les paramètres de maille mesurés. Ainsi, le paramètre a de la phase Ni_3Ta à 1523K est reporté égal à 3.610, 3.502 et 3.610 dans les alliages 2, 3 et 5 qui se trouvent tous les trois dans le domaine triphasé γ+Ni_3Ta+CrNiTa alors que, d'après Nash et west [80Nas], la précision sur les mesures de paramètres de maille est de l'ordre de 0.5%. Ceci semble indiquer que ces alliages n'ont pas atteint

l'équilibre thermodynamique. Nous utiliserons donc les résultats de Schnitty plutôt que ceux de Nash.

Ces trois auteurs proposent tous une réaction eutectique différente:

Kubaschewski: liquide $\rightleftharpoons \gamma + \alpha_1 + \text{CrNiTa}$ à 1438K

Nash: liquide $\rightleftharpoons \gamma + \text{Ni}_3\text{Ta} + \text{CrNiTa}$ à 1573$\pm$10K

Schnitty: liquide $\rightleftharpoons \gamma + \alpha_1 + \text{Ni}_3\text{Ta}$ à 1480K

liquide $\rightleftharpoons \alpha_1 + \text{Ni}_3\text{Ta} + \text{CrNiTa}$ à environ 1483K

Données expérimentales	Méthode expérimentale	Références
Températures de liquidus, de solidus, des eutectiques	A.T.D.	[85Sch2]
Nature des phases primaires, secondaires, des eutectiques	Microscopie	[85Sch2]
Conodes $\gamma/\text{Ni}_3\text{Ta}$ à 973, 1073, 1273 et 1453K Composition des phases dans les domaines triphasés à 1273K et 1453K	Microsonde	[85Sch2]
Enthalpie de formation de CrNiTa à 1700K	Calorimétrie	[85Som]

Tableau 3.1: Système Cr-Ni-Ta. Données expérimentales utilisées.

La nature de la troisième phase solide (CrNiTa) prenant part à la réaction eutectique déterminée par Kubaschewski n'est pas précisée par ce dernier [48Kub]. L'hypothèse est émise qu'il pourrait s'agir d'une solution continue entre les phases Ni_3Ta et Cr_2Ta alors dénommée Cr_3Ta_2. La projection des isothermes du solidus permet de penser qu'il s'agirait de la phase ternaire CrNiTa. La composition de l'eutectique déterminée par Kubaschewski par analyse chimique du premier liquide fondu est située en % massique à 37 en Cr, 46 en Ni et 17 en Ta soit en % atomique à 44.7 en Cr, 49.3 en Ni et 6 en Ta.

Nash déduit l'existence de l'eutectique liquide $\rightleftharpoons \gamma$+$Ni_3Ta$+CrNiTa de l'observation de la microstructure brute de solidification de l'alliage 3 dont la composition est reportée sur la figure (3.1). Il détermine ensuite approximativement la température eutectique en observant des échantillons trempés à différentes températures.

Schnitty s'appuie sur de nombreuses analyses thermiques différentielles et une étude microstructurale des échantillons. Il rapporte la composition en % atomique de l'eutectique liquide $\rightleftharpoons \gamma + \alpha_1 + Ni_3Ta$ à 40 en Cr, 50 en Ni et 10 en Ta, relativement proche de celle proposée par Kubaschewski.

Les données expérimentales utilisées lors de l'optimisation sont résumées dans le tableau 3.1.

b. Grandeurs thermodynamiques

Sommer *et al.* [85Som] ont déterminé l'enthalpie de formation de la phase CrNiTa à 1700K par calorimétrie de dissolution. Aucune autre étude thermodynamique n'est disponible pour ce système.

3.1.2 Modélisation thermodynamique des phases

a. Systèmes constitutifs

Le système Cr-Ta a été étudié page 55. Pour chacune des phases de Laves, la description comportant deux sous-réseaux pouvant admettre les deux éléments a été utilisée. Les paramètres thermodynamiques décrivant les phases constituant ce système sont présentés par l'annexe B.2.8 page 235.

La description thermodynamique du système Cr-Ni a été extraite de la base S.G.T.E. [SGTE]. Elle est présentée par l'annexe B.2.7 page 233. Le diagramme de phases calculé grâce à cette description est représenté par la figure 3.2.

Le système Ni-Ta comporte cinq phases intermétalliques dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 3.2. La description thermodynamique de ce système a récemment été évaluée par Ansara et Selleby [94Ans]; elle est présentée par l'annexe B.2.10 page 238. Le diagramme de phases calculé avec cette description est présenté par la figure 3.3.

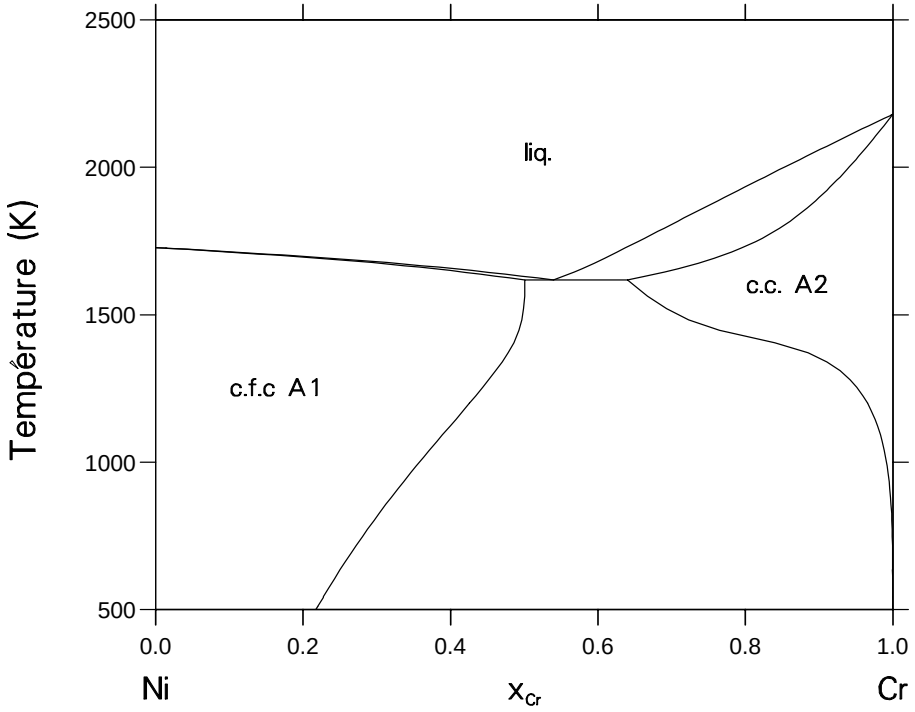


Figure 3.2: Système Cr-Ni. Diagramme calculé [SGTE].

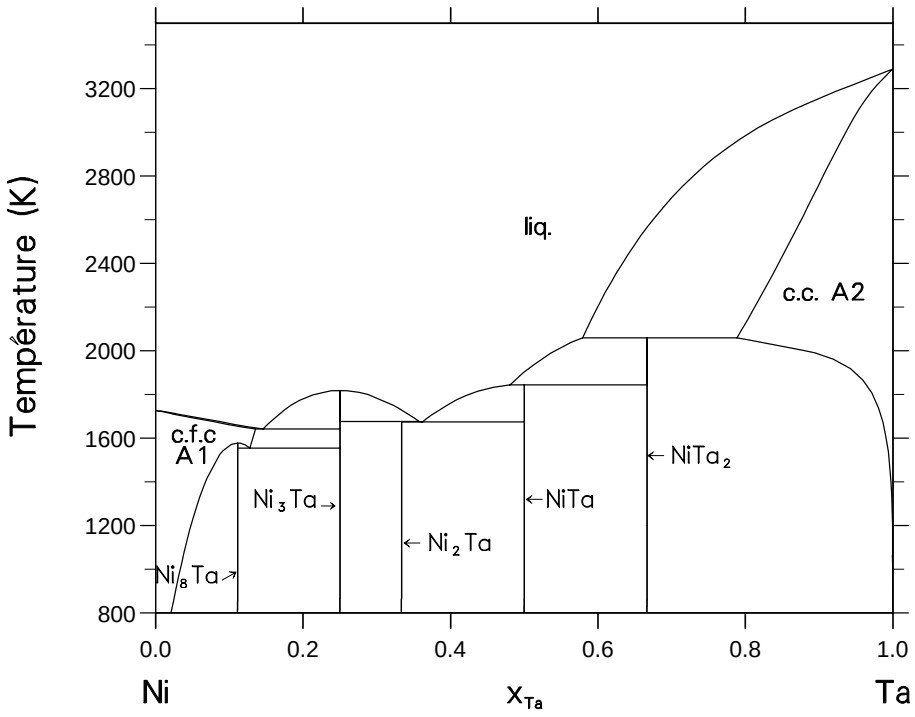


Figure 3.3: Système Ni-Ta. Diagramme calculé [94Ans].

Phase	Groupe d'espace	Symbole Pearson	Struktur Bericht	Type
Ni_8Ta		$tI36$		$NbNi_8$
Ni_3Ta δ		$mP48$		$TaPt_3$
Ni_2Ta	$I4/mmm$	$tI6$	$C11_b$	$MoSi_2$
NiTa μ	$R\bar{3}m$	$hR13$	$D8_5$	W_6Fe_7
$NiTa_2$	$P4_2/mmm$	$tP30$	$D8_b$	σ-CrFe

Tableau 3.2: Composés intermétalliques stables dans le système Ni-Ta

b. Modèles utilisés

Pour les phases liquide, c.f.c. (base Ni) et c.c.(solution solide base Cr et Ta), l'enthalpie libre molaire de la phase φ, G_m^φ, est définie par l'équation (1.8) page 8 et les relations (1.16), (1.17) et (1.20).

Les deux phases de Laves, de structure C14 et C15, ont été décrites avec deux sous-réseaux susceptibles d'accueillir les trois éléments: $(Cr, Ni, Ta)_2$ (Cr, Ni, Ta)
Cette description permet de décrire la phase CrNiTa comme une extension de la phase binaire Cr_2Ta haute température. Par la suite, ces deux phases seront désignées par le nom correspondant à leur structure C14; la phase Cr_2Ta basse température par C15. L'enthalpie libre molaire de la phase φ ainsi décrite est définie par l'équation (1.31) page 13 avec:

$$ {}^{ref}G^\varphi = \sum_i \sum_j y_i' \, y_j'' \, {}^\circ G_{i:j}^\varphi \tag{3.1} $$

$$ {}^{id}G^\varphi = \frac{2}{3} R\,T \sum_i y_i' \, ln(y_i') + \frac{1}{3} R\,T \sum_i y_i'' \, ln(y_i'') \tag{3.2} $$

$$ {}^{ex}G^\varphi = \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_i' \, y_j' \, y_k'' \, L_{i,j:k}^\varphi + \sum_i \sum_j \sum_{k>j} y_i' \, y_j'' \, y_k'' \, L_{i:j,k}^\varphi \tag{3.3} $$

Les autres phases intermétalliques Ni_8Ta, Ni_3Ta, Ni_2Ta, NiTa et $NiTa_2$ ont été traitées comme des phases stœchiométriques. Leur description thermodynamique est directement extraite de la description du système binaire Ni-Ta [94Ans].

c. Hypothèses d'optimisation

Les termes d'interaction binaire apparaissant dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès (1.20) sont issus des descriptions de Ansara *et al.* [94Ans] pour Ni-Ta, de Dupin *et al.* [93Dup] pour Cr-Ta et de la base S.G.T.E. [SGTE] pour Cr-Ni. Les paramètres ${}^{\nu}\mathrm{L}^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr,Ta}}$ n'ayant pas été déterminés lors de l'étude du système binaire Cr-Ta, la valeur de ceux de la phase A2 leur a été attribuée.

$$ {}^{\nu}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr,Ta}} = {}^{\nu}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr,Ta}} \tag{3.4} $$

Les équations (3.1) et (3.3) introduisent 9 enthalpies libres de composés stœchiométriques (G) et 18 paramètres d'interaction (L) pour chacune des phases de Laves. Certains de ces termes (4 G et 4 L pour chaque phase) ont directement été issus de la description de ces phases dans le système binaire Cr-Ta. L'un des 5 termes G restant à déterminer se rapporte au Ni pur. Comme pour le Cr et le Ta, une valeur de 5 kJ/moles d'atomes a été imposée à l'enthalpie libre de formation correspondante dans les structures C14 et C15.

$$ {}^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Ni:Ni}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}} = 5 \text{ kJ/moles d'atomes} \tag{3.5} $$

L'étude de la forme du domaine monophasé du composé ternaire permet d'introduire d'autres hypothèses sur les termes G restant à déterminer. En effet, les domaines de stabilité des phases C14 et C15 sont dirigés selon une droite liant les composés Cr_2Ta et Ni_2Ta. Une contrainte permettant de privilégier la formation du composé Ni_2Ta par rapport à celle de Ta_2Ni a donc été introduite. Similaire à celle utilisée lors de l'optimisation du système Cr-Ta, cette contrainte, identique à la relation (1.61) page 30, rend compte de la description des défauts par un modèle de type Wagner-Schottky [30Wag] dans le binaire Ni-Ta pour les phases métastables C14 et C15.

$$ {}^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Ta:Ni}} = - {}^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Ni:Ta}} + {}^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Ni:Ni}} + {}^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Ta:Ta}} \tag{3.6} $$

Par contre, aucune extension des domaines de stabilité des phases C14 et C15 en direction du système binaire Cr-Ni n'a été mise en évidence. Une valeur de 5 kJ/moles d'atomes a donc été attribuée à l'enthalpie libre de formation des composés Cr_2Ni et Ni_2Cr dans les structures C14 et C15 afin de rendre ces phases instables dans le système binaire Cr-Ni.

$$ {}^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Cr:Ni}} - \frac{2}{3}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} - \frac{1}{3}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}} = 5 \text{ kJ/moles d'atomes} \tag{3.7} $$

$$ {}^{\circ}G^{\varphi}_{\mathrm{Ni:Cr}} - \frac{2}{3}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}} - \frac{1}{3}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} = 5 \text{ kJ/moles d'atomes} \tag{3.8} $$

De plus, afin d'éviter de stabiliser les phases métastables dans les systèmes binaires Cr-Ni et Ni-Ta, les termes d'interaction strictement binaires issus de ces systèmes (pour chaque système binaire 4 termes L pour chaque phase) ont été conservés nuls. Parmi les six termes d'interaction ternaires restant ($L^{\varphi}_{\mathrm{Cr,Ni:Ta}}$, $L^{\varphi}_{\mathrm{Cr,Ta:Ni}}$, $L^{\varphi}_{\mathrm{Ni,Ta:Cr}}$, $L^{\varphi}_{\mathrm{Ta:Cr,Ni}}$, $L^{\varphi}_{\mathrm{Ni:Cr,Ta}}$ et $L^{\varphi}_{\mathrm{Cr:Ni,Ta}}$), seuls deux ($L^{\varphi}_{\mathrm{Cr:Ni,Ta}}$ et $L^{\varphi}_{\mathrm{Ni:Cr,Ta}}$) ont été optimisés, et ce, uniquement pour la phase C14. Le premier permet d'influer sur l'extension de la phase C14 dans la direction de Ni_2Ta sans modifier l'enthalpie libre de formation de ce composé dans la structure C14. Le deuxième agit sur l'étendue du domaine de la phase C14 vers l'axe Ni-Cr. La phase C15 présentant une faible solubilité pour le nickel, il n'a pas été nécessaire d'introduire de termes d'interaction ternaire.

3.1.3 Résultats

Les paramètres thermodynamiques obtenus sont présentés par l'annexe B.3.7. Les diagrammes de phases calculés correspondant à certaines sections isothermes et isoplèthes étudiées par Schnitty sont représentés par les figures 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7. L'accord entre les diagrammes calculés et les données expérimentales est satisfaisant. Les diagrammes calculés font apparaître la phase Ni_8Ta alors que sa présence n'est pas indiquée par Schnitty. Le calcul ne prévoit toutefois pas son apparition dans les domaines explorés par Schnitty.

La figure 3.8 représente les lignes monovariantes du liquidus. Ces lignes séparent huit domaines de solidification primaire. Ces domaines sont repérés par le nom des phases primaires correspondant: γ, α_1, C14, Ni_3Ta, Ni_2Ta, NiTa, $NiTa_2$ et α_2. Le calcul fait apparaître six points invariants (E_n), tous de nature eutectique et cinq maxima (max_n). Les températures et les réactions correspondant à ces points singuliers figurent dans le schéma réactionnel de la figure 3.11. Ce schéma diffère sensiblement de celui proposé par [89Raj]. Pour l'établir, [89Raj] s'est principalement appuyé sur la réaction eutectique présentée par Kubaschewski. Il tient également compte de celui de Nash mais en transformant sa nature. Les autres réactions invariantes ne s'appuient que sur les équilibres invariants des binaires. Le schéma 3.11 est en accord avec les résultats expérimentaux de Schnitty.

La figure 3.9 représente les isothermes du liquidus tous les 100K entre 1500 et 3000K. La figure 3.10 représente l'ensemble les lignes monovariantes du solidus en traits pleins et les lignes monovariantes du liquidus en pointillés. Les compositions des trois

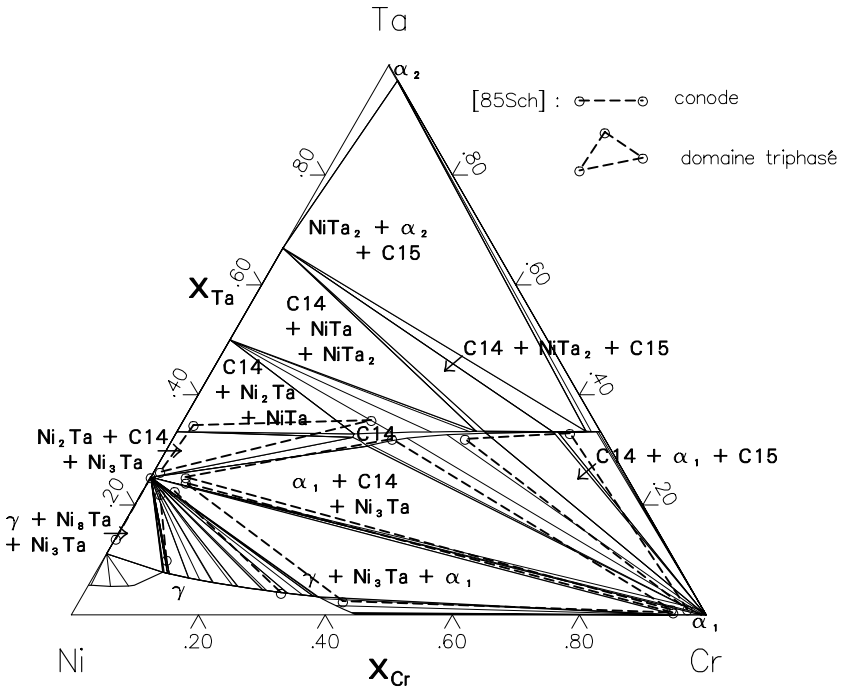


Figure 3.4: Système Cr-Ni-Ta. Section isotherme à 1273 K.

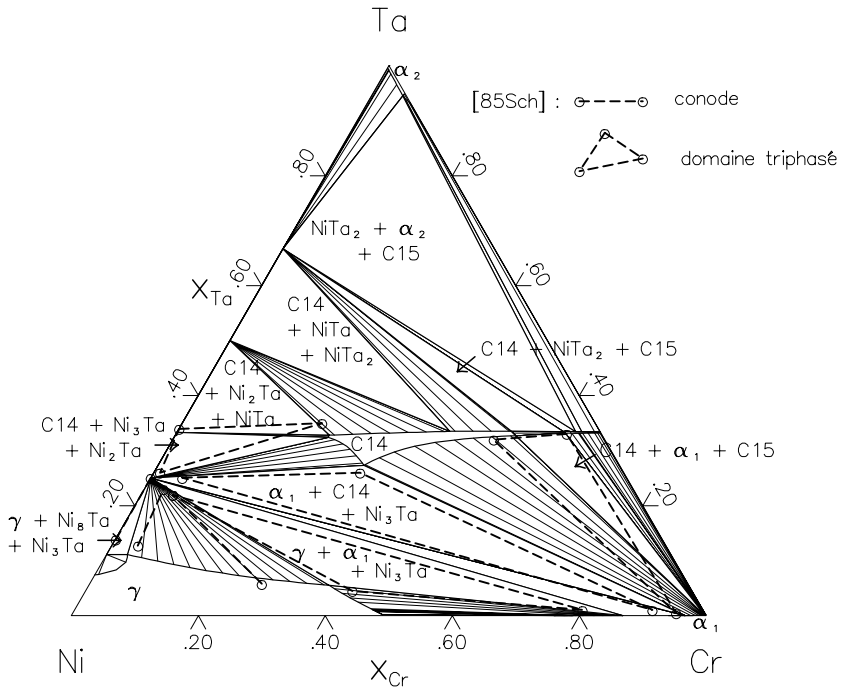


Figure 3.5: Système Cr-Ni-Ta. Section isotherme à 1453 K.

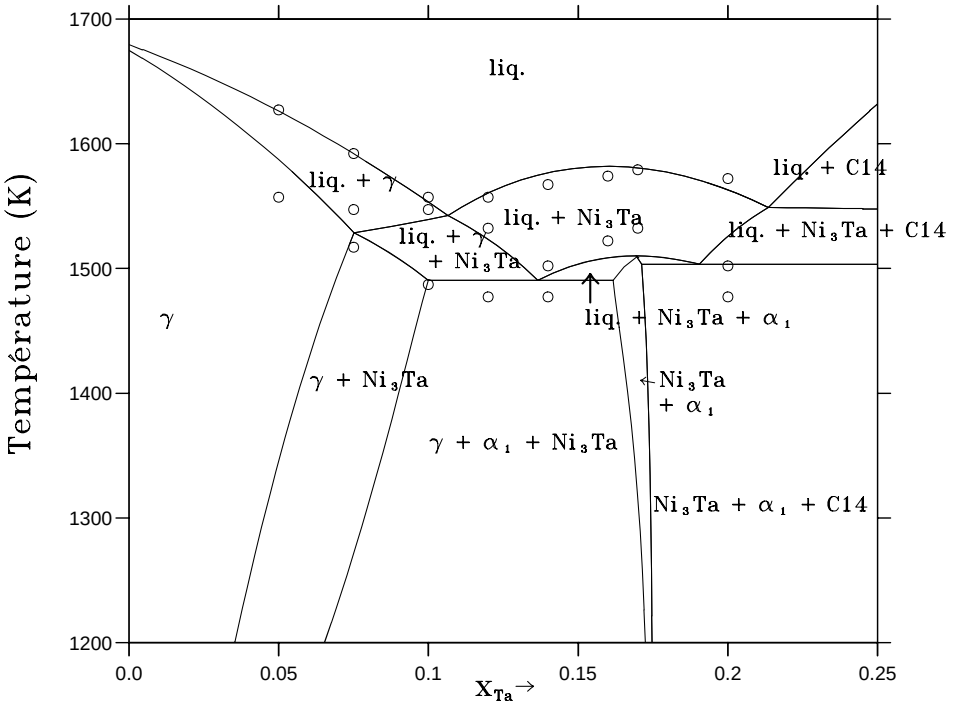


Figure 3.6: Système Cr-Ni-Ta. Isoplèthe à 30 % at. en Cr.

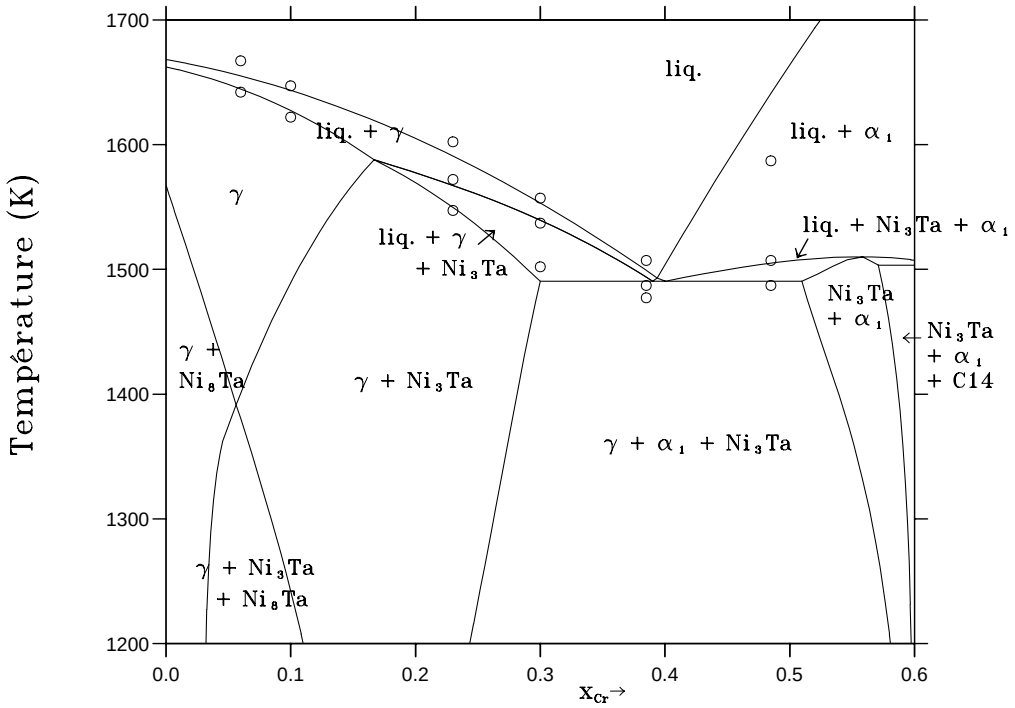


Figure 3.7: Système Cr-Ni-Ta. Isoplèthe à 10 % at. en Ta.

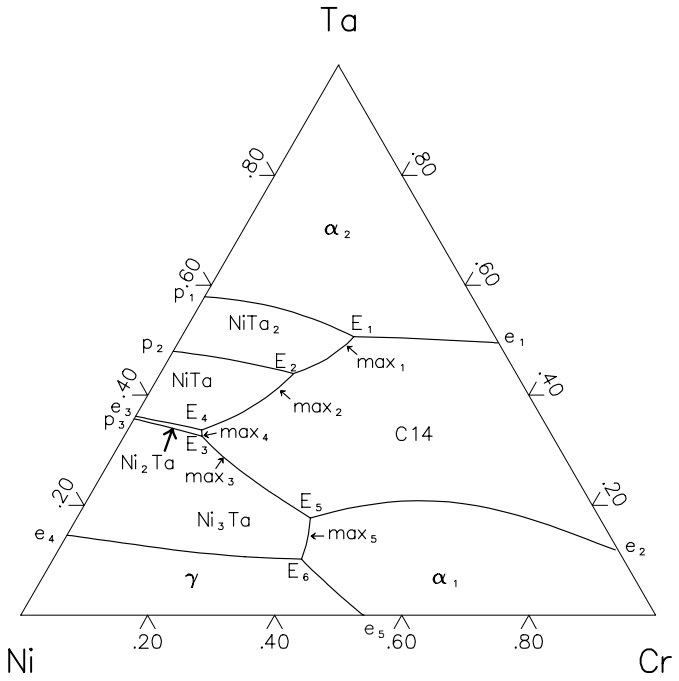


Figure 3.8: Système Cr-Ni-Ta. Projection des lignes monovariantes du liquidus.

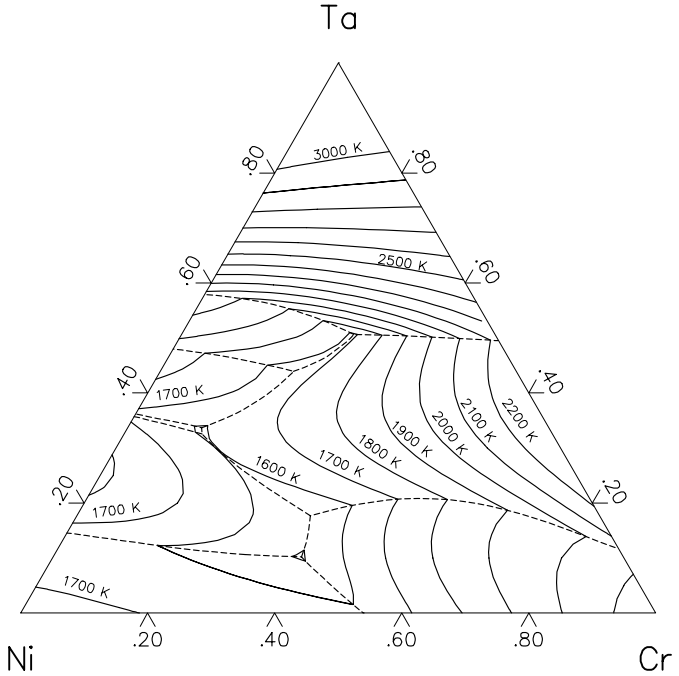


Figure 3.9: Système Cr-Ni-Ta. Isothermes du liquidus.

phases en équilibre avec le liquide au niveau d'un point invariant forment les sommets d'un triangle gris à l'intérieur duquel la température invariante est indiquée.

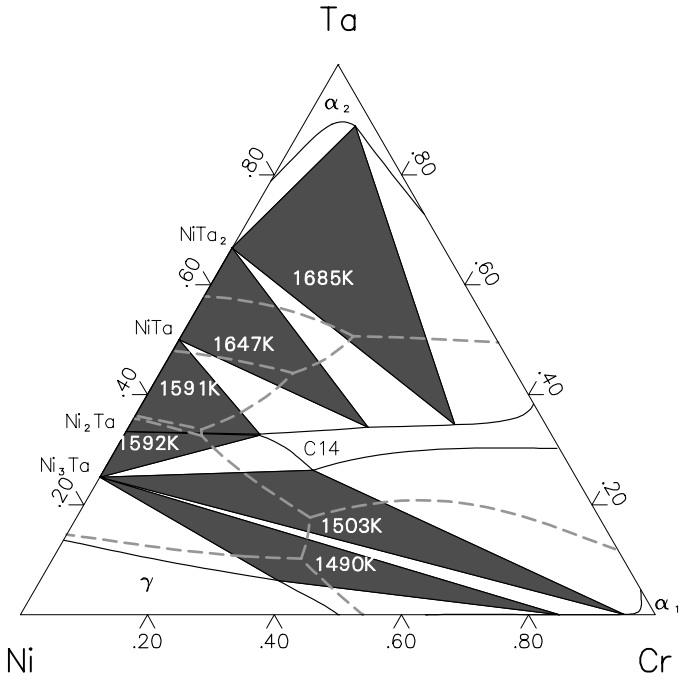


Figure 3.10: Système Cr-Ni-Ta. Projection des lignes monovariantes du solidus.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus repose sur le choix que nous avons fait en cours de travail d'écarter les résultats de Nash. Bien que nous semblant justifié, ce choix peut paraître arbitraire. La levée de toute ambigüité par une nouvelle étude n'est pas évidente. En effet, toute étude entreprise sur ce système sera confrontée aux mêmes problèmes que les précédentes: la grande réactivité du système ainsi que des températures d'élaboration élevées. Toutefois, nos résultats peuvent permettre de focaliser une telle étude sur des compositions particulières.

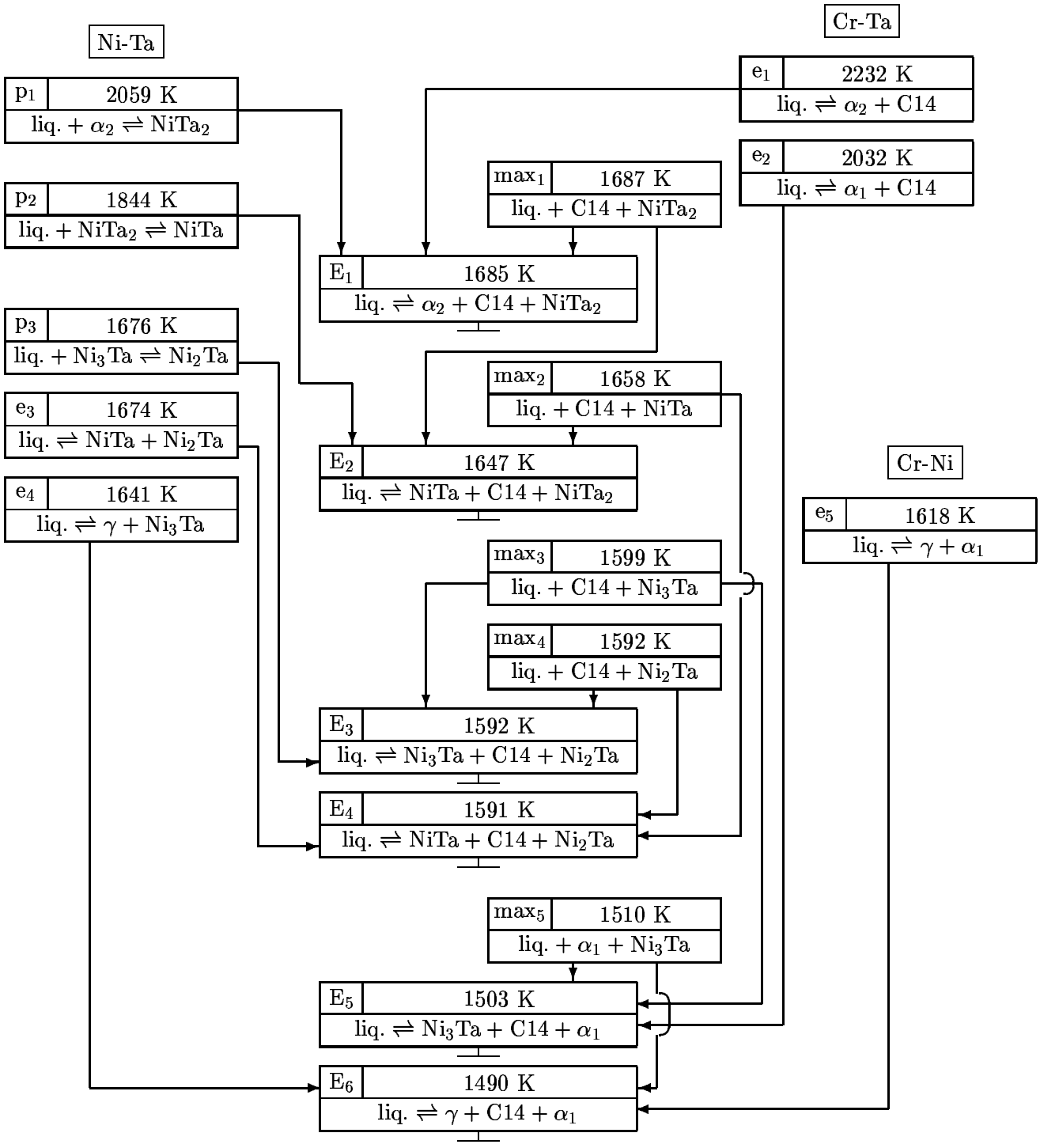


Figure 3.11: Système Cr-Ni-Ta. Schéma réactionnel de solidification.
⊥ : fin de solidification; équilibre entre phases solides

3.2 Al-Co-Ni

3.2.1 Données expérimentales

a. Diagramme de phases

La détermination expérimentale du diagramme de phases du système ternaire Al-Co-Ni dans la région riche en nickel est principalement due à Schramm [41Sch3] et Jia *et al.* [94Jia].

Schramm [41Sch3] a étudié le sous-système Ni-AlNi-AlCo-Co. Comme lors de l'étude des systèmes binaires Al-Co [41Sch1] et Al-Ni [41Sch2], il a employé diverses techniques: analyse thermique, recuits à différentes températures, analyses micrographiques, diffraction de rayons X, mesures magnétiques. Une projection des lignes isothermes du liquidus, les différentes zones obtenues en fin de solidification, quatres isoplèthes à rapport massique Ni/Co constant et six isothermes de la température ambiante à 1350°C sont prsentées.

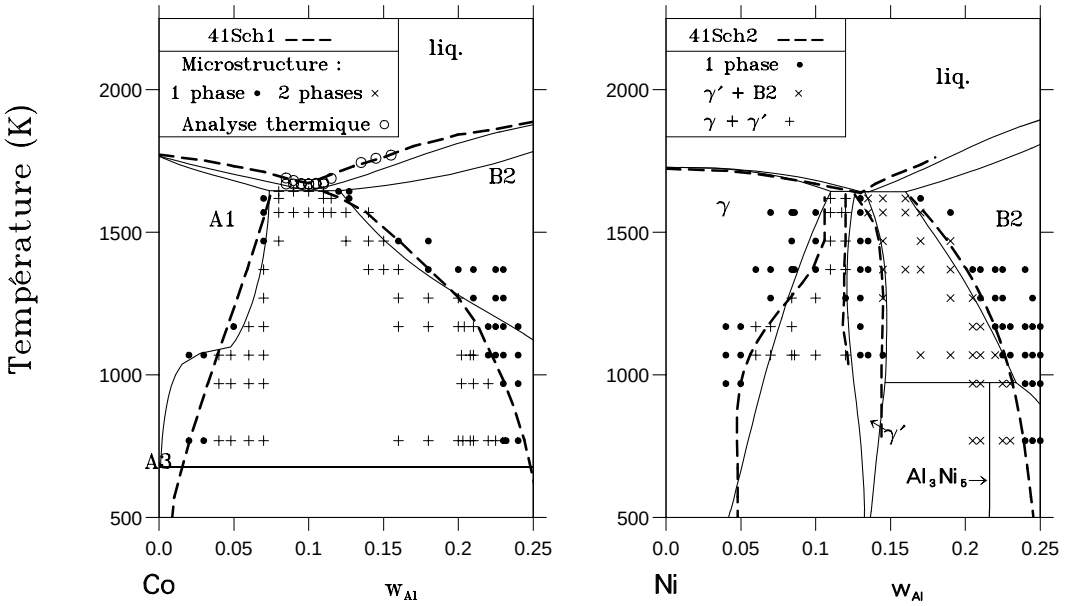


Figure 3.12: Comparaison des points expérimentaux de Schramm [41Sch1,41Sch2] avec les diagrammes de phases calculés pour les systèmes binaires Al-Co et Al-Ni.

Les domaines de composition et de température explorés par Schramm [41Sch3] sont particulièrement étendus. Ceci donne un grand intérêt aux résultats obtenus par cet auteur. Rappellons ici que grâce à une fine analyse des microstructures de ses alliages,

Schramm fut le premier à proposer la véritable nature des équilibres conduisant à la formation de la phase γ' dans le système Al-Ni [41Sch2] . Dans ce système binaire, les températures de l'eutectique et du péritectique mesurées par Schramm [41Sch2] différent de 10°C seulement avec celles calculées section 2.3. Pour les hautes températures, les équilibres calculés dans les systèmes binaires Al-Ni et Al-Co présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux de Schramm [41Sch1, 41Sch2] (figure 3.12). Cet accord diminue avec la température.

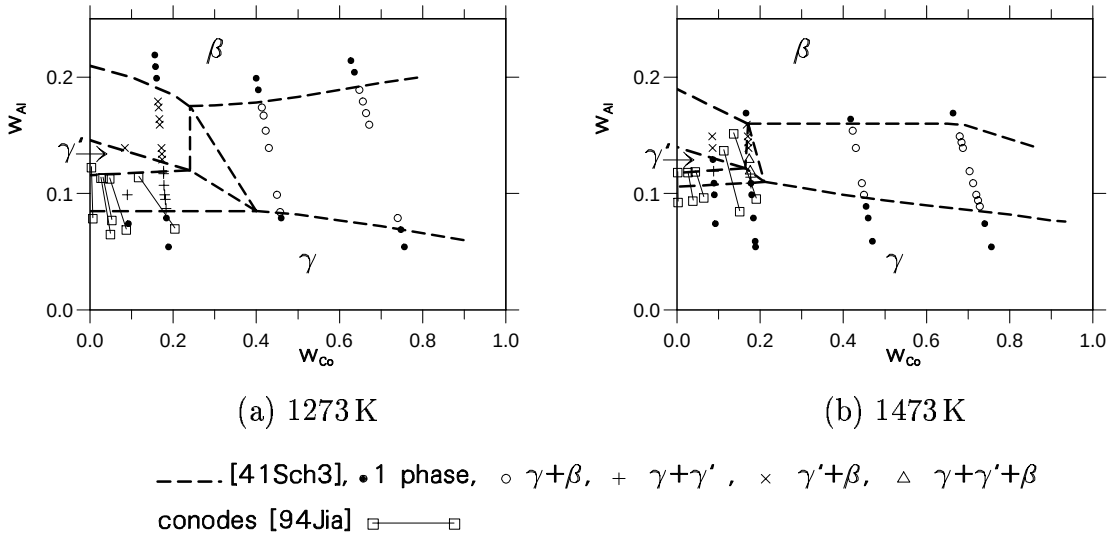


Figure 3.13: Système Al-Co-Ni. Points expérimentaux de Schramm [41Sch3] et de Jia *et al.* [94Jia] à 1273 et 1473 K.

Jia *et al.* [94Jia] ont étudié les relations entre les phases γ (A1), γ' (L12) et β (B2) à l'aide de couples de diffusion entre 800 et 1300°C. Les figures 3.13 (a) et (b) représentent les résultats expérimentaux de Jia *et al.* [94Jia] et de Schramm [41Sch3] à 1273K et 1473K. Les limites des différents domaines impliquant la phase γ' déterminées par les deux ensembles de données sont en relativement bon accord. Toutefois, pour ces températures, les résultats de Schramm ont tendance à sous-estimer la solubilité de l'aluminium dans la solution cubique à faces centrées γ.

D'autre part, la figure 3.13 (a) met en évidence une importante incertitude sur les résultats de Jia *et al.* [94Jia]. Elle est au moins égale à 5% en valeur relative sur la fraction massique en aluminium. De plus, sur la figure 3.13 (b), les deux conodes obtenues pour les plus fortes teneurs en cobalt sont en total désaccord avec les résultats

de Schramm [41Sch3]. Il semble que les couples de diffusion ayant permis d'obtenir ces conodes n'avaient pas atteint un état d'équilibre.

b. Grandeurs thermodynamiques

Les enthalpies de formation de la phase L12 mesurées par Kek *et al.* [90Kek] entre 4 et 15 % at. en cobalt sont les seules données thermodynamiques disponibles pour ce système.

3.2.2 Modélisation thermodynamique des phases

a. Systèmes binaires constitutifs

Les annexes sections B.2.3 et B.2.1 présentent les descriptions thermodynamiques obtenues pour les systèmes binaires Al-Ni et Al-Co sections 2.3 et 2.2. Celles-ci seront utilisées lors de l'étude du système ternaire Al-Co-Ni.

La description du troisième système binaire constitutif Co-Ni a été extraite de la base SGTE. Elle est présentée par l'annexe B.2.6. Elle permet de calculer le diagramme présenté par la figure 3.14. Ce système est caractérisé par de très faibles interactions des deux éléments constitutifs, ceux-ci ayant des rayons atomiques et des états électroniques proches.

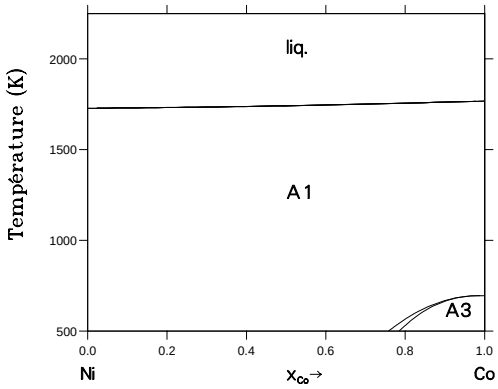


Figure 3.14: Système Ni-Co. Diagramme calculé [SGTE].

b. Système ternaire Al-Co-Ni

L'enthalpie libre d'excès de la phase liquide et de la solution solide c.f.c. A1 a été décrite par le modèle de Redlich-Kister-Muggianu. Un terme d'interaction ternaire

indépendant de la composition a été introduit. L'enthalpie libre molaire de ces phases est donc exprimée par l'équation (1.8) et les relations (1.16), (1.17) et (1.20).

La combinaison des descriptions de la phase B2 effectuées dans les systèmes binaires Al-Ni et Al-Co conduit au modèle suivant pour la phase B2 du système Al-Co-Ni:

$$(\mathrm{Al,Co,Ni})\ (\mathrm{Co,Ni,}\Box).$$

Ce modèle implique la définition de deux nouveaux composés stœchiométriques: CoNi et NiCo. L'enthalpie libre de formation de ces composés à partir de la structure cubique centrée A2 a été supposée nulle:

$${}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Ni}} - \frac{1}{2}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}} - \frac{1}{2}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Co}} = 0 \tag{3.9}$$

$${}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Co}} - \frac{1}{2}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}} - \frac{1}{2}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Co}} = 0 \tag{3.10}$$

Les paramètres d'interaction issus des systèmes binaires Al-Ni et Al-Co ont été étendus au système ternaire en supposant qu'ils ne dépendent pas de l'occupation de l'autre sous-réseau:

$$\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:Ni}} &= {}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:Co}} \\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ni:Co}} &= {}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ni:Ni}} \\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Co,}\Box} &= {}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Co,}\Box} \\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Ni,}\Box} &= {}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Ni,}\Box}
\end{aligned}$$

Deux termes d'interaction supplémentaires décrivant l'interaction de Co et Ni sur chacun des sous-réseaux ont été introduits: ${}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co,Ni}}$ et ${}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co,Ni:}\Box}$. Ces deux termes ont de plus été supposés égaux:

$${}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co,Ni}} = {}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co,Ni:}\Box} \tag{3.11}$$

L'enthalpie libre molaire des phases γ et γ' a été décrite par l'expression (1.106) présentée page 51. L'ordre de la phase $L1_2$ a été modélisé grâce au modèle à deux sous-réseaux. Les paramètres thermodynamiques décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ dans les systèmes binaires constitutifs ont été contraints par les relations (1.76) page 38, les paramètres ternaires par les relations (1.77) page 44. Les paramètres décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ dans le système binaire Al-Ni ont été déterminés lors de l'étude du système Al-Ni. Pour le système binaire Al-Co, une seule variable $u_{1\,Al,Co}$ a été optimisée, les autres ($u_{3\,AlCo}$ et $u_{4\,AlCo}$) étant fixées à la valeur zéro. Cette variable ($u_{1\,AlCo}$) représente l'énergie d'une liaison Al-Co et influe sur l'extension de la phase γ' en direction de Co_3Al.

Lors de calculs préliminaires à basses températures, la phase γ' présentait une petite extension en direction du composé Co_3Ni. Pour empêcher cette extension, la phase $L1_2$ a été déstabilisée dans le système binaire Co-Ni par l'intermédiaire d'une valeur positive fixe de la variable $u_{1\,NiCo}$, les variables $u_{3\,NiCo}$ et $u_{4\,NiCo}$ étant fixées à une valeur nulle.

3.2.3 Résultats

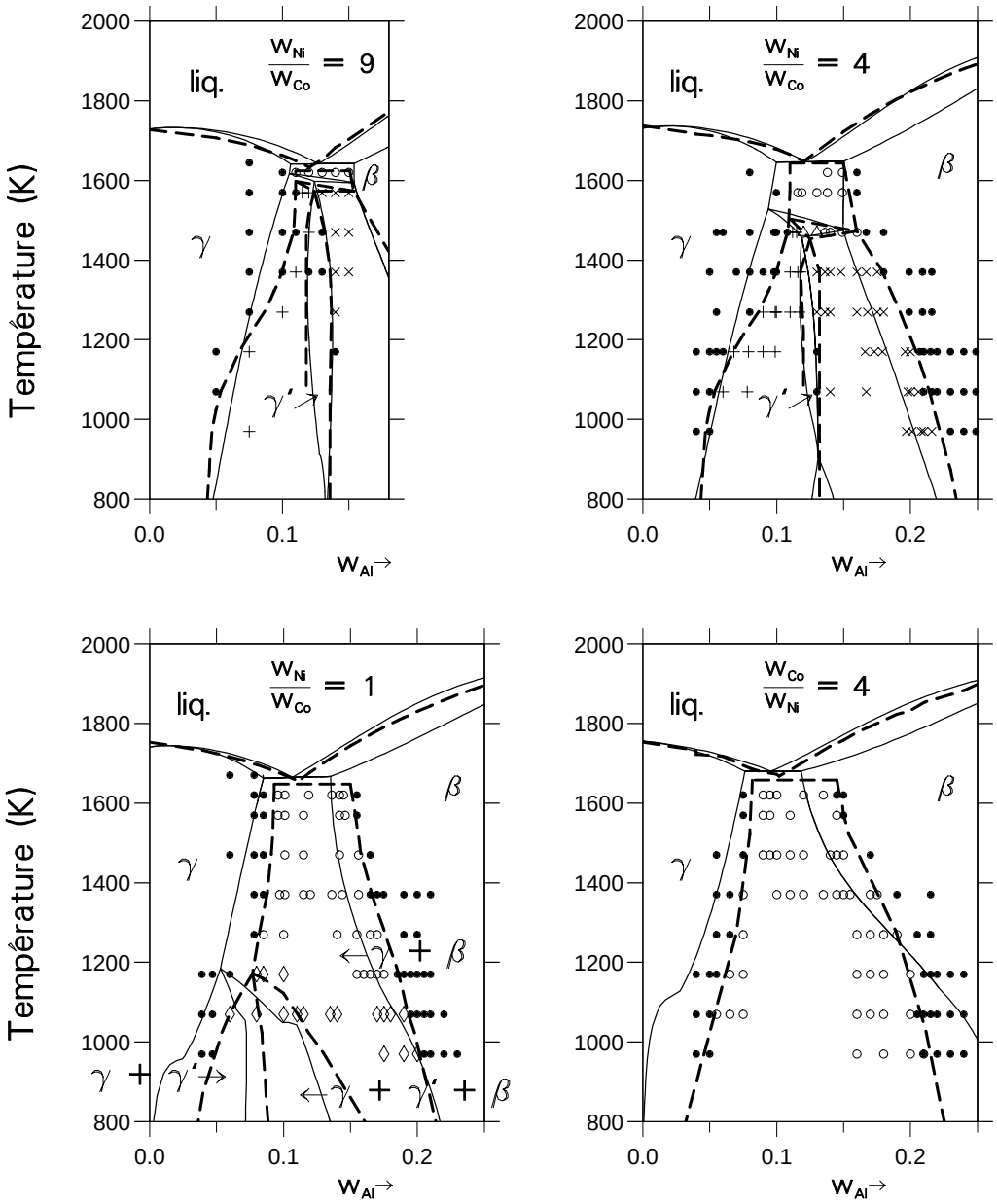
La procédure d'optimisation des paramètres thermodynamiques a été conduite à l'aide du logiciel PARROT [84Jan] en utilisant les conodes déterminées par Jia *et al.* [94Jia] et les limites de phases présentées par Schramm [41Sch3]. Toutefois, les quelques conodes déterminées par Jia *et al.* [94Jia] en totale contradiction avec les résultats de Schramm [41Sch3] ont été écartées. Seuls quatres paramètres ont été optimisés: $L^{liq.}_{Al,Co,Ni}$, $L^{A1}_{Al,Co,Ni}$, $L^{B2}_{Al:Co,Ni}$ et $u_{1\,AlCo}$. Ces deux derniers ont été exprimés comme des fonctions linéaires de la température, les deux premiers comme des constantes. La description thermodynamique obtenue pour le système ternaire Al-Co-Ni est présentée par l'annexe B.3.1 page 243.

Les figures 3.15 comparent les isoplèthes présentées par Schramm [41Sch3] à celles calculées avec la description thermodynamique obtenue. Les températures du liquidus calculées sont en accord avec celles mesurées par Schramm [41Sch3]. De plus, les différents domaines présents à l'état solide sont également en accord si l'on tient compte de l'écart initial constaté pour les systèmes binaires Al-Co et Al-Ni.

Réaction Température	Type	Phase	Composition (% at) Al Co Ni
$liq. \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + \beta$ 1640K	E	$liq.$ γ γ' β	24.4 4.6 71.0 20.8 5.5 73.6 23.9 4.4 71.7 28.5 3.9 67.6

Tableau 3.3: Système Al-Co-Ni. Equilibre invariant $liq. = \gamma + \gamma' + \beta$

L'équilibre invariant calculé $liq. \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + \beta$ est présenté par le tableau 3.2.3. Un accord satisfaisant est obtenu avec la température invariante proposée par Schramm



____. [41Sch3], • 1 phase, ○ $\gamma+\beta$, + $\gamma+\gamma'$, × $\gamma'+\beta$, △ $\gamma+\gamma'+\beta$, ◊ 2 ou 3 phases (?).

Figure 3.15: Système Al-Co-Ni. Sections isoplèthes calculées comparées aux points expérimentaux de Schramm [41Sch3].

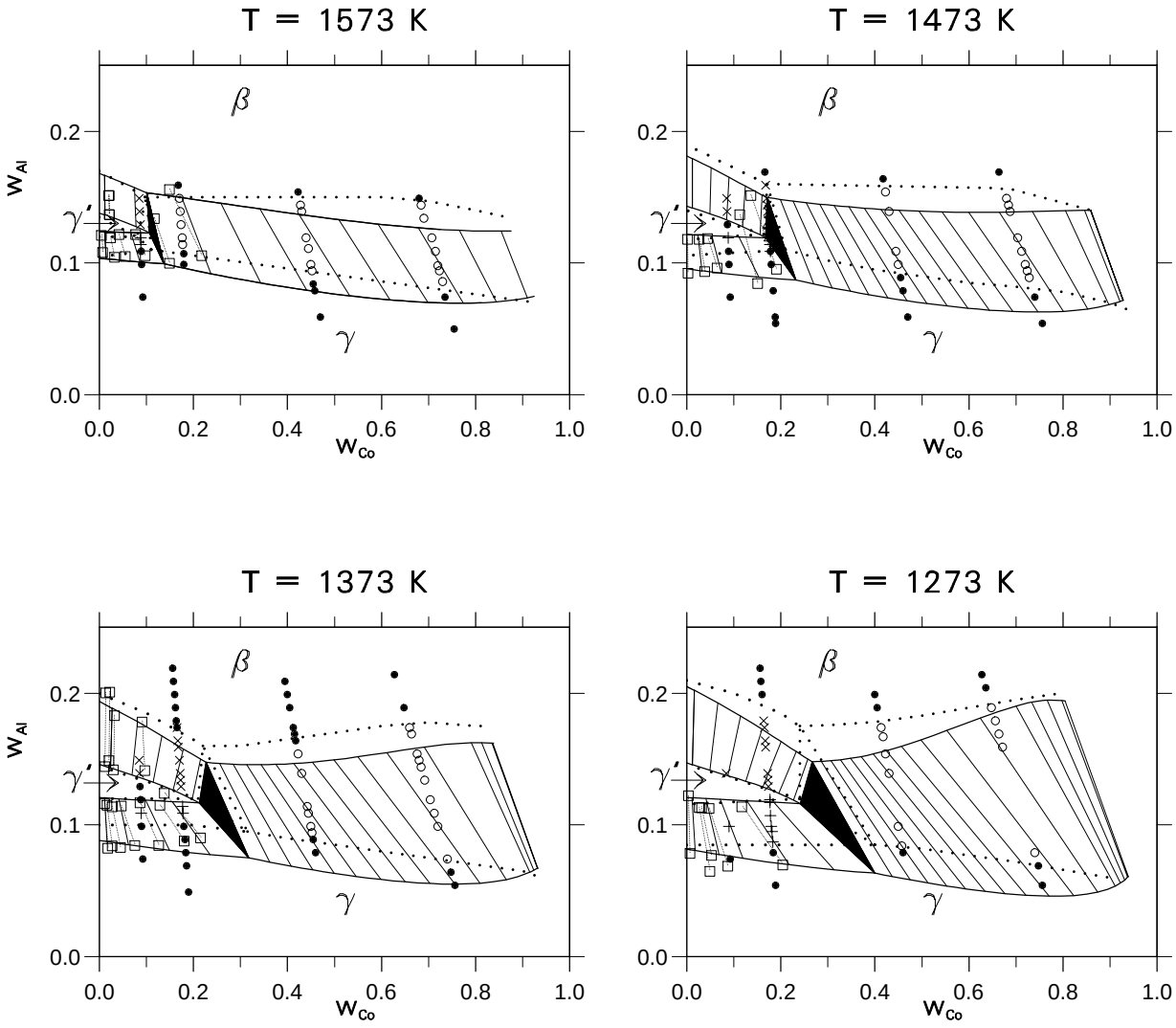


Figure 3.16: Système Al-Co-Ni. Sections isothermes calculées comparées aux points expérimentaux de Schramm [41Sch3] et Jia *et al.* [94Jia].

[41Sch3] (1634K). La nature de cet équilibre est toutefois différente de celui proposé par Schramm ($liq. + \gamma \rightleftharpoons \gamma' + \beta$).

Les figures 3.16 comparent les sections isothermes calculées et les données expérimentales de Schramm [41Sch3] et Jia *et al.*[94Jia]. Un bon accord est constaté, en particulier avec les conodes rapportées par Jia *et al.* [94Jia].

L'enthalpie libre de formation de la phase γ' calculée à 25% at. d'aluminium en fonction de la composition en cobalt est comparée avec les mesures de Kek *et al.* par la figure 3.17. Un accord satisfaisant est observé bien que les résultats de Kek *et al.* n'aient pas été utilisés lors du processus d'optimisation.

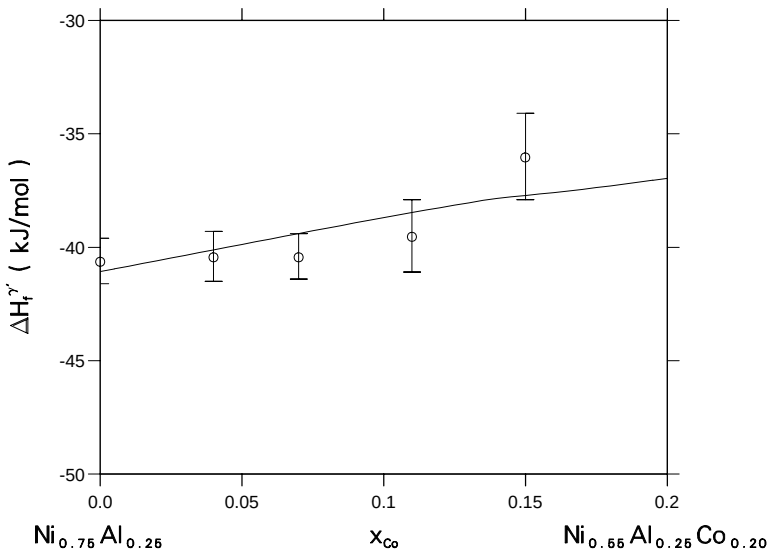


Figure 3.17: Système Al-Co-Ni. Enthalpie de formation de la phase γ' calculée comparée aux valeurs expérimentales de Kek *et al.* [90Kek].

En conclusion, basée sur une complète réévalution des systèmes binaires Al-Ni et Al-Co, l'étude du sous-système ternaire Al-AlCo-AlNi-Ni a permis d'obtenir une description thermodynamique en accord avec les données expérimentales disponibles en optimisant un nombre limité de paramètres thermodynamiques.

3.3 Al-Cr-Ni

3.3.1 Données expérimentales

a. Diagramme de phases

Merchant et Notis [84Mer], en 1984, et Rogl [91Rog], en 1990, ont compilé l'ensemble des données de diagramme de phases du système ternaire Al-Cr-Ni publiées au moment de leur étude. Le tableau 3.4 résume l'ensemble des travaux entrepris sur ce système. La plupart de ces travaux se sont limités au sous-système Al-AlNi-Cr; nous ferons de même. Ce dernier est constitué par les phases suivantes:

. γ, la solution solide c.f.c. base nickel,

. α, la solution solide c.c. base chrome,

. γ', l'extension de la phase de structure c.f.c. $L1_2$, basée sur Ni_3Al,

. β, la phase de structure c.c. B2, basée sur AlNi.

Les sections isothermes présentées par Taylor et Floyd [53Tay] à 1023K et 1123K ont été obtenues par diffraction de rayons X et microscopie optique; celles à 1273K et 1423K uniquement par microscopie. La section isotherme à 1423K a été redéterminée par Oforka *et al.* [87Ofo] par analyse à la microsonde. Les résultats d'Oforka *et al.* [87Ofo], caractérisés par une solubilité moindre de l'aluminium dans la phase γ, conformément au diagramme binaire calculé, seront préférés à ceux de Taylor et Floyd [53Tay]. D'autre part, le domaine invariant $\gamma + \gamma' \rightleftharpoons \beta + \alpha$, situé à 1273K par Taylor et Floyd [53Tay], a été mesuré à 1263K par A.T.D. par Tu [82Tu], entre 1300K et 1400K par Hong par microsonde sur des alliages traités pendant 26 jours à ces températures. La section isotherme présentée par Tu à 1298K place cette température au dessous de 1298K.

David [90Dav] présente la projection des lignes monovariantes du liquidus dans le coin riche en nickel. Il définit les limites du domaine de précipitation primaire de la phase γ', qui n'avaient pas été explorées jusque là. Les isothermes du liquidus qu'il présente dans le domaine de précipitation primaire de la phase γ définissent une surface concave alors que celle présentée par Kornilov et Mints [53Kor] est convexe. D'autre part, un tableau et une figure indiquent la température de liquidus et la phase primaire formée pour 28 alliages. La nature de la phase primaire a été déterminée par l'analyse à la microsonde d'échantillons trempés à la température du liquidus au cours d'une analyse thermique différentielle (T.A.T.D.). Ces échantillons sont ensuite observés au M.E.B. et la composition du premier solide formé est mesurée à la microsonde; les

Références	Méthode	Données expérimentales
[52Tay]	RX, M.Op.	Pour Ni > 50 % at.: . isothermes à 1023, 1123, 1273, et 1373K . lignes monovariantes du liquidus
[53Kor]	M.Op, A.Th., Dur., Res.	Section quasi-binaire Cr-AlNi
[58Bag1]	RX, M.Op.	Isotherme à 1423K pour Al < 50 % at.
[58Bag2]	M.Op., Dur., Res.	Extension de (Cr) à 1123 et 1523K
[66Mal]	f.é.m.	γ_{Al}, ΔG_f^{ex}, ΔS_f^{ex}, $\Delta H_{\mathrm{Al}}^{ex}$ à 1045K, pour Ni <21 % at. à $\frac{x_{Ni}}{x_{Cr}}$=10.93
[82Tu]	EMPA A.T.D.	Isotherme à 1298K pour Al < 60 % at. Température de $\gamma + \gamma' \rightleftharpoons \beta + \alpha$
[83Lan]	EMPA	Isotherme à 1298K pour Al < 60 % at.
[83Och]	EMPA	Extension de γ' à 1273K
[85Ofo]	M.Op., RX, EMPA Knud.	Isotherme à 1423K pour Al < 60 % at. a_{Al}, a_{Cr}, a_{Ni}, ΔG_f à 1423K
[87Nes]	Couples de diffusion	Limite γ / $\gamma + \beta$ à 1473K
[89Hon]	A.T.D. EMPA après 26 jours de maintien en température	Solvus γ / $\gamma + \gamma'$ de 1100 à 1400K $\gamma + \gamma' + \beta$ à 1300K $\gamma + \gamma' + \alpha$ à 1400K
[90Dav]	A. T. D., T.A.T.D.	Liquidus pour Cr < 15, Al < 27.5 % at
[92Gor]	M.Op., RX, Dur.	Isoplèthes passant par les eutectiques $\alpha + \beta$ et $\gamma + \alpha$
[93Cot]	A.T.D.	Liquidus et solidus au voisinage de AlNi

Tableau 3.4: Système Al-Cr-Ni. Données expérimentales.

conodes au niveau du liquidus sont ainsi déterminées. Seules trois conodes dans le domaine de solidification de la phase γ sont reportées sur la figure représentant les lignes monovariantes du liquidus du système ternaire Al-Cr-Ni. David [90Dav] a également étudié des alliages du système quaternaire Al-Cr-Ni-Ti (voir p. 166) et trois alliages du système binaire Al-Ni. Les températures du liquidus mesurées pour ces alliages binaires sont reportées sur la figure 3.18 avec le diagramme de phases calculé et les autres données expérimentales disponibles dans ce domaine. Un certain désaccord existe entre le diagramme calculé et les résultats de David [90Dav]. Nous en tiendrons compte lors de l'étude du système ternaire Al-Cr-Ni. De même les températures de liquidus mesurées par Cotton [93Cot] au voisinage de AlNi sont nettement inférieures aux températures calculées (figure 2.13 page 86).

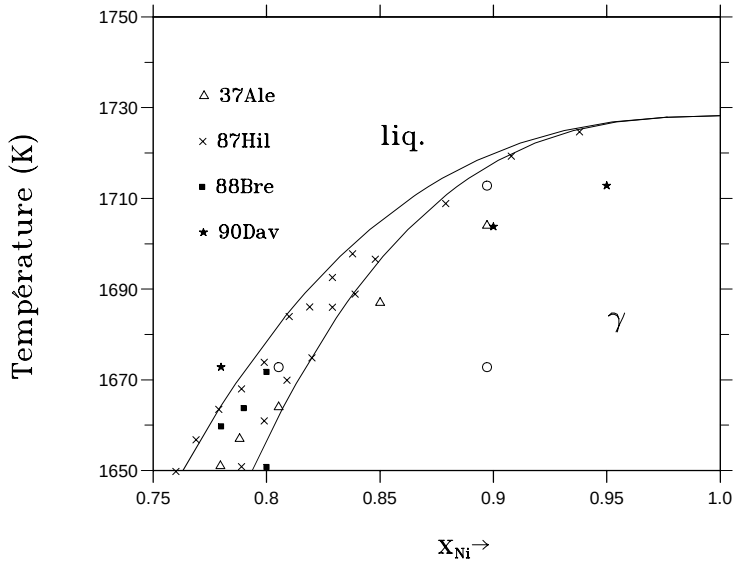


Figure 3.18: Système Al-Ni. Comparaison des résultats de différents auteurs avec les équilibres liquide/γ calculés.

3.3.2 Description thermodynamique des phases

a. Systèmes binaires constitutifs

Le système Al-Ni est étudié dans la section 2.3 page 76. La description thermodynamique obtenue est présentée par l'annexe B.2.3

La description du système Al-Cr est extraite de la base S.G.T.E. [SGTE]. Elle figure dans l'annexe B.2.2. Le diagramme de phases calculé avec cette description est représenté par la figure 3.19. Les différentes phases stables de ce système sont présentées dans le tableau 3.5.

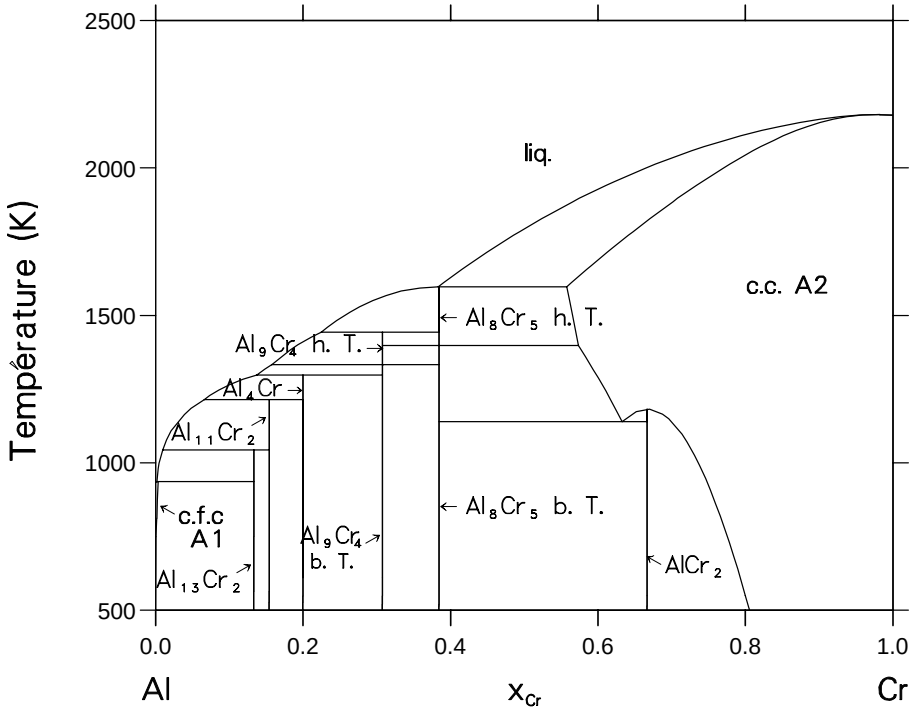


Figure 3.19: Système Al-Cr. Diagramme calculé [92Sau].

Phase	Groupe d'espace	Symbole Pearson	Struktur Bericht	Type
(Al)	$Fm\bar{3}m$	$cF4$	$A1$	Cu
$Al_{13}Cr_2$ (Al_7Cr)	$C2/m$	$mC104$		$Al_{45}V_7$
$Al_{11}Cr_2$ (Al_5Cr)	$P2$	$mP48$		Al_5Cr
Al_4Cr	$P2/m$	$mP180$		Al_4Cr
Al_9Cr_4 b. T.$^{(*)}$	$I\bar{4}3m$	$cI52$		Al_9Cr_4
Al_9Cr_4 h. T.$^{(*)}$				
Al_8Cr_5 b. T.$^{(*)}$	$R\bar{3}m$	$hR26$	$D8_{10}$	Al_8Cr_5
Al_8Cr_5 h. T.$^{(*)}$				
$AlCr_2$	$I4/mmm$	$tI6$	$C11_b$	$MoSi_2$
(Cr)	$Im\bar{3}m$	$cI2$	$A2$	W

Tableau 3.5: Phases stables dans le système Al-Cr
$^{(*)}$ b. T.: forme basse température, h. T.: forme haute température

La description du système Cr-Ni est également extraite de la base S.G.T.E. [SGTE]. Nous l'avons déjà utilisée lors de l'étude du système ternaire Cr-Ni-Ta dans la section 3.1 page 96; elle est présentée par l'annexe B.2.7. Cette description présente un certain désaccord avec les données expérimentales d'Oforka *et al.* [85Ofo] à 1423K. La solubilité du nickel dans la phase c.c. A2 est de 13% pour Oforka *et al.* [85Ofo] contre 19.4% pour la valeur calculée.

b. Système ternaire Al-Cr-Ni

La contribution des données thermodynamiques binaires à l'enthalpie libre d'excès de la **phase liquide et des solutions solides base Ni c.f.c. A1 et Cr c.c. A2** est décrite avec le modèle de Redlich-Kister-Muggianu introduit section 1.2 page 10. De plus, un terme d'interaction ternaire a été introduit. Pour la phase liquide et la phase c.f.c., une variation de ce terme en fonction de la compositon a été introduite par une relation du type (1.21) page 11. Ainsi, l'enthalpie libre totale de ces phases est donnée par l'équation (1.8) et les relations (1.16), (1.17) et (1.20).

L'enthalpie libre molaire des **phases γ et γ'** a été décrite par l'expression (1.106) présentée page 51. L'ordre de la phase $L1_2$ a été modélisé grâce au modèle à deux sous-réseaux. Les paramètres thermodynamiques décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ dans chacun des systèmes binaires constitutifs ont été contraints par les relations (1.76) page 38. Les paramètres thermodynamiques ternaires décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ ont été liés par les relations (1.96).

La **phase B2** est décrite à l'aide du modèle en sous-réseaux selon le schéma suivant: (Al,Cr,Ni,□) (Al,Cr,Ni,□).
L'enthalpie libre molaire d'une phase ainsi décrite est définie dans la section 1.3 page 33 par l'équation (1.64) et les relations (1.65), (1.66) et (1.67).

3.3.3 Optimisation

a. Hypothèses d'optimisation

La **phase c.c. A2** n'étant pas stable dans le système binaire Al-Ni, les paramètres décrivant l'interaction de Al et Ni dans la structure c.c. A2 n'ont pas été déterminés lors de l'étude du système binaire Al-Ni. Nous avons introduit l'hypothèse suivante:

$$ {}^{0}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Ni}} = -50000 + 11T \qquad (3.12) $$

La symétrie du modèle de la **phase B2** a été prise en compte en imposant les hypothèses suivantes, précédemment introduite pour le système binaire Al-Co page 64:

$$G^{\mathrm{B2}}_{A:B} = G^{\mathrm{B2}}_{B:A} \qquad \text{et} \qquad L^{\mathrm{B2}}_{A,B:C} = L^{\mathrm{B2}}_{C:A,B} \tag{3.13}$$

Les termes d'interaction préalablement déterminés pour le binaire Al-Ni ont été étendus dans le système ternaire par les hypothèses suivantes:

$$\begin{aligned} {}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ni:Cr}} &= {}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ni:Ni}} \\ {}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Ni,\square}} &= {}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Ni,\square}} \\ {}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,\square:Cr}} &= {}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,\square:Ni}} \end{aligned}$$

L'enthalpie libre de formation du chrome pur dans cette structure a été supposée identique à celle du chrome dans la structure c.c A2, comme nous l'avons déjà fait pour l'aluminium, le cobalt, et le nickel.

$$G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Cr}} = G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} \tag{3.14}$$

L'enthalpie libre de formation des composés CrNi et AlCr dans la structure B2 à partir de la struture A2 a été supposée nulle.

$$\begin{aligned} G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Ni}} - \tfrac{1}{2}\, G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} - \tfrac{1}{2}\, G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}} &= 0 \\ G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Cr}} - \tfrac{1}{2}\, G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al}} - \tfrac{1}{2}\, G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} &= 0 \end{aligned}$$

L'enthalpie libre de formation du composé Cr□, à moitié vide, a été prise nettement positive afin de traduire son instabilité.

$$G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:\square}} - \frac{1}{2}\, G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} = \ 10 \text{ kJ/mol de site} \tag{3.15}$$

D'autre part, le chrome se substituant préférentiellement à l'aluminium [93Cot], un terme d'interaction interdisant au chrome et aux lacunes l'occupation du même sous-réseau a été introduit.

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,\square:Ni}} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,\square:\square}} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,\square:Al}} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,\square:Cr}} = \ 100 \text{ kJ/mol de site} \tag{3.16}$$

De plus, les termes strictement binaires caractérisant l'interaction entre le chrome et le nickel ont été fixés à une valeur positive afin de prévenir la stabilisation de la phase B2 dans le système binaire Cr-Ni.

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,Ni:Ni}} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,Ni:Cr}} = \ 5 \text{ kJ/mol de site} \tag{3.17}$$

Une fois l'ensemble de ces hypothèses effectuées, seuls les paramètres ternaires $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Cr:Ni}}$ et $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Cr,Ni}}$ ont été optimisés.

Les paramètres décrivant l'ordre de la **phase $\mathbf{L1_2}$** dans le modèle à quatre sous-réseaux ont été exprimés de la manière suivante:

$$G^{L1_2}_{I_3J_1} = 3\ u_{1\,IJ}$$
$$G^{L1_2}_{I_2J_2} = 4\ u_{1\,IJ}$$
$$G^{L1_2}_{I_1J_3} = 3\ u_{1\,IJ}$$
$${}^0L^{L1_2}_{I,J} = u_{3\,IJ}$$
$${}^1L^{L1_2}_{I,J} = u_{4\,IJ}$$
$$G^{L1_2}_{Al_2CrNi} = 2\ u_{1\,AlCr} + 2\ u_{1\,AlNi} + u_{1\,CrNi}$$
$$G^{L1_2}_{AlCr_2Ni} = 2\ u_{1\,AlCr} + u_{1\,AlNi} + 2\ u_{1\,CrNi}$$
$$G^{L1_2}_{AlCrNi_2} = u_{1\,AlCr} + 2\ u_{1\,AlNi} + 2\ u_{1\,CrNi} + \alpha_{AlCrNi_2}$$

Les variables $u_{1\,IJ}$ représentent pour chacun des systèmes binaires constitutifs l'énergie d'une liaison I-J. Cette variable a précédemment été déterminée pour le système binaire Al-Ni. Les variables $u_{1\,AlCr}$ et $u_{1\,CrNi}$ caractérisant l'extension du domaine de stabilité de la phase γ' en direction des composés Ni_3Cr et Cr_3Al seront optimisées lors de l'étude de ce système ternaire puisqu'il n'existe pas de données sur les composés binaires métastables auxquelles elles sont associées. Les variables $u_{3\,AlCr}$, $u_{4\,AlCr}$, $u_{3\,CrNi}$ et $u_{4\,CrNi}$ ont été fixées à une valeur nulle. La variable α_{AlCrNi_2} qui permet d'influer sur la largeur du domaine biphasé $\gamma + \gamma$' a également été optimisée.

b. Procédure d'optimisation

Le processus d'optimisation a été conduit à l'aide de PARROT [84Jan]. Un nombre limité de données expérimentales a été pris en compte. Chacune d'entre elles est présentée dans le tableau 3.6. Elles ont été progressivement introduites afin d'obtenir un meilleur accord entre les grandeurs calculées et les valeurs expérimentales disponibles. Nous verrons dans le paragraphe suivant que les paramètres ainsi obtenus conduisent à certains désaccords entre grandeurs calculées et grandeurs expérimentales, en particulier pour les phases A2 et B2. Toutefois, l'introduction de nouveaux équilibres impliquant ces phases ne nous a pas permis d'obtenir un meilleur accord.

3.3.4 Résultats

La figure 3.20.(a) compare la projection des lignes monovariantes du liquidus calculée avec celle proposée par Kornilov et Mints [53Kor] et les points expérimentaux de David [90Dav]. Elle fait apparaître les quatre domaines de précipitation primaire γ, γ',

Equilibre calculé	Grandeur comparée à une valeur expérimentale	Réf.
liq./liq.+γ+γ' à 5 et 10 % de Cr *liq./liq.*+γ'+β à 5 et 10 % de Cr *liq./liq.*+γ+β à 15 % de Cr	x_{Al}	[90Dav]
liq./+γ+γ'+β	Température Composition des phases	[90Dav]
γ+γ'+β à 1423K α+β+γ à 1423K	Composition des phases Enthalpie libre des phases	[85Ofo]
liq./liq.+α+β pour x_{Ni}=x_{Al}	Température Composition des phases	[55Kor]
γ+γ'+α à 1023 et 1123K α+β+γ' à 1023 et 1123K	Composition des phases γ, γ' et β	[52Tay]
γ+γ'+α+β	Température Composition de γ'	[52Tay]
γ'/γ+γ' à 1023K à 10% de Cr	x_{Al}	[52Tay]
γ'/γ+γ' à 1073, 1273, 1573K à 75% de Ni γ/γ+γ' à 1073 et 1573K à 75% de Ni	x_{Cr}	[93Jia]

Tableau 3.6: Système Al-Cr-Ni. Données expérimentales utilisées lors de l'optimisation.

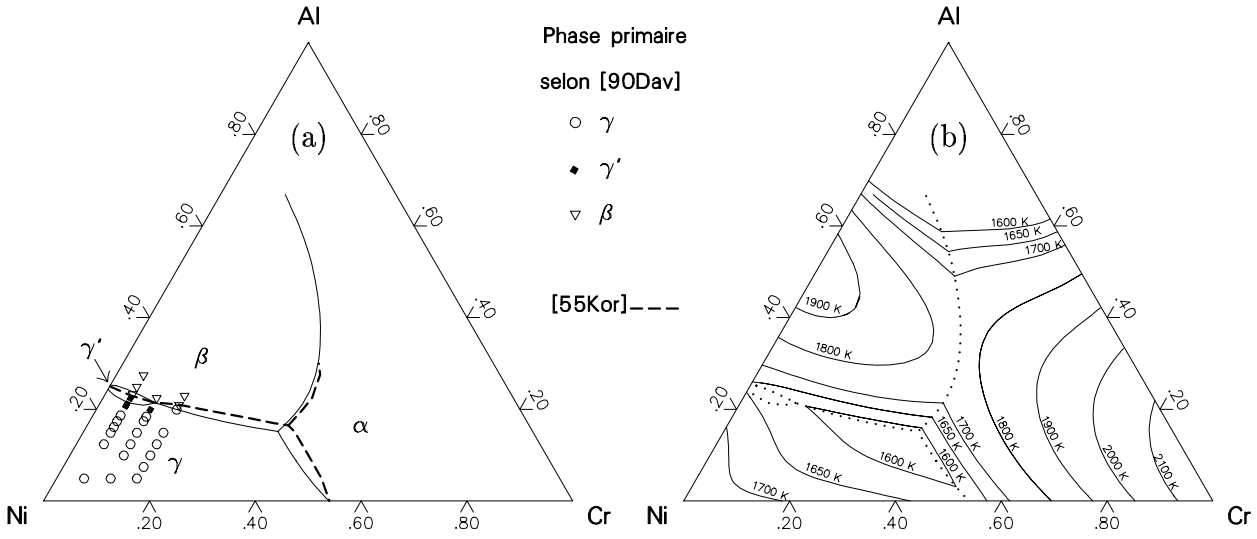


Figure 3.20: Système Al-Cr-Ni. (a): comparaison des lignes monovariantes du liquidus calculées et des résultats de David [90Dav] et de Kornilov [53Kor]. (b): isothermes calculées du liquidus.

β et α. Kornilov et Mints [53Kor] présentent ces lignes monovariantes dans le sous-système Cr-Ni-AlNi en fonction du pourcentage molaire en Cr, Ni, et AlNi. Les lignes représentées sur la figure 3.20.(a) résultent de la conversion en fraction molaire en Al, Cr et Ni effectuée par Merchant et Notis [84Mer]. La projection des lignes monovariantes du liquidus calculées est en accord relativement bon avec les résultats de David [90Dav] et de Kornilov et Mints [53Kor]. Le domaine de précipitation primaire de la phase γ' est légérement décalé vers les fractions molaires en aluminium supérieures par rapport aux résultats de David. Toutefois, son extension reste en accord raisonnable avec ces données.

La figure 3.20.(b) présentant des lignes isothermes du liquidus indique que la nappe de précipitation primaire de la phase γ calculée est concave en accord avec les résultats de David [90Dav] et en désaccord avec les résultats de Kornilov et Mints [53Kor]. La forme des nappes β et α est en accord avec les résultats de Kornilov et Mints [53Kor].

La figure 3.21 représente l'isoplèthe à 5 % at. de chrome et les points expérimentaux de David [90Dav] relatifs à cette section. Un accord relativement satisfaisant est obtenu.

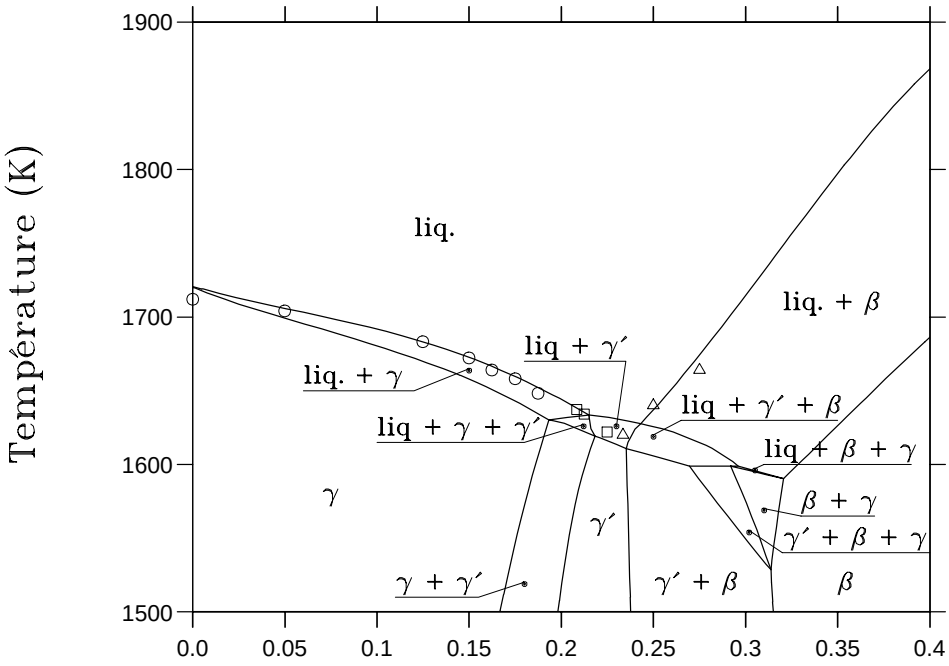


Figure 3.21: Système Al-Cr-Ni. Isoplèthe x_{Cr}= 5% comparée aux températures de liquidus mesurées par David [90Dav] pour cette section.

L'isoplèthe Cr-AlNi calculée représentée par la figure 3.22 ne possède pas le caractère quasi-binaire que les résultats de Kornilov et Mints [53Kor] et Bagaryatskiy [58Bag2] lui attribuent. Toutefois, le désaccord entre la section quasi-binaire tracée par Bagaryatskiy et le diagramme de phases calculé n'est pas très grand.

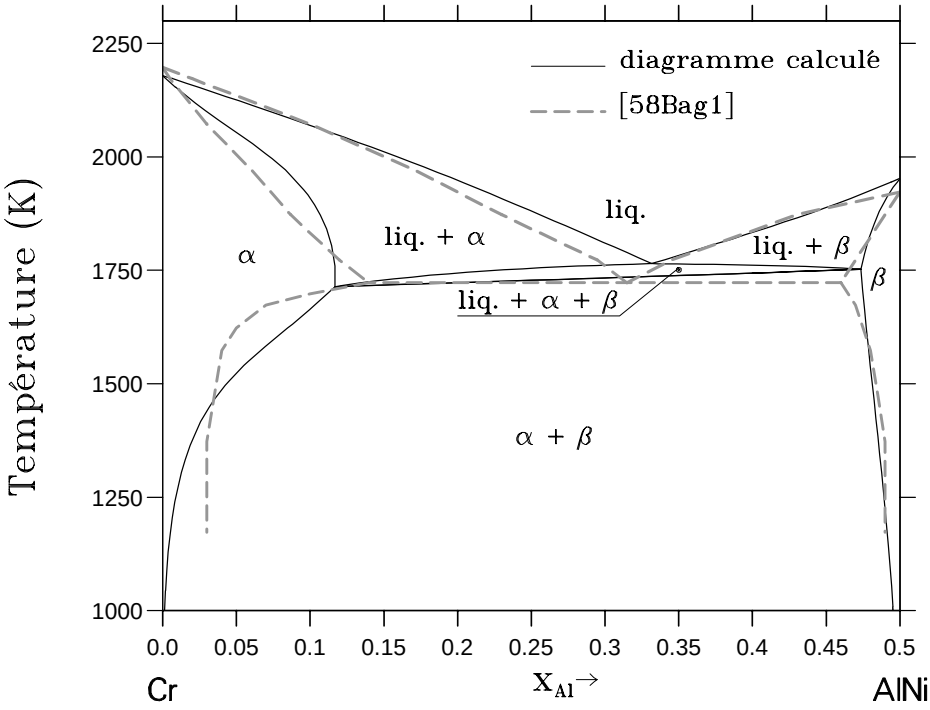


Figure 3.22: Système Al-Cr-Ni. Isoplèthe $x_{Al} = x_{Ni}$ comparée à la section expérimentale de Bagaryatskiy [58Bag2].

La figure 3.23.(a) compare la section isotherme calculée à 1243 K et les points expérimentaux d'Oforka *et al.* [85Ofo].

Les équilibres calculés sont en bon accord avec les équilibres expérimentaux à l'exception des équilibres $\alpha + \beta$. La solubilité calculée du nickel dans la phase c.c. A2 reste nettement inférieure à celle mesurée par Oforka *et al.* [85Ofo]. De plus, la solubilité du chrome dans la phase β diminue fortement pour les compositions en aluminium supérieures à 50at.%. Toutefois, les résultats d'Oforka *et al.* [85Ofo] présentant une solubilité presque constante sur toute l'étendue d'homogénéité de la phase β sont en désaccord avec les résultats de Cotton [93Cot] qui note une diminution de la solubilité en chrome pour les compositions riches en aluminium. Ce dernier en déduit la préférence du chrome pour le site de l'aluminium. La diminution de solubilité du chrome au niveau de AlNi serait donc normal. Cette dernière est en fait imposée par le modèle asymétrique initialement employé pour optimiser les paramètres thermodynamiques décrivant le composé AlNi. Elle est toutefois accentuée par les hypothèses que nous avons émises en nous référant

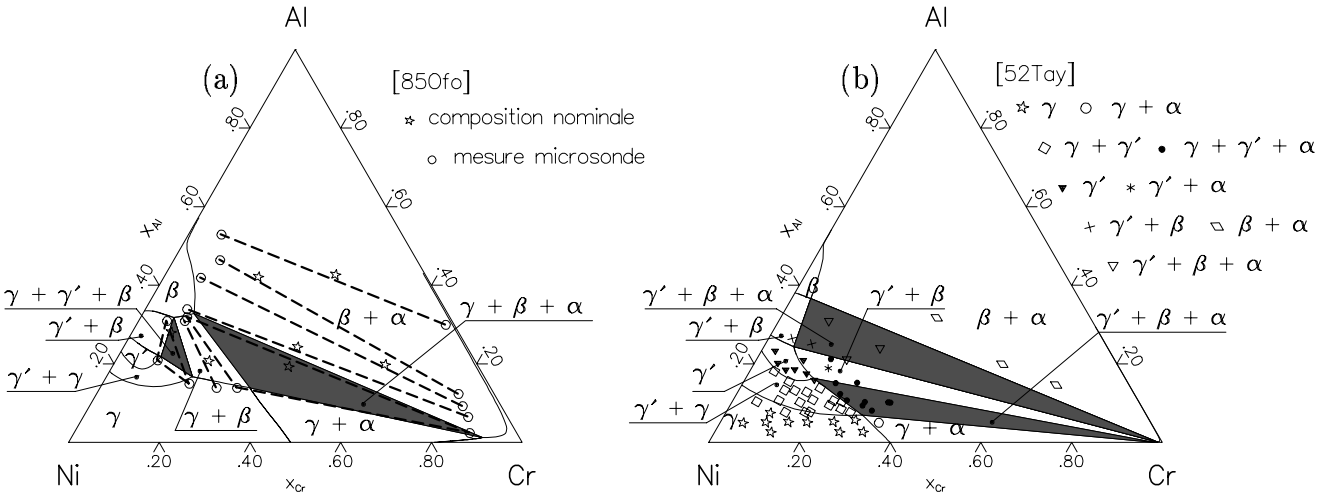


Figure 3.23: Système Al-Cr-Ni. sections isothermes (a): à 1423 K (b): à 1123 K.

au travail de Cotton.

La figure 3.23.(b) compare la section isotherme calculée à 1123 K avec les résultats expérimentaux de Taylor et Floyd [53Tay] à cette température. Un accord satisfaisant est obtenu. Toutefois, la solubilité calculée est supérieure à celle observée par Taylor et Floyd [53Tay]. Cependant cette limite est en bon accord avec les données de solvus de Hong [89Hon].

Le tableau 3.3.4 présente les équilibres invariants calculés. Un accord relativement satisfaisant entre les températures invariantes calculées et expérimentales a été obtenu.

Par contre, l'équilibre présenté comme l'eutectique $liq \rightleftharpoons \gamma + \beta + \alpha$ ne présente pas une nature eutectique. Ainsi, l'équilibre calculé devrait s'écrire $liq + \alpha \rightleftharpoons \gamma + \beta$. En effet, la ligne monovariante du liquidus où le liquide est en équilibre avec les phases γ et β présente un minimum au voisinage de 30% at. de chrome et 1580 K. L'effort pour faire accorder les températures eutectiques calculées et expérimentales n'a donc pas été très fructueux puisque la température "eutectique" calculée est inférieure de 30 K à la température expérimentale et que la nature des équilibres calculés et expérimentaux est différente.

Le tableau 3.3.4 présente les enthalpies libres molaires calculées pour les phases participant aux équilibres γ' + γ + β et γ + β + α à 1423 K. Le désaccord avec les valeurs obtenues par Oforka *et al.* [85Ofo] est de l'ordre de celui caractérisant le système binaire Al-Ni. Il est acceptable.

Réaction	$T_{calc.}$ $T_{exp.}$ [Ref.]	Phase	Composition (% at) Al	Cr	Ni
$liq. + \gamma' \rightleftharpoons \gamma + \beta$	1604 K	*liq.*	21.4	10.4	68.2
	1593± 10 K [52Tay]	γ'	22.6	5.8	71.6
	1573 K [55Kor]	γ	19.8	9.6	70.6
		β	30.3	4.8	64.9
$liq \rightleftharpoons \gamma + \beta + \alpha$	1582 K	*liq.*	15.2	36.7	48.1
	1613 ± 10 K [52Tay]	γ	15.3	36.8	47.9
		β	32.9	13.4	53.7
		α	3.8	79.8	16.4
$\gamma + \beta \rightleftharpoons \gamma' + \alpha$	1283 K	γ	13.6	28.0	58.4
	1273 K [52Tay]	β	33.1	8.4	58.5
	1263 ± 3 K [82Tu]	γ'	20.9	13.3	65.8
		α	0.3	96.9	3.8

Tableau 3.7: Système Al-Cr-Ni. Réactions invariantes calculées

Equilibre	Phase φ	ΔG^{φ} calc. (kJ)	ΔG^{φ} exp. (kJ) [85Ofo]
$\gamma + \gamma' + \beta$	γ	-26.2	-24.9
	γ'	-31.1	-30.3
	β	-39.8	-34.7
$\gamma + \beta + \alpha$	γ	-22.2	-23.6
	β	-40.2	-37.9
	α	-3.2	-9.2

Tableau 3.8: Système Al-Cr-Ni. Enthalpies libres molaires de formation des phases participant aux équilibres triphasés à 1423K, référées à l'aluminium liquide, au chrome c.c. et au nickel c.f.c. à 1423K.

Le tableau 3.3.4 présente les enthalpies de formation d'alliages solides à la température ambiante calculées en considérant la phase γ' seule, les phases γ et γ' et enfin les phases α, γ et γ'. Ce tableau présente également les valeurs mesurées par Kek *et al.* pour la phase γ'. L'accord entre valeurs calculées et valeurs expérimentales est très bon. Il s'améliore lorsque l'on considère les phases γ et α. Ceci semble indiquer que la mesure de l'enthalpie libre de la phase γ' effectuée par Sommer correspond en fait à l'enthalpie libre d'un mélange des différentes phases. Ce résultat est particulièrement net sur l'alliage contenant 12% at. de chrome.

Composition (% at)			ΔH_f calc. (kJ)			ΔH_f exp. (kJ)
Al	Cr	Ni	γ'	γ' + γ	γ' + γ + α	[90Kek]
23	5	72	-36.7	-36.7	-36.7	-36.7 $\pm$ 1.4
22	8	70	-34.7	-35.0	-35.6	-35.2 $\pm$ 1.4
21	12	67	-32.4	-32.8	-34.0	-34.9 $\pm$ 1.3

Tableau 3.9: Système Al-Cr-Ni. Enthalpies molaires de formation d'alliages solides, référées à l'aluminium c.f.c., au chrome c.c. et au nickel c.f.c. à 298.15K.

Conclusion

En conclusion, en prenant un nombre limité de données expérimentales dans le processus d'optimisation nous avons obtenu une description satisfaisante du système ternaire Al-Cr-Ni. Notre attention s'est particulièrement portée sur les équilibres impliquant la phase γ'. Ceci a été rendu possible par l'existence d'études expérimentales très fines, sur le diagramme de phases comme sur les grandeurs thermodynamiques, effectuées dans ce domaine. Toutefois, toutes ces données expérimentales n'auraient pas pu être exploitées sans un modèle thermodynamique adapté aux phases modélisées. Ainsi, l'amélioration obtenue dans la description thermodynamique de la phase γ' par rapport aux précédentes évaluations de ce système [74Kau2, 80Cha, 85Bar] réside essentiellement dans l'exploitation des contraintes définies dans la première partie de ce mémoire. Une modélisation aussi satisfaisante des relations ordre-désordre des structures cubiques centrées doit pouvoir être atteinte avec une démarche du même type.

3.4 Al-Ni-Ta

3.4.1 Données expérimentales

Les quelques études entreprises sur le système ternaire Al-Ni-Ta ont été compilées par Zakharov [93Zak]. A l'exception du travail entrepris par Hunt et Raman [68Hun], elles portent toutes sur le coin riche en nickel du fait de l'intérêt de ce système pour les superalliages. Ce domaine est constitué de la solution solide c.f.c. riche en nickel (γ), des phases basées sur les composés binaires Ni_3Al (γ'), NiAl (β), Ni_8Ta, Ni_3Ta (δ), Ni_2Ta et NiTa (μ) ainsi que des phases ternaires Ni_6AlTa (π) et Ni_2AlTa (H).

Les principales études portant sur le domaine riche en nickel sont celles entreprises par Nash et West [79Nas], Willemin [86Wil], et Hong *et al.* [89Hon]. Quelques désaccords existent entre les résultats obtenus par ces différentes études. Ainsi, à 1523K, Willemin [86Wil] met en évidence un domaine ternaire $Ni_8Ta + \gamma + \delta$ tandis que Nash et West trouvent Ni_8Ta en équilibre avec δ et la phase ternaire π. Les temps de recuits pratiqués par Nash et West étant nettement plus longs que ceux de Willemin, ce dernier équilibre est préféré par Zakharov [93Zak]. D'autre part, la forme du domaine de stabilité de la phase γ présentée par Nash et West est nettement différente de celle obtenue par Willemin [86Wil] ou Hong *et al.* [89Hon], concordants entre eux. Les études de Willemin [86Wil] et de Hong *et al.* [89Hon] se focalisant particulièrement sur les équilibres impliquant les phases γ et γ' alors que l'étude de Nash et West [79Nas] concerne un domaine plus étendu, leurs résultats dans ce domaine, semblent plus fiables. Notons également que l'extension de la phase Ni_8Ta dans le ternaire est mal définie. En effet, Nast et West présentent des domaines où l'aluminium se substituerait au nickel à 1523K et au tantale à 1273K tandis que Hong *et al.* indiquent qu'il se substitue au nickel à 1300K.

Nous nous limiterons ici à l'étude du domaine riche en nickel; la seule phase ternaire introduite sera la phase π avec laquelle les phases γ et γ' sont en équilibre. Ainsi, au cours de l'optimisation tiendrons-nous compte des équilibres expérimentaux déterminés par Willemin [86Wil], Nash et West [79Nas], et Hong *et al.* [89Hon] impliquant les phases γ, γ', δ, β et π.

3.4.2 Modélisation thermodynamique des phases

Systèmes binaires constitutifs

Le sytème binaire Al-Ni a été étudié dans la section 2.3 page 76. La description thermodynamique de ce système est présentée par l'annexe B.2.3 page 225, le diagramme de phases calculé page 86.

Le système binaire Ni-Ta a été présenté lors de l'étude du système ternaire Cr-Ni-Ta. La description thermodynamique de ce système est présentée par l'annexe B.2.10 page 238, le diagramme de phase calculé page 100.

Le système Al-Ta est constitué par quatre phases intermétalliques: Al_3Ta, Al_2Ta, AlTa et $AlTa_3$. Les structures cristallines de ces phases sont présentées dans le tableau 3.10. Le diagramme calculé grâce à la description présentée par l'annexe B.2.4 page 228 est représenté figure 3.24.

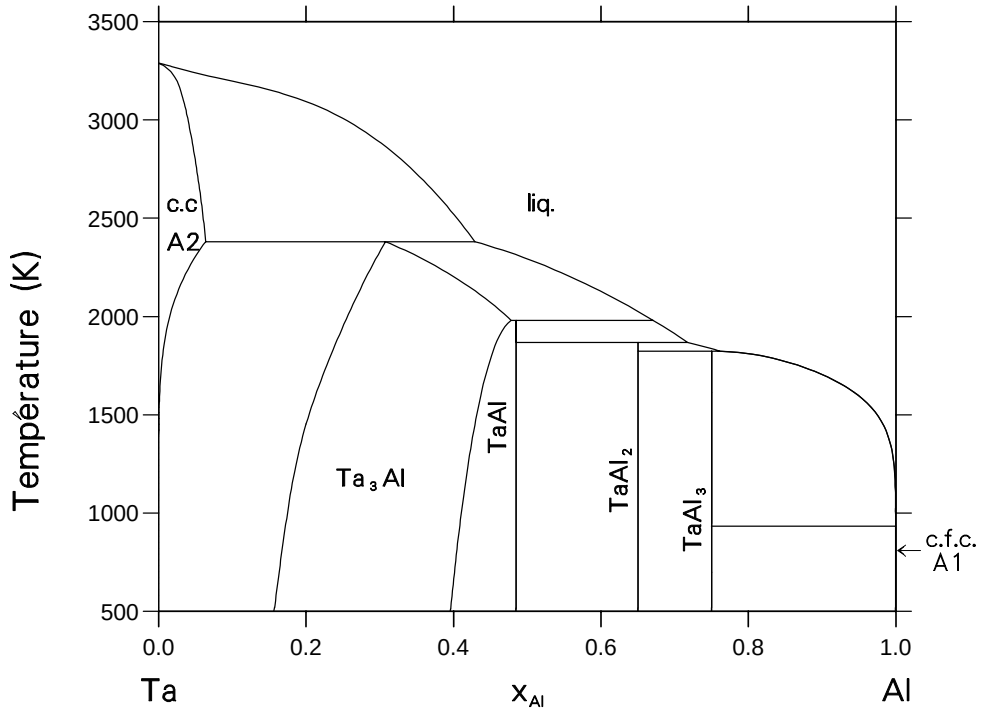


Figure 3.24: Système Al-Ta. Diagramme de phases calculé [90Kat].

Phase	Groupe d'espace	Symbole Pearson	Struktur Bericht	Type
Al_3Ta	$I4/mmm$	$tI8$		Al_3Ti
Al_2Ta				
AlTa				
$AlTa_2$	$P4_2mnm$	$tP30$	$D8_b$	σCrFe

Tableau 3.10: Composés intermétalliques stables dans le système Al-Ta

Système ternaire Al-Ni-Ta

Les paramètres d'interaction binaire des phases liquide et c.f.c A1 ont été étendus au système ternaire par le modèle de Redlich-Kister-Muggianu présenté par l'équation (1.19) page 10. De plus un terme d'interaction ternaire indépendant de la composition a été introduit. Ainsi, l'enthalpie libre molaire de ces phases est donnée par l'équation (1.8) page 8 et les relations (1.16), (1.17) et (1.20).

Les enthalpies libres molaires des phases γ et γ' ont été exprimées à l'aide de l'équation (1.106) page 51. Le modèle à deux sous-réseaux a été utilisé pour décrire la partie modélisant l'ordre de la phase $L1_2$. Les paramètres décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ dans les systèmes binaires constitutifs ont été contraints par les relations (1.76). Les paramètres ternaires décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ ont été contraints par les relations (1.96) page 49. Les paramètres du modèle à quatres sous-réseaux apparaissant dans ces contraintes 1.96 ont été exprimés de la manière suivante:

$$^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{I_3J_1} = 3\ u_{1\,IJ} \tag{3.18}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{I_2J_2} = 4\ u_{1\,IJ} \tag{3.19}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{I_1J_3} = 3\ u_{1\,IJ} \tag{3.20}$$

$$^{0}L^{L1_2}_{I,J} = u_{3\,IJ} \tag{3.21}$$

$$^{1}L^{L1_2}_{I,J} = u_{4\,IJ} \tag{3.22}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Al_2NiTa}} = 2\ u_{1\,\mathrm{AlNi}} + 2\ u_{1\,\mathrm{AlTa}} + u_{1\,\mathrm{NiTa}} \tag{3.23}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{AlNi_2Ta} = 2\ u_{1\,\mathrm{AlNi}} + u_{1\,\mathrm{AlTa}} + 2\ u_{1\,\mathrm{NiTa}} + \alpha_{\mathrm{AlNi_2Ta}} \tag{3.24}$$

$$^{\circ}G^{L1_2}_{AlNiTa_2} = u_{1\,\mathrm{AlNi}} + 2\ u_{1\,\mathrm{AlTa}} + 2\ u_{1\,\mathrm{NiTa}} \tag{3.25}$$

Les variables $u_{1\,\mathrm{AlNi}}$, $u_{3\,\mathrm{AlNi}}$, $u_{4\,\mathrm{AlNi}}$ sont celles déterminées lors de l'étude du système binaire Al-Ni. Les variables $u_{1\,\mathrm{NiTa}}$, $u_{3\,\mathrm{NiTa}}$ et $u_{4\,\mathrm{NiTa}}$ caractérisent l'extension de la phase γ' en direction du composé Ni_3Ta. Seuls $u_{1\,\mathrm{NiTa}}$ et $u_{4\,\mathrm{NiTa}}$ seront optimisés au cours de cette étude, $u_{3\,\mathrm{NiTa}}$ étant fixé à une valeur nulle. Aucune extension de la phase γ' en direction du composé Ta_3Al n'ayant été observée expérimentalement, les paramètres $u_{1\,\mathrm{AlTa}}$, $u_{3\,\mathrm{AlTa}}$, $u_{4\,\mathrm{AlTa}}$ ainsi que $u_{3\,\mathrm{NiTa}}$ ont également été fixés à une valeur nulle. La variable $\alpha_{\mathrm{AlNi_2Ta}}$ influant sur la largeur du domaine biphasé $\gamma + \gamma$' a également été optimisée.

Le modèle en sous-réseaux décrivant le composé binaire AlNi a été étendu au système ternaire selon le schéma suivant: (Al,Ni,Ta) (Ni,Ta,□)
Nous avons donc conservé le modèle asymétrique initialement introduit pour cette phase dans le système binaire Al-Ni. L'enthalpie libre molaire de cette phase est présentée par l'équation (1.64) page 33. Les hypothèses suivantes ont été faites:

$$^{\circ}G^{B2}_{\mathrm{Ta:Ta}} - ^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Ta}} = 0 \tag{3.26}$$

$$^{\circ}G^{B2}_{\mathrm{Al:Ta}} - \frac{1}{2}\,^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Al}} - \frac{1}{2}\,^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Ta}} = 0 \tag{3.27}$$

$$^{\circ}G^{B2}_{\mathrm{Ni:Ta}} - \frac{1}{2}\,^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Ni}} - \frac{1}{2}\,^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Ta}} = 0 \tag{3.28}$$

$$^{\circ}G^{B2}_{\mathrm{Ta:Ni}} - \frac{1}{2}\,^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Al}} - \frac{1}{2}\,^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Ta}} = 0 \tag{3.29}$$

$$^{\circ}G^{B2}_{\mathrm{Ta:\square}} - \frac{1}{2}\,^{\circ}G^{A2}_{\mathrm{Al}} = 50\ \mathrm{kJ\ /\ mol\ de\ site} \tag{3.30}$$

Ainsi, seul le paramètre d'interaction ternaire $L^{B2}_{\mathrm{Al,Ta:Ni}}$ a été optimisé. Cette description est quelque peu sommaire mais pour l'améliorer il faudrait quelques données expérimentales supplémentaires sur cette phase et les phases avec lesquelles elle est en équilibre.

Le composé ternaire π a été décrit comme une phase stœchiométrique selon le modèle suivant: Al Ni_6 Ta
L'enthalpie libre de formation a été exprimée comme une fonction linéaire de la température.

$$\Delta^{\circ}G^{\pi}_{\mathrm{AlNi_6Ta}} = {}^{\circ}G^{\pi}_{\mathrm{AlNi_6Ta}} - \frac{1}{8}\,^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - \frac{6}{8}\,^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - \frac{1}{8}\,^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ta}} = a_{\mathrm{AlNi_6Ta}} + b_{\mathrm{AlNi_6Ta}}\,T \tag{3.31}$$

Aucune extension ternaire des autres composés binaires n'a été considérée. Les autres composés ternaires n'ont pas été considérés.

3.4.3 Résultats et discussion

La présentation de la description des modèles employés pour chacune des phases constituant le système ternaire Al-Ni-Ta a mis en évidence sept paramètres à optimiser: $u_{1\,\mathrm{NiTa}}$, $u_{4\,\mathrm{NiTa}}$, $\alpha_{\mathrm{AlNi_2Ta}}$, $\Delta^\circ G^{\pi}_{\mathrm{AlNi_6Ta}}$, $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ta:Ni}}$, $L^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Al,Ni,Ta}}$ et $L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni,Ta}}$. Leur optimisation a été conduite en utilisant les équilibres expérimentaux à 1523K ainsi que les températures de liquidus et la nature des phases primaires obtenues par Willemin [86Wil], les équilibres triphasés à 1300K et les solvus de la phase γ déterminés par Hong [89Hon], la composition de la phase β en équilibre avec les phases γ' et π mesurée par Nash et West [79Nas] ainsi que les limites de solubilité dans la phase γ' déterminés par Ochiai [83Och] à 1273K. Les paramètres conduisant à la description qui nous a parue la plus satisfaisante sont présentés par l'annexe B.3.5. Nous présenterons ici quelques résultats calculés grâce à ces paramètres comparés aux résultats expérimentaux existants.

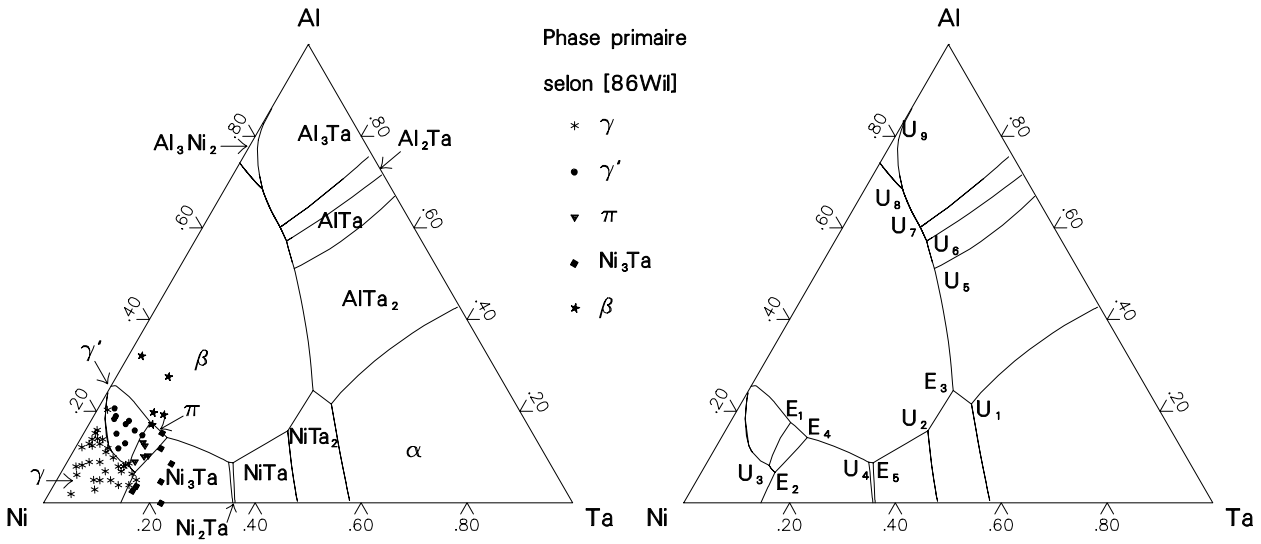


Figure 3.25: Système Al-Ni-Ta. (a): comparaison des lignes monovariantes du liquidus calculées et des résultats de Willemin [86Wil]. (b): indexation des équilibres invariants.

La figure 3.25.a compare la projection des lignes monovariantes du liquidus avec les résultats de Willemin. La figure 3.25.b définit l'indexation des équilibres invariants calculés. La composition des phases impliquées ainsi que les températures invariantes caractérisant ces équilibres sont présentées par les tableaux 3.11 et 3.12. Le tableau 3.11 compare les températures et la nature des équilibres invariants calculés avec ceux proposés par Willemin [86Wil] et Zakharov [93Zak] dans la région riche en nickel. Les autres équilibres invariants calculés présentés constituent une première estimation. Il

est vraissemblable que certaines phases ternaires constituant ce système possède un domaine de solidification primaire. D'autre part, certaines phases binaires, comme la phase NiTa (μ), peuvent présenter une importante extension dans le système ternaire et leur domaine de solidification primaire peut être beaucoup plus étendu que les présents calculs ne l'indiquent.

Réaction $T_{calc.}$ $T_{exp.}$ [Ref.]	Type	Phase	Composition (% at) Al	Ni	Ta
$liq. \rightleftharpoons \beta + \gamma' + \pi$	E_1	β	32.0	57.6	10.4
1640K		γ'	16.1	74.8	9.0
1609K [86Wil] (U_2)		$liq.$	17.6	71.0	11.4
1638K [93Zak] (U_1)		π	12.5	75.0	12.5
$liq. + \gamma' \rightleftharpoons \gamma + \pi$	U_3	γ	7.5	81.4	11.1
1639K		γ'	12.4	77.9	9.7
1630K [86Wil] (U_1)		$liq.$	8.2	79.7	12.1
1633K [93Zak] (U_2)		π	12.5	75.0	12.5
$liq. \rightleftharpoons \gamma + Ni_3Ta + \pi$	E_2	γ	6.2	80.9	12.9
1633K		$liq.$	6.7	79.4	13.9
1618K [86Wil] (E)		Ni_3Ta	0.0	75.0	25.0
1628K [93Zak] (E)		π	12.5	75.0	12.5
$liq. \rightleftharpoons \beta + Ni_3Ta + \pi$	E_4	β	31.5	54.6	13.9
1625K		$liq.$	14.2	69.6	16.2
1583K [86Wil] (U_3)		Ni_3Ta	0.0	75.0	25.0
1633K [93Zak] (U_3)		π	12.5	75.0	12.5
$liq. + Ni_3Ta \rightleftharpoons \beta + Ni_2Ta$	U_4	β	28.6	50.5	20.9
1595K		$liq.$	8.9	60.6	30.5
		Ni_2Ta	0.0	66.7	33.3
		Ni_3Ta	0.0	75.0	25.0
$liq. \rightleftharpoons \beta + Ni_2Ta + NiTa$	E_5	β	28.4	50.4	21.2
1593K		$liq.$	8.8	59.8	31.4
		Ni_2Ta	0.0	66.7	33.3
		NiTa	0.0	50.0	50.0

Tableau 3.11: Système Al-Ni-Ta. Réactions invariantes du liquidus calculées pour les fractions molaires en nickel supérieures à 50%.

Réaction $T_{calc.}$	Type	Phase	Composition (% at) Al	Ni	Ta
$liq. + \alpha \rightleftharpoons NiTa_2 + AlTa_2$	U_1	α	0.5	2.2	97.3
1758K		$liq.$	22.6	35.9	43.5
		$NiTa_2$	0.0	33.3	66.7
		$AlTa_2$	23.2	0.00	76.8
$liq. + NiTa \rightleftharpoons \beta + NiTa_2$	U_2	β	28.2	49.3	22.5
1662K		$liq.$	15.7	46.0	38.3
		NiTa	0.0	50.0	50.0
		$NiTa_2$	0.0	33.3	66.7
$liq. \rightleftharpoons \beta + NiTa_2 + AlTa_2$	E_3	β	29.5	47.3	23.2
1629K		$liq.$	24.5	36.8	38.7
		$NiTa_2$	0.0	33.3	66.7
		$AlTa_2$	25.0	0.0	75.0
$liq. + AlTa_2 \rightleftharpoons \beta + AlTa$	U_5	β	39.9	48.2	11.9
1489K		$liq.$	51.1	27.1	21.8
		$AlTa_2$	43.1	0.0	56.9
		AlTa	48.5	0.0	51.5
$liq. + AlTa \rightleftharpoons \beta + Al_2Ta$	U_6	β	43.8	47.5	8.7
1403K		$liq.$	57.2	25.5	17.3
		AlTa	48.5	0.0	51.5
		Al_2Ta	65.0	0.0	33.0
$liq. + Al_2Ta \rightleftharpoons \beta + Al_3Ta$	U_7	β	46.4	46.8	6.8
1380K		$liq.$	60.1	25.2	14.7
		Al_2Ta	65.0	0.0	35.0
		Al_3Ta	75.0	0.0	25.0
$liq. + \beta \rightleftharpoons Al_3Ni_2 + Al_3Ta$	U_8	Al_3Ni_2	60.0	40.0	0.0
1342K		β	56.3	42.4	1.3
		$liq.$	68.5	24.4	7.1
		Al_3Ta	75.0	0.0	25.0
$liq. + Al_3Ni_2 \rightleftharpoons Al_3Ni + Al_3Ta$	U_9	Al_3Ni	75.0	25.0	0.0
1123K		Al_3Ni_2	64.1	35.9	0.0
		$liq.$	82.6	17.1	0.3
		Al_3Ta	75.0	0.0	25.0

Tableau 3.12: Système Al-Ni-Ta. Réactions invariantes du liquidus calculées pour les fractions molaires en nickel inférieures à 50%.

La figure 3.26.a présente les isothermes du liquidus calculées entre 1650 et 2100K. Elle met en évidence la faible variation de la température du liquidus dans le domaine de solidification primaire de la phase γ' tout comme la figure 3.27. Cette dernière compare

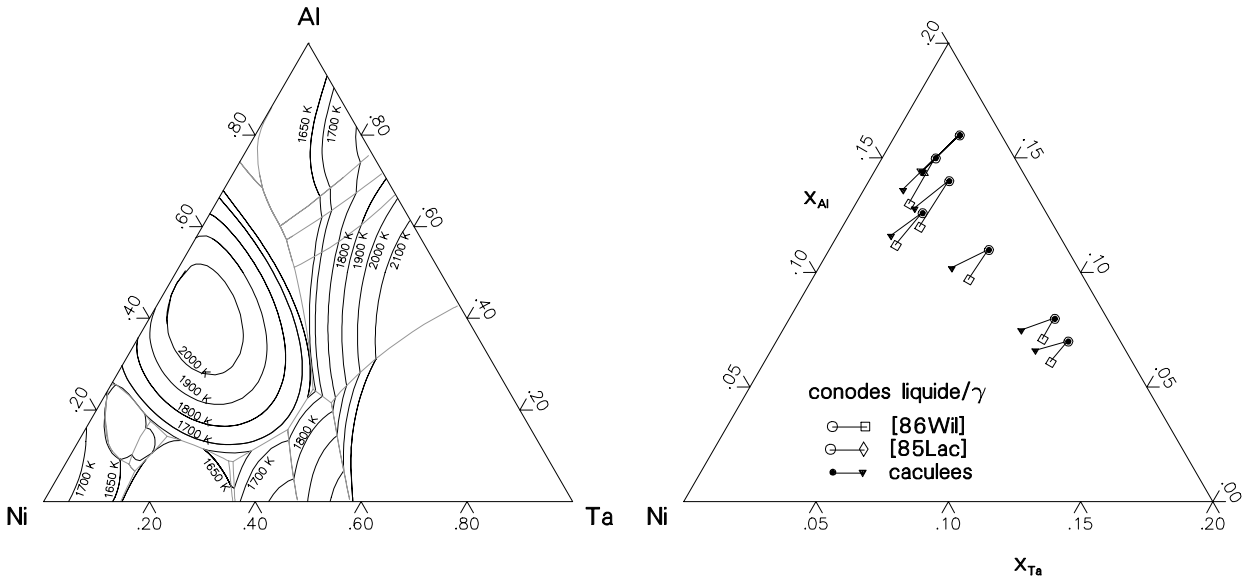


Figure 3.26: Système Al-Ni-Ta. (a): isothermes du liquidus. (b): conodes liquide/γ calculées comparées aux résultats de Willemin [86Wil] et Lacaze [85Lac].

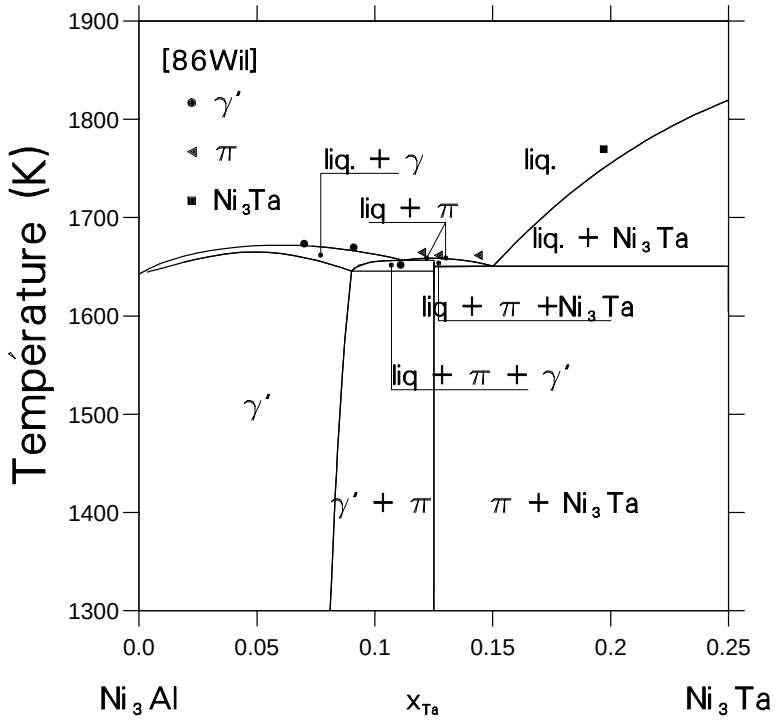


Figure 3.27: Système Al-Ni-Ta. Isoplèthe $x_{\mathrm{Ni}} = 75\%$

l'isoplèthe calculée à 75% at. de nickel avec les températures de liquidus mesurées par Willemin [86Wil]. La domaine de solidification primaire de la phase γ' calculée a une forme de dôme conformément aux résultats expérimentaux de Willemin [86Wil].

La figure 3.26.b compare les conodes calculées à la température du liquidus avec les conodes expérimentales obtenues par Willemin par T.A.T.D. [86Wil]. Cette figure présente également une conode issue d'une communication privée de Lacaze à Willemin. Toutefois, aucune indication de la technique utilisée pour obtenir cette conode n'est mentionnée par Willemin. L'accord avec la conode déterminée par Lacaze [85Lac] est parfait. Celui avec les conodes présentées par Willemin [86Wil] est moins bon tout en restant acceptable. La longueur des conodes calculées est sensiblement égale à celle des conodes expérimentales; leur orientation diffère quelque peu. Cette différence augmente lorsque l'on s'éloigne du système binaire Al-Ni. En effet, l'orientation des conodes calculées évolue lorsque la composition du tantale augmente alors que celles déterminées par Willemin [86Wil] restent parallèles à l'axe binaire Al-Ni.

Ainsi, l'ensemble des grandeurs caractérisant les équilibres calculés entre la phase liquide et les phases solides présente un accord satisfaisant avec les grandeurs déterminées expérimentalement. Les hypothèses simplificatrices que sont la stœchiométrie ponctuelle de la phase π et la non-solubilité de l'aluminium dans les phases binaires du système binaire Ni-Ta n'ont pas nuit à la description de ces équilibres.

La figure 3.28 présente la section isotherme calculée à 1523K pour les fractions atomiques en nickel supérieures à 50% comparée à la section expérimentale présentée par Willemin [86Wil] à cette même température. Elles fait apparaître un accord satisfaisant avec les résultats de Willemin [86Wil]. Les équilibres impliquant la phase Ni_8Ta sont de même nature que ceux proposés par Willemin [86Wil] bien que ces derniers n'aient pas été utilisés lors de l'optimisation. Toutefois les équilibres obtenus par Nash et West [79Nas] qui semblent plus fiables peuvent aisément être obtenus en tenant compte de la solubilité de l'aluminium dans la phase Ni_8Ta. D'autre part, la solubilité du tantale calculée dans le composé AlNi β est nettement supérieure à celle mesurée à la microsonde par Willemin. Toutefois, ces mesures ayant été effectuées sur des alliages riches en nickel, la fraction de la phase β est faible et sa composition est mesurée avec une importante incertitude. Ainsi, la forme du domaine de stabilité de cette phase présentée par l'étude de Nash et West [79Nas] portant sur des alliages moins riches en nickel est plus en accord avec le diagramme de phases calculé. Un certain désaccord subsiste néanmoins avec ces

données. Il est vraissemblablement dû au modèle, extrêment simple, utilisé pour la phase ternaire π et au fait que nous n'avons pas estimé de paramètres supplémentaires pour les autres phases en équilibre avec la phase β. Les équilibres entre les phases γ et γ' ainsi que la solubilité du tantale dans ces phases sont particulièrement bien décrits.

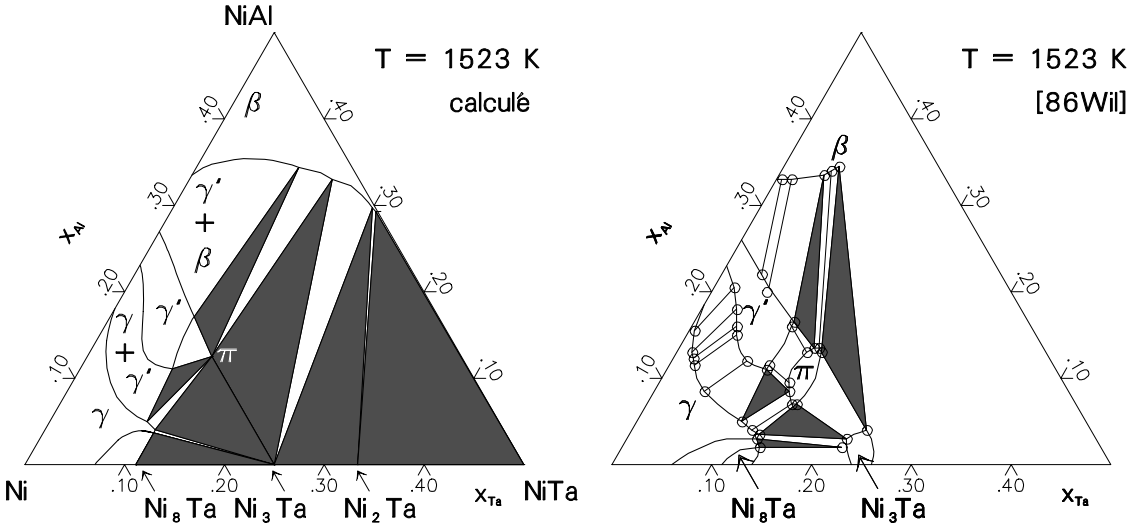


Figure 3.28: Système Al-Ni-Ta. Section isotherme à 1523K

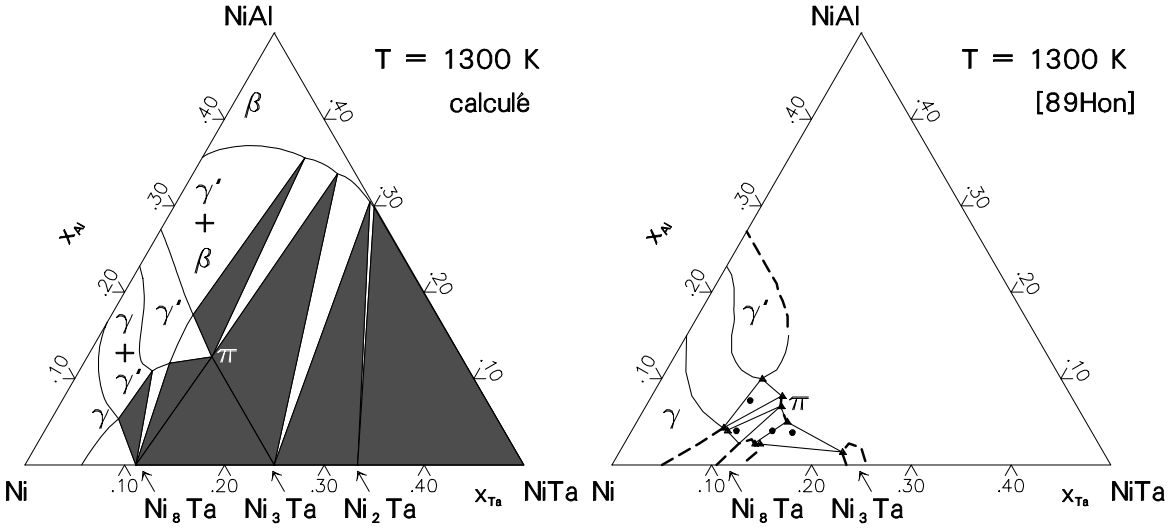


Figure 3.29: Système Al-Ni-Ta. Section isotherme à 1300K

La figure 3.29 présente la section isotherme calculée à 1300K pour les fractions atomiques en nickel supérieures à 50% comparée aux résultats de Hong *et al.* [89Hon]. Les équilibres biphasés $\gamma + \gamma$' sont de nouveau en très bon accord avec ceux obtenus

par Hong *et al.* [89Hon]. Toutefois, la solubilité maximale du tantale calculée dans la phase γ est nettement inférieure à celle déterminée par Hong *et al.* [89Hon]. De plus, les équilibres ternaires impliquant la phase Ni_8Ta ne sont pas de même nature.

Nous avons tenté d'améliorer cet accord en introduisant une solubilité de l'aluminium dans le composé Ni_8Ta. Toutefois, l'extension du domaine de stabilité de la phase Ni_8Ta dans le système ternaire afin d'imposer les équilibres triphasés expérimentaux diminue la solubilité du tantale dans la phase γ. Nous avons également tenté d'augmenter le domaine de stabilité de la phase π pour obtenir ces équilibres. Après de nombreuses tentatives infructueues, nous nous sommes finalement contentés de la description dont nous venons de présenter les résultats. Il nous semble que la forme du domaine biphasé $\gamma + Ni_8Ta$ présenté par Hong n'est pas très vraissemblable. Elle résulte d'une part des équilibres triphasés établis avec soin par Hong *et al.* [89Hon] et d'autre part de la limite de solubilité du tantale dans la phase γ sur le binaire Ni-Ta. Cette limite, ainsi que de nombreuses caractéristiques de la phase Ni_8Ta étant mal connue, une révision des paramètres décrivant le système binaire Ni-Ta devrait permettre un meilleur accord dans le système ternaire. Ainsi, le simple fait de prendre l'enthalpie de formation de la phase Ni_8Ta moins négative de 5kJ/mole de composé (9 atomes) permet d'obtenir les équilibres calculés à 1300K identiques à ceux présentés par Hong *et al.* Cette modification augmente sensiblement la solubilité du tantale dans la phase γ. Toutefois, cette diminution de stabilité se traduit par une température de la réaction invariante péritectoïde du système binaire Ni-Ta inférieure de 140 K à celle calculée avec les paramètres évalués par Ansara et Selleby [94Ans]; la phase Ni_8Ta n'est alors plus stable à 1523K.

3.4.4 Conclusion

Malgré une description simplifiée des phases en équilibre avec les phases γ et γ', le processus d'optimisation utilisant les données expérimentales disponibles dans le domaine riche en nickel a permis une description très satisfaisante des équilibres entre les phases γ, γ' et liquide. Toutefois, de nombreux domaines de ce système ternaire n'ont pas été étudiés expérimentalement. D'autre part, dans le domaine riche en nickel, quelques désaccords entre les différents équilibres expérimentaux impliquant les phases Ni_8Ta et Ni_3Ta subsistent. Pour entreprendre une évaluation thermodynamique portant sur l'ensemble de ce système, quelques études expérimentales supplémentaires devraient être entreprises.

3.5 Al-Ni-Ti

3.5.1 Données expérimentales

a. Diagramme de phases

Les différentes études expérimentales menées sur le système ternaire Al-Ni-Ti ont été évaluées par Nash en 1982 [82Nas], Lee et Nash en 1991 [91Lee] et enfin par Budberg en 1993 [93Bud]. Ces travaux nous ont guidés dans l'analyse des données expérimentales disponibles; nous nous contenterons ici d'un très bref résumé critique.

Il ressort de ces différentes analyses que le coin riche en nickel, jusqu'à 50% en Ni, est bien connu. Il existe des données expérimentales aussi bien sur les équilibres entre la phase liquide et les phases solides que sur les équilibres entre phases solides. Toutes ces données sont en accord. Ce domaine est constitué par:

. la solution solide base nickel de structure c.f.c. A1, γ,

. la phase γ', basée sur le composé binaire Ni_3Al, présente une importante extension dans la direction de Ni_3Ti,

. la phase η, basée sur le composé binaire Ni_3Ti, présente une solubilité en aluminium de l'ordre de 5% at.,

. les phases β_1 et β_2, respectivement basées sur les composés binaires NiAl et NiTi, de même structure (B2), présentent toutes les deux une certaine extension dans le système ternaire,

. la phase ternaire H ($AlNi_2Ti$) dont la structure ($L2_1$) correspond à une mise en ordre d'un des sous-réseaux de la structure B2 est congruente.

La constitution des coins riches en titane et en aluminium est moins bien connue. Ceci résulte en particulier d'une mauvaise connaissance du système binaire Al-Ti. Prenant en compte les plus récentes données expérimentales sur ce système binaire [87Val, 88McC, 89McC, 89Kal], la réévaluation de ce système par Saunders en 1990 conduit à un certain nombre de désaccords avec les données expérimentales concernant les alliages du système Al-Ni-Ti riches en aluminium et en titane. Ainsi, l'étude de Omarov *et al.* [85Oma] portant sur le coin riche en aluminium ne tient pas compte de la phase $Al_{11}Ti_5$ mise en évidence par Kaltenbach *et al.* [89Kal]. D'autre part, dans le coin riche en titane, McCullough *et al.* indique que la phase hexagonale désordonnée A3 du titane αTi apparaît dans une réaction péritectique avec la phase AlTi et non pas dans une réaction péritectoïde entre la phase cubique centrée A2 et la phase $L1_0$.

Cette modification n'entre toutefois pas en contradiction avec les résultats de Nash et Liang [85Nas] qui constituent la principale source expérimentale dans le domaine riche en titane. Il suffit de réattribuer le domaine de solidification primaire de la phase Ti_3Al à la phase Tiα puisqu'aucun point expérimental n'appartenait à ce domaine.

Remarquons ici que les domaines de cristallisation primaire indiqués par Lee et Nash [91Lee] réattribuent le domaine de solidification de la phase μ trouvé par Nash et Liang à la phase AlTi sans justification. Budberg [93Bud] reprend cette modification en attribuant de plus le domaine de Ti_3Al au Tiα. Cette dernière modification permet d'être en accord avec les plus récentes données relatives au système Al-Ti, elle induit toutefois une contradiction avec les sections isothermes présentées à 1423K et 1298K présentées par cet auteur.

Au cours de notre travail d'optimisation, seules les données expérimentales présentées par Nash et Liang [85Nas], Willemin [86Wil], Simonsson [90Sim], Yang *et al.* [92Yan] et Jia *et al.* [94Jia] seront utilisées. La plupart de ces travaux concernent le domaine riche en nickel; le travail de Nash et Liang s'étend jusqu'au titane en se limitant à des compositions inérieures à 40% at. d'aluminium. Les domaines de stabilité des phases ternaires μ de structure $cF116$, isotypique de $Cu_{16}Mg_6Si_7$, λ de structure $hP12$ (C14), isotypique de $MgZn_2$, H de structure $cF16$ ($L2_1$) isotypique de $MnCu_2Al$ ainsi que l'extension de la phase binaire $NiTi_2$ déterminés par Nash et Liang à 1173K apportent des données indispensables à la modélisation de ces phases. Le travail de Simonsson, non diffusé, n'a pas été pris en compte par les évaluations sus-citées. Il présente la section quasibinaire à 50% at. de nickel étudié par analyse thermique différentielle, microsonde et microscopie électronique à balayage. Nous étudierons ici le sous-système contenant moins de 50% at. d'aluminium. Nous ne tiendrons en particulier pas compte de la phase ternaire de composition approximative $Al_{6.5}NiTi_{2.5}$.

b. Grandeurs thermodynamiques

Kubaschewski [58Kub] a mesuré l'enthalpie de formation de 59 alliages solides sur l'ensemble du domaine des compositions. Il indique également le nombre de phases présentes, et parfois leur nature, formées au cours de l'analyse. Il estime que les enthalpies mesurées correspondent à la formation des phases en équilibre à une température entre 500 et 700°C. Au cours de l'optimisation nous avons utilisé la valeur de l'enthalpie de formation de la phase $AlNi_2Ti$ qu'il a mesurée.

3.5.2 Modélisation thermodynamique des phases

a. Systèmes binaires constitutifs

Le système Al-Ni a été étudié page 76. Les paramètres obtenus sont présentés par l'annexe B.2.3 page 225. Le diagramme de phases calculé grâce à cette description figure page 86.

Le système Al-Ti est caractérisé par cinq composés intermétalliques stables: $AlTi_3$, AlTi, $AlTi_2$, $Al_{11}Ti_5$ et Al_3Ti. Les structures de ces phases sont présentées dans le tableau 3.13. Saunders a obtenu en 1990 [90Sau] une description thermodynamique de ce système dans laquelle la non-stœchiométrie des composés $AlTi_3$ et AlTi est décrite à l'aide du modèle en sous-réseaux. La figure 3.30 représente le diagramme de phases calculé grâce à cette description présentée par l'annexe B.2.5. Récemment, Sundman [93Sun] a décrit ces composés $AlTi_3$ et AlTi comme des structures ordonnées des phases désordonnées associées, de la manière que nous avons présentée dans la section 1.4.4, tout en conservant la description des autres phases identiques à celle de Saunders. Lors de notre étude, nous introduirons la description de Sundman qui traite les phases DO_{19} ($AlTi_3$) et hexagonale compacte désordonnée A3 (Tiα) à l'aide d'une même expression de l'enthalpie libre. Nous avons également tenté d'introduire les paramètres définis par Sundman pour la phase AlTi de structure $L1_0$. Nous avons pour cela utilisé le modèle à quatre sous-réseaux afin de décrire cette phase mais aussi la phase désordonnée cubique faces centrées A1 et la phase ordonnée $L1_2$ avec la même expression de l'enthalpie libre molaire. Ceci permet d'obtenir les paramètres thermodynamiques nécessaires à la description du composé métastable $AlTi_3$ de structure $L1_2$ à partir des paramètres optimisés pour la phase $L1_0$. Toutefois, cette opération fait apparaître que les paramètres définis par Sundman pour le modèle à deux sous-réseaux introduisent une phase $L1_2$ plus stable que les phases stables lorsqu'ils sont employés dans une description à quatre sous-réseaux. Nous avons donc finalement conservé la description de Saunders pour la phase AlTi.

Le système Ni-Ti a également été étudié par Saunders [92Sau]. Il est caractérisé par trois composés intermétalliques dont les structures sont présentées dans le tableau 3.14. Le diagramme de phases calculé grâce à la description thermodynamique obtenue par Saunders, presentée par l'annexe B.2.11, est représenté par la figure 3.31. Lors de calculs préalables à l'étude du système ternaire Cr-Ni-Ti, il est apparu que la description du composé Ni_3Ti η stabilisait trop le composé Ti_3Ni de même structure. Ce dernier

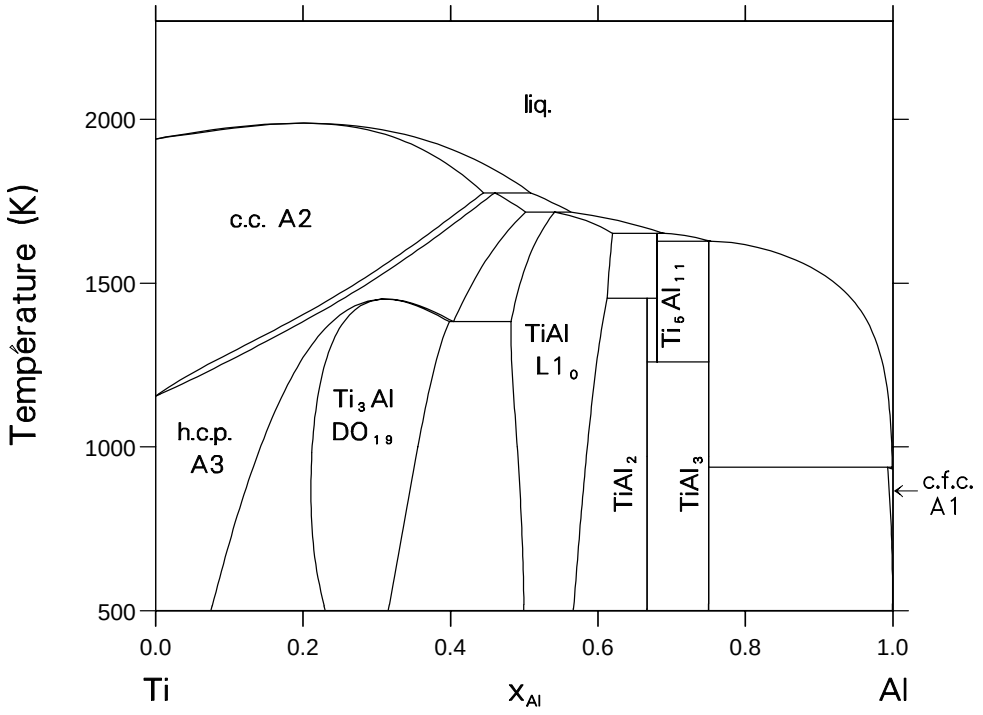


Figure 3.30: Système Al-Ti. Diagramme calculé [90Sau].

Phase	Groupe d'espace	Symbole Pearson	Struktur Bericht	Type
$AlTi_3$	$P6_3/mmc$	$hP8$	DO_{19}	Ni_3Sn
AlTi	$P4/mmm$	$tP4$	$L1_0$	AuCu
Al_2Ti h. T.	$Cmmm$	$oC12$		Ga_2Zr
Al_2Ti b. T.	$I4_1/amd$	$tI24$		Ga_2Hf
$Al_{11}Ti_5$		$tI16$		Al_3Zr
Al_3Ti	$I4/mmm$	$tI8$	DO_{22}	Al_3Ti

Tableau 3.13: Composés intermétalliques stables dans le système Al-Ti

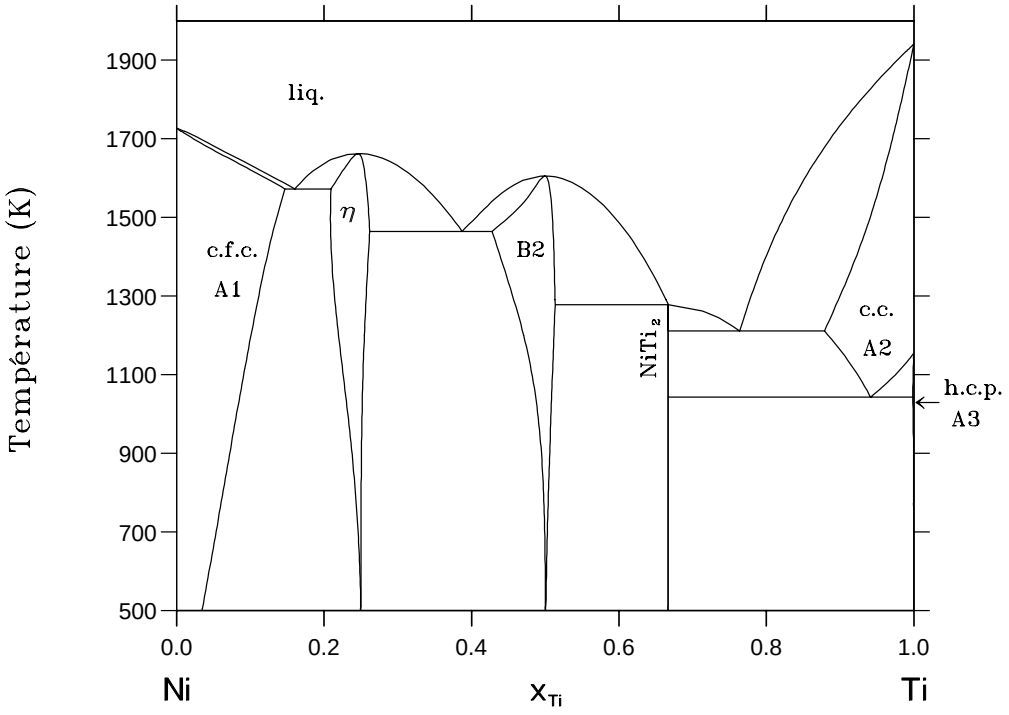


Figure 3.31: Système Ni-Ti. Diagramme calculé [90Sau].

Phase	Groupe d'espace	Symbole Pearson	Struktur Bericht	Type
$NiTi_2$	$Fd\bar{3}m$	$cF96$	$E9_3$	$NiTi_2$
NiTi	$Pm\bar{3}m$	$cP2$	$B2$	CsCl
Ni_3Ti (η)	$P6_3/mmc$	$hP16$	DO_{24}	Ni_3Ti

Tableau 3.14: Composés intermétalliques stables dans le système Ni-Ti

devenait plus stable que les phases stables du côté riche en titane. La simple diminution de la valeur absolue de l'enthalpie libre de formation de celui-ci a permis de palier ce problème sans modifier le domaine de stabilité du composé côté nickel. De plus, la description du composé NiTi de structure B2 a été légèrement modifée. Nous avons tout d'abord introduit le paramètre $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni},\Box:\mathrm{Ni}}$ obtenu lors de la description de cette même phase dans le système Ni-Al. Cette description a ensuite été symétrisée comme nous l'avons déjà fait dans les systèmes binaires Al-Ni et Al-Co. Pour cela les hypothèses suivantes ont été introduites:

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{A:B} = {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{B:A} \tag{3.32}$$

$$L^{\mathrm{B2}}_{A,B:C} = L^{\mathrm{B2}}_{C:A,B} \tag{3.33}$$

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni,Ti:Ti}} = 50 \text{ kJ / mole d'atome} \tag{3.34}$$

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti},\Box:\mathrm{Ti}} = 50 \text{ kJ / mole d'atome} \tag{3.35}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni}:\Box} = {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni}:\Box} \text{ obtenu dans le système Al} - \text{Ni} \tag{3.36}$$

Les équations (3.34) et (3.35) permettent d'éviter la substitution du nickel par le titane. La description ainsi obtenue est identique à celle initialement introduite par Saunders et compatible avec celle obtenue pour le système binaire Al-Ni.

b. Système ternaire Al-Ni-Ti

Les phases liquides et c.f.c. A1 ont été décrites par le modèle de Redlich-Kister-Muggianu présenté page 11 par l'équation (1.20). Une dépendance de la composition des termes d'interaction ternaire employés pour ces phases identique à celle définie par l'expression 1.21 page 11 a été introduite.

Les phases γ et γ' ont été décrites avec une seule expression de l'enthalpie libre molaire. Celle-ci est présentée page 51 par l'équation (1.106). Le modèle à deux sous-réseaux (Al,Ni,Ti)$_3$ (Al,Ni,Ti) a été utilisé pour décrire l'ordre de la phase L1$_2$. Les paramètres binaires de ce modèle ont été liés par les contraintes (1.87) page 46; les paramètres ternaires par les relations (1.96) page 49. Les paramètres du modèle à quatre sous-réseaux apparaissant dans ces contraintes ont été exprimées de la manière suivante:

$$\begin{array}{lll}
^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al_3Ni}} = 3\ u_{1\,\mathrm{AlNi}} & ^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al_3Ti}} = 0 & ^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni_3Ti}} = 3\ u_{1\,\mathrm{NiTi}} \\
^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al_2Ni_2}} = 4\ u_{1\,\mathrm{AlNi}} & ^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al_2Ti_2}} = 0 & ^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni_2Ti_2}} = 4\ u_{1\,\mathrm{NiTi}} + \alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}} \\
^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlNi_3}} = 3\ u_{1\,\mathrm{AlNi}} & ^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlTi_3}} = 0 & ^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{NiTi_3}} = 3\ u_{1\,\mathrm{NiTi}} + \alpha_{\mathrm{NiTi_3}} \\
^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni}} = 0 & ^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ti}} = 0 & ^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni,Ti}} = 0 \\
^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni}} = u_{4\,\mathrm{Al,Ni}} & ^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ti}} = 0 & ^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni,Ti}} = u_{4\,\mathrm{Ni,Ti}}
\end{array}$$

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al_2NiTi}} &= 2\ u_{1\,AlNi} + u_{1\,NiTi} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlNi_2Ti}} &= 2\ u_{1\,\mathrm{AlNi}} + 2\ u_{1\,\mathrm{NiTi}} + \alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlNiTi_2}} &= u_{1\,\mathrm{AlNi}} + 2\ u_{1\,\mathrm{NiTi}}
\end{aligned}
$$

Les paramètres décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ dans le système binaire Al-Ti ont été gardés nuls, $u_{1\,AlNi}$ et $u_{4\,AlNi}$ proviennent de l'étude du système Al-Ni (p. 76), $u_{1\,NiTi}$, $u_{4\,NiTi}$, $\alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}}$, $\alpha_{\mathrm{NiTi_3}}$ et $\alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}}$ ont été optimisés dans la présente étude. L'introduction des variables $\alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}}$ et $\alpha_{\mathrm{NiTi_3}}$ s'est révélée nécessaire pour ne pas stabiliser la phase γ' dans le coin riche en titane en cours d'optimisation.

La solubilité de l'aluminium dans le composé binaire Ni_3Ti η a été prise en compte en introduisant l'aluminium dans les deux sous-réseaux définis dans la description de η dans le système binaire Ni-Ti. La descripition de la phase η dans le système ternaire Al-Ni-Ti sera donc la suivante: (Al,Ni,Ti)$_3$ (Al,Ni,Ti)
Les enthalpies libres de formation des composés supplémentaires définis par l'introduction de l'aluminium dans les deux sous-réseaux ont été exprimées en fonction des stabilités de réseaux de la phase h.c.p.:

$$
{}^{\circ}G^{\eta}_{A:B} - \frac{3}{4}\,{}^{\circ}G^{\eta}_{A}\frac{1}{4}\,{}^{\circ}G^{\eta}_{B} = \Delta^{\circ}G^{\eta}_{A:B} \tag{3.37}
$$

Le domaine de η étant dirigé en direction de Ni_3Al, les enthalpies libres de formation ainsi définies pour Al_3Al, Al_3Ti, Ti_3Al et Al_3Ni ont été fixées à zéro. Celle de Ni_3Al a dans un premier temps été optimisée. Toutefois, nous n'avons pu réussir à conduire l'optimisation de ce paramètre en maîtrisant parfaitement la stabilisation de la phase η sur le binaire système Al-Ni ou dans le système ternaire pour des composition proches de ce système. Aussi a-t-il été fixé à une valeur permettant l'extension de η dans le système ternaire tout en interdisant sa stabilisation dans le système binaire Al-Ni.

$$
\Delta^{\circ}G^{\eta}_{Ni:Al} = -165000 + 15\ T \quad (\text{ J / mole de composé }) \tag{3.38}
$$

Seul le paramètre d'interaction $L^{\eta}_{Ni:Al,Ti}$ a été optimisé par la suite pour décrire le comportement de la phase η.

Les composés NiTi et AlNi présentent tous deux la structure cubique centrée ordonnée de type CsCl B2. Ils ont donc été décrits par le modèle en sous-réseaux de la manière suivante: (Al,Ni,Ti,□) (Al,Ni,Ti,□)
Nous avons introduit au paragraphe précédent les modifications nécessaires pour que la description de la phase B2 du système Ni-Ti soit compatible avec celle-ci. Pour compléter cette description, nous avons fait l'hypothèse que l'enthalpie libre de formation

du composé AlTi de structure B2 était nulle à partir des éléments purs pris dans leur structure c.c. A2.

$$ {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Ti}} - \frac{1}{2}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al}} - \frac{1}{2}\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ti}} = 0 \tag{3.39} $$

Un seul terme ternaire a été introduit: $L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ti:Ni}}$. Il traduit l'interaction de l'aluminium et du titane sur un sous-réseau lorsque l'autre est entièrement occupé par le nickel. Nous avons de plus fait l'hypothèse que ce terme ne varie pas lorsque le nickel est substitué par des lacunes:

$$ L^{\mathrm{B2}}_{Al,Ti:Ni} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ti:\Box}} \tag{3.40} $$

La structure de la phase ternaire H correspond à un arrangement des atomes de titane et d'aluminium sur l'un des sous-réseaux de la phase B2. Nous avons décrit cette phase avec trois sous-réseaux selon le schéma suivant:

(Al,Ni,Ti) (Al,Ni,Ti) (Ni,Va)

Une telle description définit un grand nombre de paramètres, c'est pourquoi, nous avons utilisé plusieurs modèles intermédiaires qui nous ont permis de déterminer les paramètres à optimiser et d'introduire des hypothèses sur les autres. Nous avons tout d'abord décrit cette phase comme un composé stœchiométrique $AlTiNi_2$. Dans cette étape, un seul paramètre suffit pour modéliser cette phase. Celui-ci est fixé par l'enthalpie de formation mesurée par Kubaschewski et la température de fusion déterminée par Simonsson. Cette description simplifiée a été utilisée dans la première étape du processus d'optimisation qui devait obtenir une description satisfaisante des équilibres impliquant les phases γ, γ' et liquide. Ainsi, les équilibres entre ces trois phases ont-ils été optimisés sans que ceux impliquant la phase H soient ignorés. La substitution réciproque de l'aluminium et du titane a ensuite été permise par le modèle (Al,Ti) (Al,Ti) Ni. Les sous-réseaux de l'aluminium et du titane ont été supposés identiques. Ceci a été traduit par les égalités suivantes:

$$ {}^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{A:B:C} = {}^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{B:A:C} \qquad \text{et} \qquad L^{\mathrm{L21}}_{A,B:C:D} = L^{\mathrm{L21}}_{C:A,B:D} \tag{3.41} $$

Les enthalpies libres molaires de formation des composés binaires AlNi et NiTi dans la structure L21 à partir de ces composés dans la structure B2 ont été prises nulles:

$$ {}^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{A:A:\mathrm{Ni}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{A:\mathrm{Ni}} = 0 \tag{3.42} $$

Les équilibres avec la phase B2 et le liquide dans la section $x_{\mathrm{Ni}} = 0.50$ ont alors été pris en compte en optimisant les paramètres $L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al,Ti:Ti:Ni}}$ et $L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al,Ti:Al:Ni}}$ La solubilité du nickel

dans la phase H a ensuite été prise en compte avec le modèle (Al,Ni,Ti) (Al,Ni,Ti) Ni en considérant les équilibres expérimentaux γ'+AlNi-β+H et η'+NiTi-β+H. Dans cette étape les hypothèses supplémentaires suivantes ont été faites:

$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni:Ni:Ni}} - \ ^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni}} = 0 \tag{3.43}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni}:A:\mathrm{Ni}} = \frac{1}{2}\ ^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{A:A:\mathrm{Ni}} + \frac{1}{2}\ ^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni:Ni:Ni}} \tag{3.44}$$

De plus, un paramètre favorisant l'ordre a été introduit:

$$^{\circ}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al,Ti:Al,Ti:Ni}} = 25 \text{ kJ / mole d'atome} \tag{3.45}$$

Ainsi les seuls nouveaux paramètres à optimiser sont-ils $L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Al,Ni:Ni}}$ et $L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Ni,Ti:Ni}}$ caractérisant l'extension de la phase H en direction du nickel tout en tenant compte des relations(3.41) pour les nouveaux paramètres introduits. Enfin nous avons introduit les lacunes sur le site du nickel. Cette dernière étape conduit à la description finale; elle permet de considérer une extension de la phase H en direction du système binaire Al-Ti. Les composés introduits dans cette étape correspondent à une structure dont un site est vide. Les enthalpies libres de formation de ces composés ont été exprimées en fonction de celles des composés de même type de structure B2 de la manière suivante:

$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{A:B:\Box} = \frac{1}{2}\ ^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{A:\Box} + \frac{1}{2}\ ^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{B:\Box} \tag{3.46}$$

Nous avons alors choisi d'optimiser le paramètre $L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Ti:Ni},\Box}$ caractérisant l'interaction du nickel et des lacunes sur le site du nickel lorsque les deux autres sites sont entièrement occupés par l'aluminium et le titane en respectant toujours les relations (3.41).

La solubilité de l'aluminium dans le composé binaire $NiTi_2$ a été prise en compte par le modèle suivant: (Ni) $(Al,Ti)_2$
Les deux paramètres $G^{\mathrm{NiTi_2}}_{\mathrm{Ni:Al}}$ et $L^{\mathrm{NiTi_2}}_{\mathrm{Ni:Al,Ti}}$ ont été employés afin de décrire l'extension du composé $NiTi_2$ dans le système ternaire sans le stabiliser outre mesure dans le système binaire Al-Ni.

La phase cubique centrée A2 a été décrite par le modèle de Redlich-Kister-Muggianu. Le terme d'interaction des éléments Al et Ni est issu de la description de cette phase dans le système ternaire Al-Cr-Ni.

$$L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Ni}} = -50000 + 11\ T \quad (\text{ J / mole d'atome }) \tag{3.47}$$

Un terme d'interaction ternaire indépendant de la composition a également été introduit et optimisé lors de l'étape finale utilisant les résultats de Nash et Liang [85Nas] dans le coin riche en titane.

La phase hexagonale compacte A3 a également été décrite par le modèle de Redlich-Kister-Muggianu. Les termes d'interaction des éléments Al et Ni ont été supposés égaux à ceux déterminés dans le système binaire Al-Ni pour la phase c.f.c A1.

$$ {}^{\nu}L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al,Ni}} = {}^{\nu}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni}} \tag{3.48} $$

De plus, un terme d'interaction ternaire dépendant de la concentration d'après la relation 1.21 page 11 a été introduit. Ce terme s'étant révélé fort peu contraint par l'ensemble de données expérimentales utilisées, nous avons fait l'hypothèse qu'il était égal à celui de la phase c.f.c.

$$ {}^{\nu}L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} = {}^{\nu}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} \tag{3.49} $$

La phase hexagonale compacte désordonnée A3 a en fait été décrite avec la même description que la phase ordonnée DO_{19} comme nous l'avons signalé dans le paragraphe relatif à la description des systèmes binaires constitutifs. Pour cela les contraintes (1.89) page 47 ont été appliquées aux paramètres décrivant la phase DO_{19} dans le système Al-Ti. L'extension de la phase DO_{19} dans le système ternaire ne se faisant selon aucune direction privilégiée, les paramètres décrivant cette phase dans les systèmes binaires Al-Ni et Ni-Ti ont été fixés à une valeur nulle. Les paramètres ternaires ont été liés par les contraintes 1.98 page 49.

La phase ternaire λ de structure C14 a été modélisée en se référant au travail effectué pour décrire la phase de même structure dans le système ternaire Cr-Ni-Ta. Ainsi, cette phase a-t-elle été décrite à l'aide du modèle en sous-réseaux selon le schéma suivant:

$$ \mathrm{(Al,Ni,Ti)_2\ (Al,Ni,Ti)} $$

Le domaine de stabilité de cette phase nous indique que le premier sous-réseau sera principalement occupé par le titane et l'aluminium alors que le second sera principalement occupé par le nickel. Aussi, dans un premier temps, cette phase a été modélisée plus simplement par $\mathrm{(Al,Ti)_2\ (Ni)}$. Les paramètres $G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Al:Ni}}$, $G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ti:Ni}}$ et $L^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Al,Ti:Ni}}$ ont été optimisés à l'aide de ce modèle simplifié. Lors du passage au modèle admettant les trois éléments dans les deux sous-réseaux, les paramètres supplémentaires ont été introduits en faisant les hypothèses suivantes, similaires à celles introduites lors de l'étude du système Cr-Ni-Ta:

$$ {}^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{A:A} - {}^{\circ}G^{SER}_{\mathrm{A}} = 5 \text{ kJ / mole d'atome} \tag{3.50} $$

$$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Al:Ti}} - \frac{2}{3}\,^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - \frac{1}{3}\,^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}} = 5 \text{ kJ / mole d'atome} \tag{3.51}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ti:Al}} - \frac{2}{3}\,^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}} - \frac{1}{3}\,^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} = 5 \text{ kJ / mole d'atome} \tag{3.52}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ni:Al}} = -\,^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Al:Ni}} + \,^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Al:Al}} + \,^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ni:Ni}} \tag{3.53}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ni:Ti}} = -\,^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ti:Ni}} + \,^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ti:Ti}} + \,^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ni:Ni}} \tag{3.54}$$

D'autre part, le domaine de stabilité de la phase λ étant décalé vers les plus faibles compositions en nickel par rapport au modèle simplifié, nous avons également introduit un paramètre ternaire d'interaction qui favorise l'introduction du titane dans le site du nickel $L^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ni,Ti:Al}}$.

La phase ternaire μ isotypique de $Cu_{16}Mg_6Si_7$ a été décrite par le modèle suivant: $(Al,Ti)_{16}\ (Ni)_6\ (Ti)_7$
La composition du composé $Al_{16}Ni_6Ti_7$ est proche du domaine de stabilité de la phase μ dans le système ternaire Al-Ni-Ti. L'enthalpie libre de formation de ce composé a été optimisée ainsi que le paramètre d'interaction $L^{\mu}_{\mathrm{Al,Ti:Ni:Ti}}$ tandis que l'enthalpie libre du composé binaire $Ni_{16}Ni_6Ti_7$ était fixée.

$$^{\circ}G^{\mu}_{\mathrm{Ni:Ni:Ti}} - 6\,^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} + 27\,^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}} = 0 \tag{3.55}$$

La description des autres phases binaires, c'est-à-dire de celles que nous n'avons pas encore mentionnées dans ce paragraphe n'a pas été modifiée; la phase ternaire de composition approximative $Al_{6.5}NiTi_{2.5}$ n'a pas été introduite.

3.5.3 Processus d'optimisation

Les principales hypothèses que nous avons imposées aux paramètres décrivant les différentes phases constituant le système Al-Ni-Ti ont déjà été présentées. Nous indiquerons ici les différentes étapes du processus d'optimisation que nous avons suivi, le grand nombre des paramètres à estimer ne permettant pas de les optimiser tous ensemble.

La première étape a consisté en l'optimisation des paramètres décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ en utilisant les données expérimentales de Willemin à 1523K et de Jia *et al.* de 1023 à 1423K. Il a alors fallu introduire des équilibres empêchant la stabilisation excessive de la phase γ' dans le système binaire Ni-Ti. Lors de cette étape, les équilibres γ+γ' ont été utilisés mais également les équilibres γ'+η et γ'+β_1.

Les paramètres d'interaction de la phase c.f.c désordonnée et de la phase liquide ont ensuite été introduits en faisant intervenir les équilibres expérimentaux de Willemin [86Wil] au niveau du liquidus (température et nature des phases primaires). La description simplifiée $(Al)(Ti)(Ni)_2$ a alors été introduite afin de tenir compte des équilibres liq.+H.

La solubilité de l'aluminium dans la phase η a ensuite été introduite. Les différents modèles décrivant la phase H ont alors été progressivement introduits. Les paramètres initiaux pour chacun des modèles ont été tirés du modèle précédent jusqu'à obtenir une description satisfaisante avec le modèle (Al,Ni,Ti) (Al,Ni,Ti) $(Ni)_2$. Les paramètres obtenus pour les phases A1 et $L1_2$, liquide et η ont alors été figés et n'ont plus été réoptimisés dans les étapes ultérieures. Ainsi, tous les équilibres concernant uniquement les phases liquide, η, γ et γ' n'ont-ils plus été utilisés.

La phase μ a ensuite été introduite sous une forme stœchiométrique, la phase λ avec son modèle le plus simple ainsi que la solubilité de l'aluminium dans $NiTi_2$. Les équilibres obtenus par Nash et Liang [85Nas] pour les fractions atomiques du nickel supérieures à 50% ont alors été utilisés pour optimiser les paramètres décrivant ces phases. Le paramètre d'interaction ternaire dela phase c.c. A2 a alors été introduit afin de pouvoir rendre compte du domaine de solidification primaire observé par Nash et Liang pour cette phase.

La description finale de la phase H a alors été introduite. L'ensemble des paramètres participant à cette description ainsi que le paramètre d'interaction ternaire de la phase B2 ont été optimisés en tenant compte de tous les équilibres impliquant ces phases.

La non-stœchiométrie de la phase μ et la description finale de la phase λ ont alors été introduites. Les paramètres décrivant les phases B2, $L2_1$, $NiTi_2$, λ, A2 et μ ont alors été optimisés ensembles conduisant à la description finale présentée par l'annexe B.3.6.

3.5.4 Résultats

La figure 3.32.a présente les lignes monovariantes du liquidus calculées pour les fractions atomiques en aluminium inférieures à 50%. Cette figure fait apparaître onze phases primaires: γ, γ', η, β_1, H, β_2, $NiTi_2$, Ti(β)–A2, Ti(α)–A3, λ, et μ. Les différents symboles portés sur cette figure correspondent aux différentes phases primaires observées par Nash et West [85Nas], Willemin [86Wil] et Simonsson [90Sim]. Dans un souci de clarté, le même symbole a été utilisé pour une même phase quelle que soit la source du point. La projection des lignes monovariantes du liquidus calculée grâce aux paramètres obtenus est en accord avec l'ensemble de ces points. Aucun point expérimental ne figure dans les domaines de solidification primaire des phases Ti(α)–A3 et λ (C14). Si le diagramme de phases du système binaire Al-Ti indique que la phase h.c.p A3 possède effectivement un domaine de solidification primaire, aucune évidence expérimentale ne permet de confirmer ou d'infirmer l'existence du domaine de solidification primaire de la phase λ. Cette projection diffère de celles présentées par Lee et Nash [91Lee] et par Budberg [93Bud] par la présence du domaine de solidification primaire de la phase λ mais surtout par celui de la phase ternaire μ conformément aux résultats de Nash et West [85Nas].

La figure 3.32.b indexe chacun des équilibres invariants calculés. Les températures invariantes et les compositions des phases calculées pour chacun de ces équilibres sont présentées dans les tableaux 3.5.4 et 3.5.4. La figure 3.32.b indique la variation de la température sur les lignes monovariantes du liquidus au voisinage des points invariants.

La figure 3.33 présente l'isoplèthe calculée pour une fraction atomique en nickel égale à 50%. Les points expérimentaux du liquidus déterminés par Simonsson [90Sim] pour cette section présentent un accord relativement satisfaisant avec les équilibres calculés.

La figure 3.34 présente l'isoplèthe calculée pour une fraction atomique en titane égale à 6% comparée avec les points expérimentaux de Willemin [86Wil]. L'accord obtenu est également satisfaisant.

La figure 3.35.(a) présente les isothermes de la nappe liquidus dans le domaine riche en nickel tous les 25K entre 1575 et 1700K. La projection des lignes monovariantes du liquidus est représentée en pointillés. La nappe liquidus calculée présente un accord satisfaisant avec celle présentée par Willemin [86Wil] dans les domaines de solidification

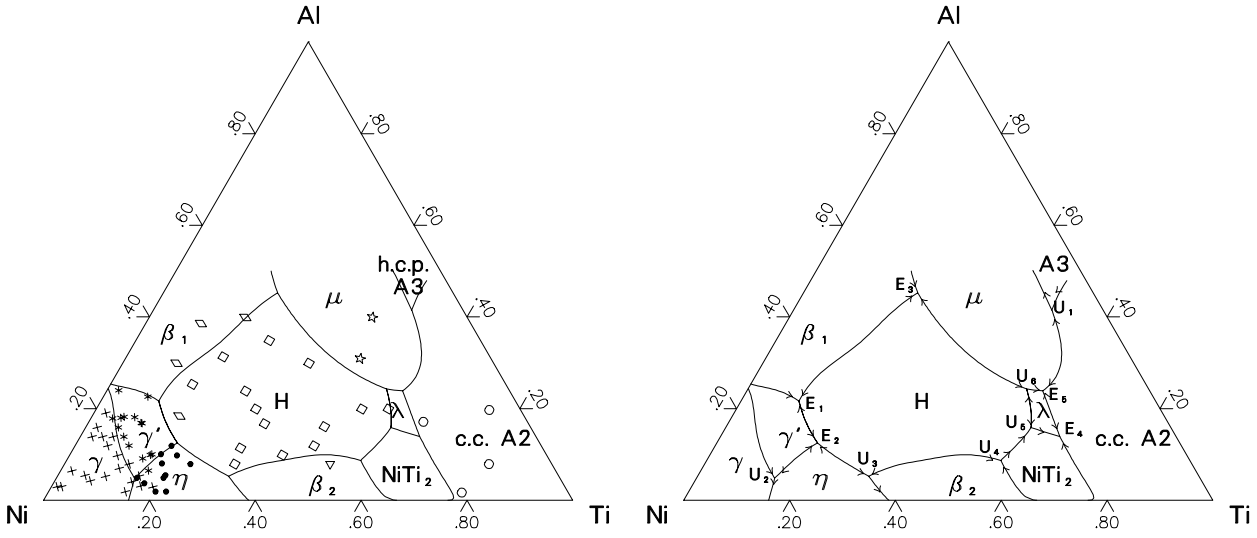


Figure 3.32: Système Al-Ni-Ti. (a): comparaison des lignes monovariantes du liquidus calculées avec les points expérimentaux de Nash et West[85Nas], Willemin [86Wil] et Simonsson [90Sim]. (b): indexation des équilibres invariants calculés.

Réaction Température	Type	Phase	Composition (% at) Al	Ni	Ti
$liq.\ \gamma' \rightleftharpoons \gamma + \eta$	U_2	$liq.$	4.8	80.4	14.8
1605.9K		γ'	8.7	77.4	13.9
1575K [91Lee]		γ	5.5	81.0	13.5
		η	5.4	77.0	17.6
$liq. \rightleftharpoons \beta_1 + \gamma' + H$	E_1	$liq.$	21.6	67.4	11.0
1578.0K		β_1	29.1	62.5	8.4
		γ'	16.6	74.0	9.4
		H	23.8	60.4	15.8
$liq. \rightleftharpoons \gamma' + \eta + H$	E_2	$liq.$	12.5	68.5	19.0
1577.6K		γ'	9.9	74.8	15.3
1550K [91Lee]		η	5.9	75.1	19.0
1577K [69Tho]		H	20.6	59.7	19.7
$liq. + H \rightleftharpoons \eta + \beta_2$	U_3	$liq.$	5.3	62.4	32.3
1503.7K		H	17.7	55.1	27.2
		η	0.07	74.4	24.9
		β_2	8.2	57.8	34.0

Tableau 3.15: Système Al-Ni-Ti. Réactions invariantes du liquidus calculées pour $x_{Ni}^{liq} > 50\%$.

Réaction Température	Type	Phase	Composition (% at) Al	Ni	Ti
$liq. + \mathrm{A2} \rightleftharpoons \mathrm{A3} + \mu$	U_1	$liq.$	42.1	9.6	48.3
1625.8K		A2	37.2	0.5	62.3
		A3	38.9	0.1	61.0
		μ	43.5	20.7	35.8
$liq. \rightleftharpoons \beta_1 + \mu + \mathrm{H}$	E_3	$liq.$	45.3	33.1	21.6
1489.1K		β_1	45.1	47.5	7.4
		μ	48.6	20.7	30.7
		H	34.6	45.3	20.1
$liq. + \beta_2 \rightleftharpoons \mathrm{H} + \mathrm{NiTi_2}$	U_4	$liq.$	8.7	35.7	55.6
1381.6K		β_2	8.0	48.8	43.2
		H	21.4	47.5	31.1
		$\mathrm{NiTi_2}$	7.5	33.3	59.2
$liq. + \mathrm{H} \rightleftharpoons \lambda + \mathrm{NiTi_2}$	U_5	$liq.$	15.8	26.4	57.7
1339.5K		H	26.8	45.3	27.8
		$\mathrm{NiTi_2}$	10.3	33.3	56.4
		λ	17.8	28.5	53.6
$liq. + \mathrm{H} \rightleftharpoons \mu + \lambda$	U_6	$liq.$	24.3	23.2	52.6
1334.6K		λ	24.0	27.2	48.8
		μ	34.2	20.7	45.1
		H	27.8	44.2	27.9
$liq. \rightleftharpoons \lambda + \mathrm{A2} + \mathrm{NiTi_2}$	E_4	$liq.$	13.9	22.0	64.1
1315.2K		$\mathrm{NiTi_2}$	10.2	33.3	56.5
		λ	17.0	27.4	55.6
		A2	10.3	7.0	82.7
$liq. \rightleftharpoons \lambda + \mathrm{A2} + \mu$	E_5	$liq.$	23.9	20.2	55.9
1315.1K		λ	23.7	26.5	49.8
		A2	20.0	4.0	76.0
		μ	34.0	20.7	45.3

Tableau 3.16: Système Al-Ni-Ti. Réactions invariantes du liquidus calculées pour $x_{Ni}^{liq} < 50\%$.

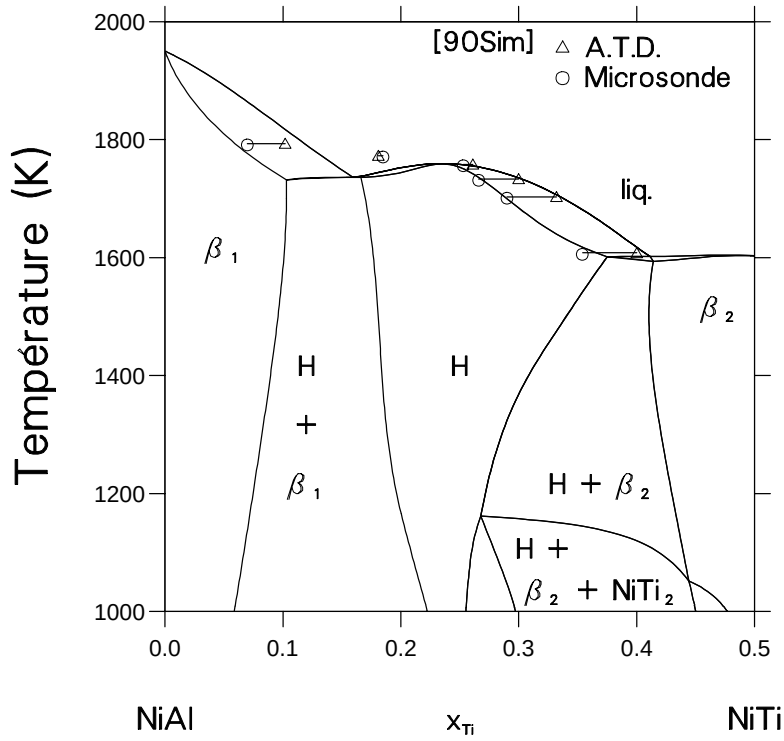


Figure 3.33: Système Al-Ni-Ti. Isoplèthe calculée pour $x_{\mathrm{Ni}} = 50\%$

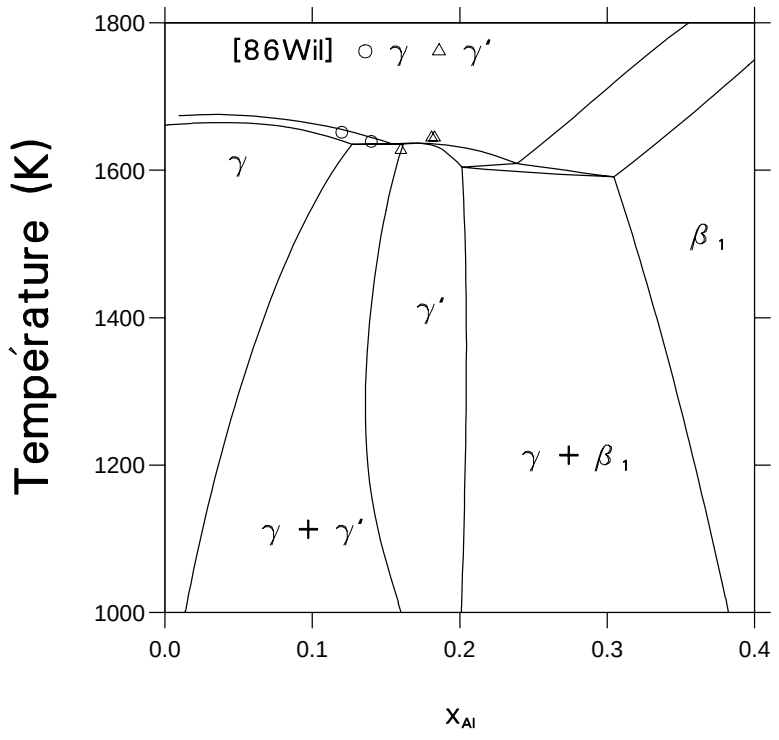


Figure 3.34: Système Al-Ni-Ti. Isoplèthe calculée pour $x_{\mathrm{Ti}} = 6\%$

primaire des phases γ, γ' et η. La figure 3.35.(b) compare les conodes liquide/γ caculées avec celles obtenues expérimentalement par T.A.T.D. Les écarts entre ces deux ensembles de conode sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur les points expérimentaux.

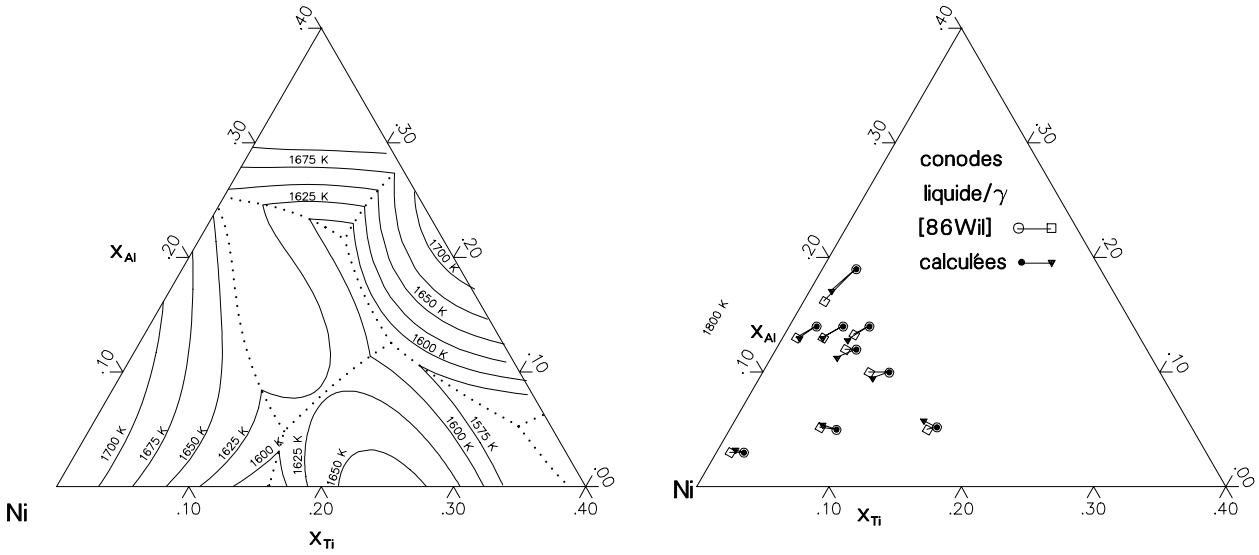


Figure 3.35: Système Al-Ni-Ti. (a): isothermes calculées de la nappe liquidus dans le domaine riche en nickel. (b): conodes liquide/γ calculées comparées aux résultats de Willemin [86wil]

La figure 3.36 présente la section isotherme à 1523K pour les fractions atomiques en nickel inférieures à 50%. Dans la figure (a), les lignes en pointillés de la section expérimentale proposée par Willemin [86Wil] s'appuient sur les résultats de Nash et Liang [85Nas] à 1173K; les lignes en traits pleins résultent uniquement des mesures de Willemin à la microsonde. La section calculée (figure(b)) présente un accord satisfaisant avec les conodes et les domaines triphasés expérimentaux de Willemin [86Wil]. L'équilibre triphasé η + H + β_2 proposé par Willemin est toutefois remplacé par l'équilibre η + H + *liquide*.

La figure 3.37 présente la section isotherme du système ternaire Al-Ni-Ti calculée pour les fractions atomiques en aluminium inférieures à 50%. Il présente un accord global satisfaisant avec les résultats expérimentaux présentés par Nash et Liang [85Nas]. Toutefois, les solubilités calculées de l'aluminium dans les phases h.c.p. A3, c.c. A2 et Ti_3Al–DO_{19} sont nettement inférieures à celles indiquées par Nash et Liang [85Nas].

La description thermodynamique des phases constituant le système ternaire Al-Ni-Ti obtenue par cette étude présente un accord satisfaisant avec l'ensemble des données expérimentales disponibles dans le domaine de fraction atomique en aluminium inférieure à 50%.

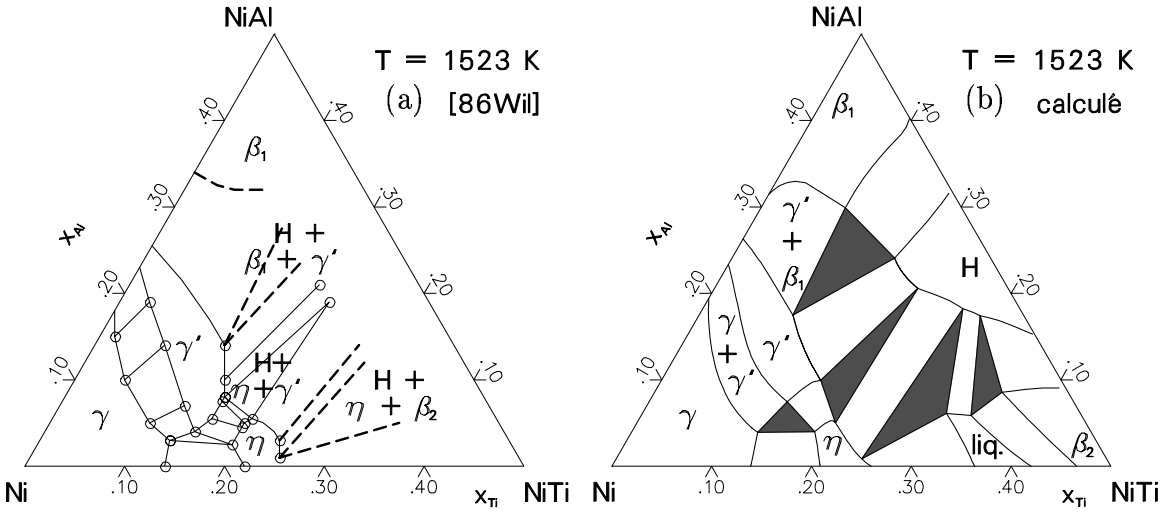


Figure 3.36: Système Al-Ni-Ti. Section isotherme à 1523K.

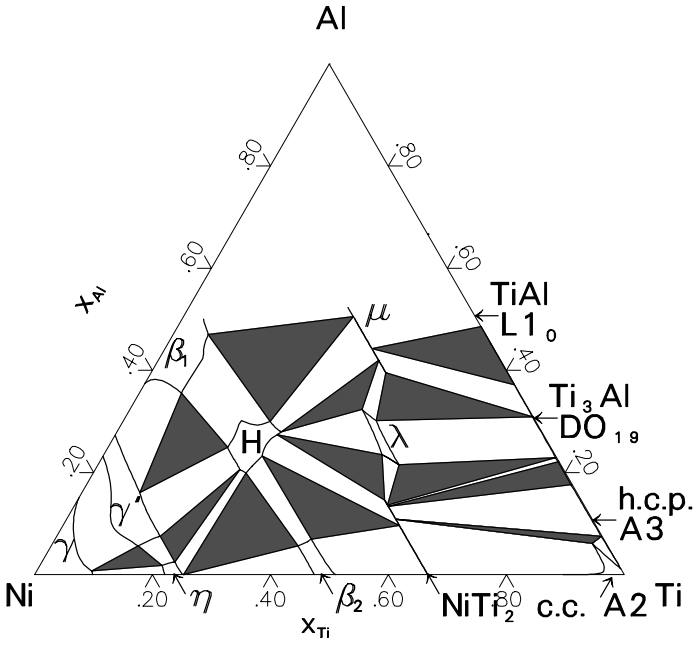


Figure 3.37: Système Al-Ni-Ti. Section isotherme calculée à 1173 K.

3.6 Cr-Ni-Ti

3.6.1 Données expérimentales

Deux principales études ont été menées sur le système ternaire Cr-Ni-Ti par Taylor et Floyd en 1951 [51Tay] et par Kornilov et Kosmodemyansky en 1955 [55Kor2]. Elles concernent le coin riche en nickel. Taylor et Floyd présentent trois sections isothermes à 1023K, 1273K et 1423K. Kornilov *et al.* présentent une isoplèthe à 20% de chrome en poids pour des fractions massiques en titane inférieures à 10%. A 1273K et 1423K, la limite de solubilité de la phase c.f.c. γ obtenue par ce dernier est nettement inférieure à celle présentée par Taylor.

3.6.2 Modélisation thermodynamique des phases

a. Systèmes binaires constitutifs

La description thermodynamique du système Cr-Ni a été extraite de la base S.G.T.E.. Cette description a déjà été utilisée lors de l'étude du système Cr-Ni-Ta. Elle est présentée par l'annexe B.2.7 page 233. Le diagramme de phases calculé grâce à cette description est présenté page 100.

Le système Cr-Ti a été analysé par Saunders en 1992. Comme le système Cr-Ta, il est caractérisé par l'existence de deux phases de Laves de structure C14 et C15. La phase haute température C14 se décompose de façon congruente en la solution solide c.c. A2. La description thermodynamique obtenue est présentée dans l'annexe B.2.9 page 237; comme dans le système Cr-Ta, les phases C14 et C15 ont été modélisées à l'aide du modèle en deux sous-réseaux. Le diagramme de phases calculé grâce à cette description est présenté par la figure 3.38.

Le système Ni-Ti a été présenté lors de l'étude du système ternaire Al-Ni-Ti. La description thermodynamique utilisée lors de cette étude est présentée par l'annexe B.2.11 page 240, le diagramme de phases calculé par la figure 3.31 page 145.

b. Système ternaire Cr-Ni-Ti

Pour le liquide, la phase c.f.c. (base Ni) et les phases c.c. (solution solide base Cr et Ti), ainsi que pour la structure basse température de titane hcp, l'enthalpie libre molaire de la phase φ, G_m^{φ}, a été définie par l'équation (1.8) page 8 et les relations (1.16), (1.17) et (1.20). L'enthalpie libre d'excès de ces phases a été exprimée par l'équation

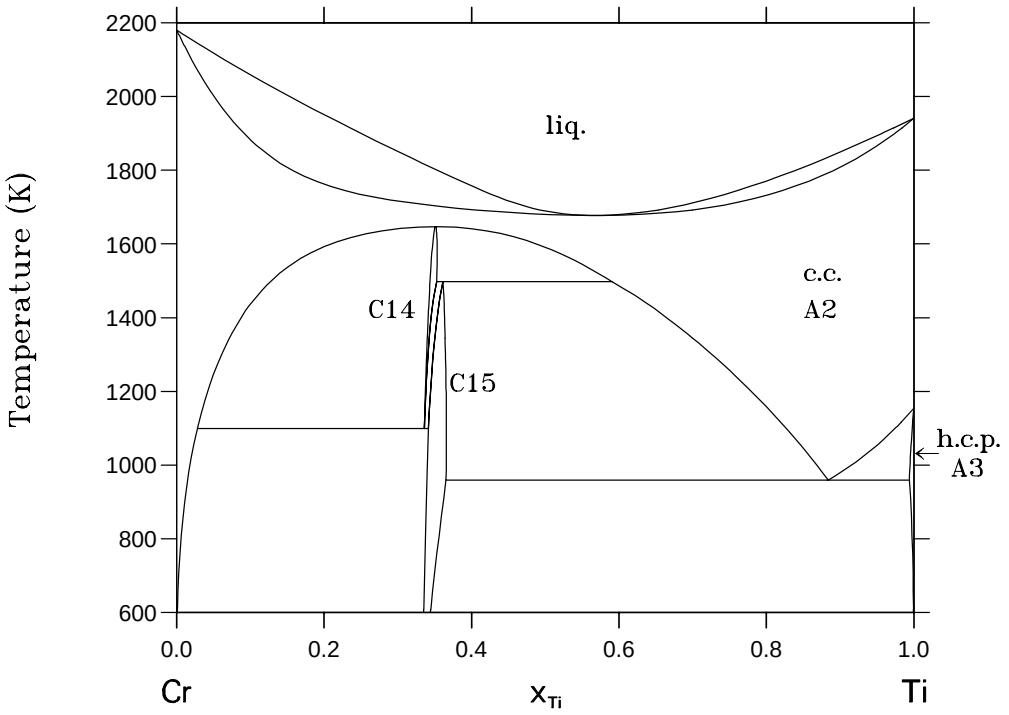


Figure 3.38: Système Cr-Ti. Diagramme calculé [92Sau].

de Redlich-Kister-Muggianu. Aucun terme d'interaction ternaire n'a été introduit. Seul le terme d'interaction entre Cr et Ti dans la structure A1 qui n'était pas défini au préalable a été introduit. Une valeur proche du terme d'interaction entre Cr et Ti dans la structure A3 lui a été attribuée.

$$ {}^{0}L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Cr,Ti}} = 32 \text{ kJ / mol} \tag{3.56} $$

Les deux phases de Laves, de structure C14 et C15, ont été décrites à l'aide du modèle en sous-réseaux avec deux sous-réseaux susceptibles d'accueillir les trois éléments: $(\mathrm{Cr, Ni, Ti})_2\ (\mathrm{Cr, Ni, Ti})$

La phase de structure B2, a été modélisée selon le schéma suivant:

$$ (\mathrm{Cr,Ni,Ti,\square})\ (\mathrm{Cr,Ni,Ti,\square}). $$

La plupart des paramètres nécessaires à cette description ont été définis lors de l'étude des systèmes ternaires Al-Ni-Ti et Al-Cr-Ni. Nous avons fait en sorte de conserver la symétrie de la phase par les hypothèses suivantes déjà utilisées de nombreuses fois.

$$ {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{A:B} = {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{B:A} \qquad \text{et} \qquad L^{\mathrm{B2}}_{A,B:C} = L^{\mathrm{B2}}_{C:A,B} \tag{3.57} $$

En outre, des paramètres décrivant cette phase dans le système binaire Cr-Ti ont été introduits:

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{Cr:Ti} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{Cr} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{Ti} = 0 \tag{3.58}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{Ti:Cr} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{Cr} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{Ti} = 0 \tag{3.59}$$

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,Ti:Cr}} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,Ti:Ti}} = 100 \text{ kJ / mole de formule} \tag{3.60}$$

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Ti,\square}} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti,\square:Cr}} = 100 \text{ kJ / mole de formule} \tag{3.61}$$

$$L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti:Cr,\square}} = L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,\square:Ti}} = 200 \text{ kJ / mole de formule} \tag{3.62}$$

Les autres phases intermétalliques Ni_3Ti, et $NiTi_2$ ont été traitées comme des phases stœchiométriques. Leur description thermodynamique est directement extraite de la description du système binaire Ni-Ti [90Sau].

3.6.3 Résultats

Les sections isothermes calculées correspondant aux sections isothermes étudiées par Taylor sont représentées par les figures 3.39 (a) et (b) et 3.40 (a). Un bon accord est obtenu entre les domaines de phases calculés et les points expérimentaux.

La figure 3.40 (b) compare les données expérimentales de Kornilov *et al.* pour la section correspondant à 20% de chrome en poids avec le diagramme calculé. Les températures de liquidus calculées et expérimentales sont en bon accord. L'accord sur la solubilité de la phase γ est nettement moins bon. Toutefois, ce désaccord existe également entre les données de Kornilov *et al.* et les données de Taylor et Floyd.

(a) T=1023K

(b) T=1273K

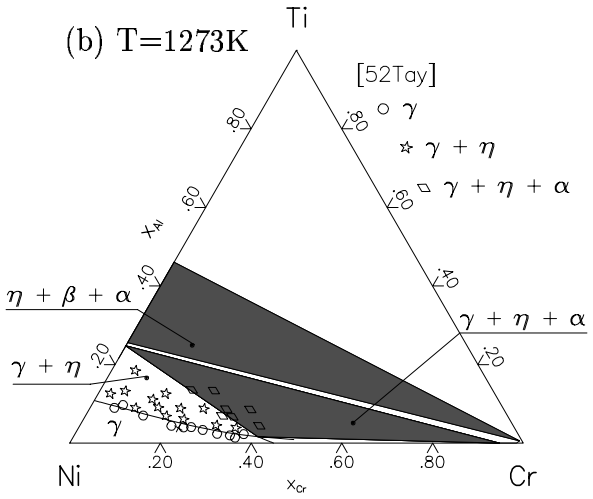


Figure 3.39: Système Cr-Ni-Ti. Sections isothermes calculées à 1023 et 1273 K comparées aux points expérimentaux de Taylor [51Tay].

(a) T=1423K

(b) w_{Cr}=20%

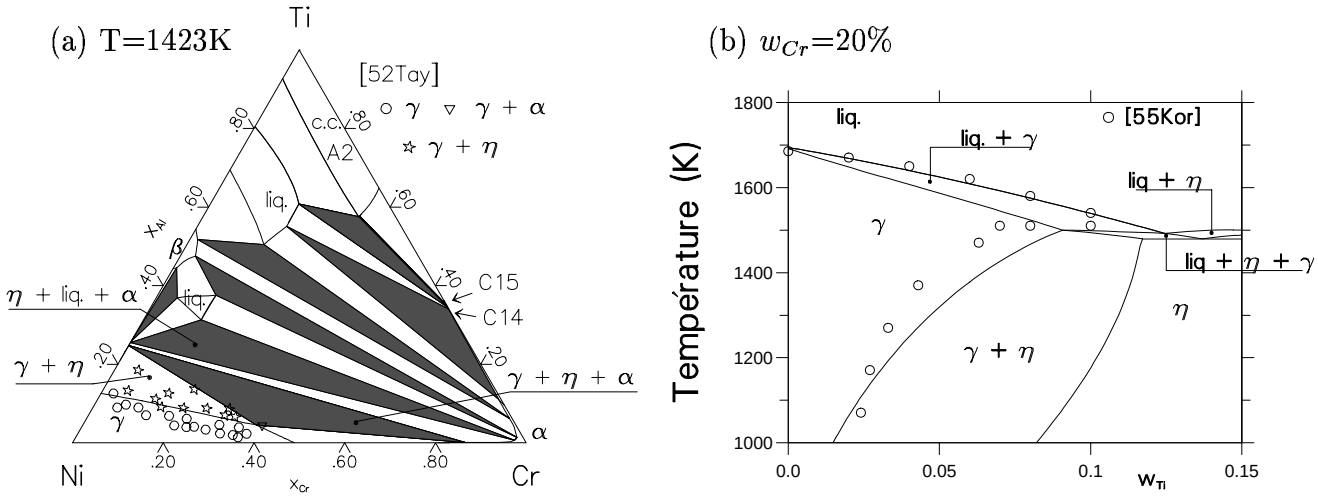


Figure 3.40: Système Cr-Ni-Ti. (a): Section isotherme calculée à 1423 K comparée aux points expérimentaux de Taylor[51Tay]. (b): Isoplèthe à 20 % de chrome en poids comparée aux résultats de Kornilov [55Kor2].

Chapitre 4

Evaluation thermodynamique des systèmes quaternaires

Dans ce chapitre, nous introduirons les derniers paramètres nécessaires au calcul thermodynamique des équilibres impliquant les phases γ et γ' dans les systèmes quaternaires Al-Cr-Ni-Ta et Al-Cr-Ni-Ti. Ces paramètres, contraints par des relations établies dans le premier chapitre, sont nécessaires afin d'assurer que la phase riche en nickel soit totalement désordonnée. Ainsi, les calculs effectués dans les systèmes quaternaires ne seront-ils le fruit d'aucun processus d'optimisation supplémentaire.

Pour chacun des systèmes quaternaires étudiés, les équilibres calculés décrivent d'une manière satisfaisante le comportement thermodynamique des phases γ et γ' ce qui permet de valider la démarche entreprise au cours de cette étude.

4.1 Al-Cr-Ni-Ta

Très peu d'études expérimentales concernant le système quaternaire Al-Cr-Ni-Ta ont été publiées. Nous comparerons ici celles qui existent aux résultats calculés grâce à la base de données établie à partir des paramètres thermodynamiques obtenus pour les systèmes analysés au cours de ce travail.

a. Description thermodynamique des phases

La description thermodynamique des phases constituant le système quaternaire Al-Cr-Ni-Ta résulte des évaluations thermodynamiques que nous avons accomplies sur les systèmes ternaires Al-Cr-Ni (p. 117), Al-Ni-Ta (p. 130) et Cr-Ni-Ta (p. 96). Le quatrième système ternaire constituant ce système quaternaire Al-Cr-Ta n'a pas été étudié mais les paramètres thermomdynamiques qui le décrivent ont peu d'influence sur le domaine riche en nickel auquel nous portons notre attention.

Afin de permettre la stabilité de la phase désordonnée, quelques paramètres supplémentaires ont dû être introduits dans la description de la phase $L1_2$. Le seul système binaire constitutif de ce système quaternaire pour lequel les paramètres thermodynamiques décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ n'ont pas encore été définis est le système Cr-Ta. Ils ont été supposés nuls. De plus, les paramètres associés aux systèmes ternaires Cr-Ni-Ta et Al-Cr-Ta ont été contraints par les relations (1.96). Pour cela les enthalpies libres de formation des composés Cr_2NiTa, $CrNi_2Ta$, $CrNiTa_2$, Al_2CrTa, $AlCr_2Ta$ et $AlCrTa_2$ ont été exprimées de la manière suivante:

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Cr_2NiTa}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} &= 2\,u_{1\,\mathrm{Cr,Ni}} + u_{1\,\mathrm{Ni,Ta}} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{CrNi_2Ta}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} &= 2\,u_{1\,\mathrm{Cr,Ni}} + 2\,u_{1\,\mathrm{Ni,Ta}} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{CrNiTa_2}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} &= u_{1\,\mathrm{Cr,Ni}} + 2\,u_{1\,\mathrm{Ni,Ta}} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al_2CrTa}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} &= 2\,u_{1\,\mathrm{Al,Cr}} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlCr_2Ta}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} &= 2\,u_{1\,\mathrm{Al,Cr}} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlCrTa_2}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} &= u_{1\,\mathrm{Al,Cr}}
\end{aligned}
$$

Enfin, les paramètres quaternaires ont été contraints par les relations (1.99) en exprimant l'enthalpie libre du composé quaternaire de la manière suivante

$$
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlCrNiTa}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} = u_{1\,\mathrm{Al,Cr}} + u_{1\,\mathrm{Al,Ni}} + u_{1\,\mathrm{Cr,Ni}} + u_{1\,\mathrm{Ni,Ta}}
$$

b. Résultats

Chakravorty et West [85Cha] ont étudié cinq alliages du système quaternaire Al-Cr-Ni-Ta pour une teneur fixe en nickel égale à 75at.% par diffraction de rayons X, analyse à la microsonde, analyse microstructurale des alliages bruts de solidification, et homogénéïsés à 1523 et 1273K. Toutefois ils notent que leurs alliages ont tendance à perdre de l'aluminium d'où un enrichissement en nickel. La figure 4.1 compare ces mêmes sections calculées, en traits pleins, avec les conodes obtenues par Chakravorty et West [85Cha]. Les sections calculées correspondant à une fraction atomique de nickel de 76% ont également été représentées en pointillés sur cette figure. Les équilibres γ/γ' calculés présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux de Chakravorty et West [85Cha]. Les domaines de stabilité calculés pour les phases π et η présentent un accord moins satisfaisant inhérent aux descriptions utilisées pour ces phases.

Dharwadkar *et al.* [92Dha] ont déterminé par analyse thermique différentielle le liquidus, le solidus et le solvus de douze nuances modèles des superalliages. L'un d'entre eux peut être considéré comme un alliage quaternaire du système Al-Cr-Ni-Ta. Le tableau 4.1 présente sa composition. Le tableau 4.1 compare les températures de solvus

et de solidus calculées avec celles mesurées par Dharwadkar *et al.* L'écart obtenu est de l'ordre de 20K.

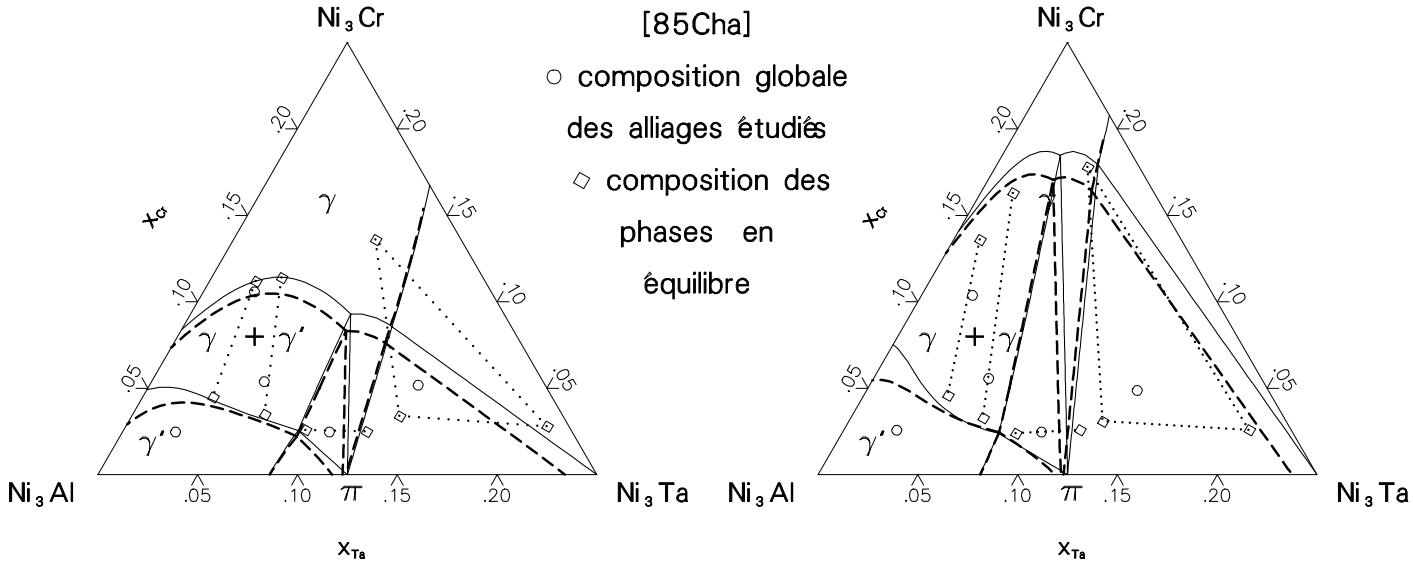


Figure 4.1: Système Al-Cr-Ni-Ta. Section isotherme à 1523K et 1273K à fraction atomique constante en nickel $x_{\mathrm{Ni}} = 75\%$ (—) et 76% (– – –).

Elément	Cr	Mo	W	Co	Al	Ti	Ta
p%	15.20	0.011	0.015	0.006	4.90	0.04	3.11
Elément	Fe	Mn	Si	C	S	Y	N
p%	0.050	0.002	0.065	0.019	0.003	0.023	0.0023

Tableau 4.1: Système Al-Cr-Ni-Ta. Composition de l'alliage "quaternaire" étudié par Dharwadkar *et al.* [92Dha]

T(K)	Solvus	Solidus
[91Dha]	1382±5, 1379±17	1635±9
calcul	1403	1614

Tableau 4.2: Système Al-Cr-Ni-Ta. Solvus et solidus calculés et expérimentaux [92Dha] pour un alliage contenant en p% 15.20 Cr, 4.90 Al et 3.11 Ta

4.2 Al-Cr-Ni-Ti

Tout comme pour le système quaternaire Al-Cr-Ni-Ta, très peu d'études expérimentales ont été publiées sur le système Al-Cr-Ni-Ti. Les calculs effectués grâce aux paramètres thermodynamiques déterminés au cours de l'étude des systèmes constitutifs plus simples seront comparés aux résultats de David [90Dav] et de Dreshfield et Wallace [74Dre].

a. Description thermodynamique des phases

La description thermodynamique des phases constituant le système quaternaire Al-Cr-Ni-Ti résulte de l'étude des systèmes ternaires Al-Cr-Ni (p. 117), Al-Ni-Ti (p. 141) et Cr-Ni-Ti (p. 159). Ce dernier n'a pas fait l'objet d'une étude très poussée par manque de données expérimentales. Le système ternaire Al-Cr-Ti n'a pas été étudié au cours de ce travail mais ses propriétés thermodynamiques ont une influence négligeable sur le domaine riche en nickel sur lequel porte notre étude.

Comme pour le système quaternaire Al-Cr-Ni-Ta, la description des phases γ et γ' dans ce système nécessite d'attribuer une valeur aux paramètres qui n'ont pas encore été définies afin de vérifier les relations (1.96) et (1.99). Les hypothèses suivantes ont été faites pour définir les paramètres du modèle à quatre sous-réseaux apparaissant dans ces contraintes:

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Cr_3Ti}} - 3\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 0\\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Cr_2Ti_2}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 0\\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{CrTi_3}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - 3\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 0\\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Cr_2NiTi}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 2\,u_{1\,\mathrm{Cr,Ni}} + u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}}\\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{CrNi_2Ti}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 2\,u_{1\,\mathrm{Cr,Ni}} + 2\,u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}}\\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{CrNiTi_2}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = u_{1\,\mathrm{Cr,Ni}} + 2\,u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}}\\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al_2CrTi}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 2\,u_{1\,\mathrm{Al,Cr}}\\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlCr_2Ti}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 2\,u_{1\,\mathrm{Al,Cr}}\\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlCrTi_2}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - 2\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = u_{1\,\mathrm{Al,Cr}}\\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{AlCrNiTi}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = u_{1\,\mathrm{Al,Cr}} + u_{1\,\mathrm{Al,Ni}} + u_{1\,\mathrm{Cr,Ni}} + u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}}
\end{aligned}
$$

b. Résultats

David a étudié 27 alliages du système ternaire Al-Cr-Ni-Ti. Leur composition est reportée dans le tableau 4.2.

Ils se situent tous dans le domaine de solidification primaire des phases γ et γ'. Les températures de liquidus calculées sont comparées dans ce tableau avec celles mesurées par David. Dans la plupart des cas, l'accord est raisonnable. Toutefois, ce dernier semble diminuer fortement pour les points proches du système ternaire Cr-Ni-Ti. Cette

Composition (at.%)			Liquidus (K)	
Al	Cr	Ti	[90Dav]	calcul
10.0	5.0	2.5	1663	1666
11.0	4.8	4.2	1643	1645
7.7	4.9	7.4	1633	1627
15.0	5.0	2.2	1643	1647
13.1	5.0	4.0	1628	1636
11.7	5.0	7.0	1613	1612
5.9	5.0	13.3	1603	1579
6.5	5.0	13.4	1603	1577
11.0	5.0	9.0	1608	1596
18.0	5.0	2.7	1618	1622
8.0	5.0	14.2	1583	1585
20.0	5.0	2.5	1603	1613
17.5	5.0	4.5	1603	1605
11.5	5.0	11.1	1588	1595
15.0	5.0	10.0	1578	1588
13.0	5.0	11.2	1582	1591
6.0	10.0	4.0	1653	1641
0.0	10.0	12.6	1603	1567
10.4	9.7	4.3	1633	1619
6.0	9.8	9.0	1608	1590
1.5	10.0	13.5	1593	1555
15.0	10.0	5.0	1598	1583
10.6	9.7	10.0	1568	1562
9.0	10.0	11.5	1558	1556
14.0	10.0	9.5	1553	1547
7.5	15.0	10.0	1603	1543
12.5	15.0	5.0	1598	1574

Tableau 4.3: Système Al-Cr-Ni-Ti. Comparaison des liquidus calculés avec les résultats de David [90Dav]

tendance pourrait s'expliquer par le fait qu'aucun paramètre ternaire n'a été défini pour ce système ternaire par manque de données expérimentales. Cependant cette remarque s'appuie sur la comparaison des équilibres calculés avec un nombre limité de points expérimentaux et demande à être confirmée.

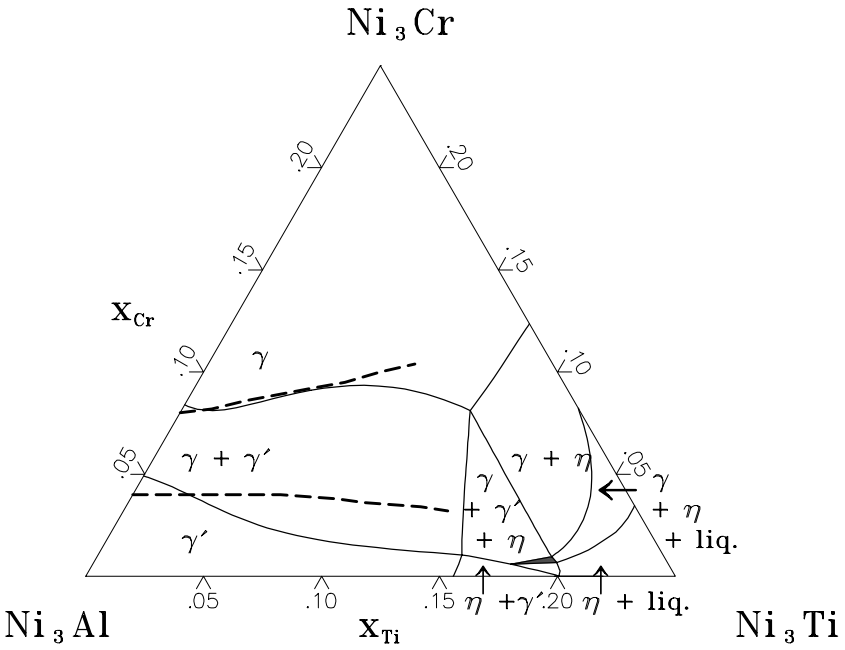


Figure 4.2: Système Al-Cr-Ni-Ti. Section isotherme calculée (—) à 1523K à fraction atomique constante en nickel $x_{\mathrm{Ni}} = 75\%$ comparée aux résultats expérimentaux de David [90Dav] (– – –).

La figure 4.2 représente l'isotherme calculée à 1523 K pour une fraction atomique en nickel égale à 75%. Les limites de phases calculées, en traits pleins, sont comparées aux limites proposées par David [90Dav] pour cette section, en pointillés. Ces dernières sont établies à partir d'un nombre limité de conodes qui, en outre, n'appartiennent pas à cette section. L'accord observé est donc tout à fait satisfaisant.

Au cours d'une étude portant sur la région γ/γ'du système Al-Cr-Ni-Mo-Ti-W, Dreshfield et Walace ont étudié trois alliages du système quaternaire Al-Cr-Ni-Ti. La fraction massique de la phase γ' et les compositions des phases γ et γ' qu'ils ont déterminées grâce à l'extraction de cette dernière par attaque chimique sont comparées aux valeurs calculées dans le tableau 4.2. L'accord observé met en évidence la capacité de la base de données obtenue à décrire convenablement les phénomènes de ségrégation entre les phases γ et γ' dans des domaines de composition relativement éloignés des

Composition globale (p.%)				γ'(at.%)			γ(at.%)			$m_{\gamma'}/m_{\gamma}$
Al	Cr	Ti		Al	Cr	Ti	Al	Cr	Ti	
2.1	13.3	3.9	[74Dre]	10.1	2.9	13.9	2.5	17.7	1.9	21.5
			calc.	11.4	0.6	12.2	1.5	19.9	1.4	27.9
3.6	17.5	3.8	[74Dre]	13.1	3.9	6.9	3.5	27.7	2.5	38.7
			calc.	14.2	1.0	9.9	2.3	31.0	0.2	40.9
5.5	17.2	1.7	[74Dre]	15.3	2.7	2.7	6.2	30.7	1.1	51.9
			calc.	18.1	4.5	3.3	5.8	28.2	0.0	40.6

Tableau 4.4: Système Al-Cr-Ni-Ti. Comparaison des équilibres biphasés γ/γ' calculés à 1123K avec les résultats de Dreshfield *et al.* [74Dre]

systèmes ternaires contitutifs dans lesquels l'optimisation des paramètres thermodynamiques a été menée.

4.3 Conclusion

La constitution d'une base de données thermodynamiques permettant de calculer les équilibres de phases impliquant les phases γ et γ' dans les systèmes quaternaires Al-Cr-Ni-Ti et Al-Cr-Ni-Ta a donc été effectuée en utilisant les contraintes dérivées dans le premier chapitre et les paramètres thermodynamiques obtenus lors de l'étude des différents systèmes qui a suivi. Cette étape finale n'a nécessité aucune optimisation supplémentaire. La comparaison des équilibres calculés avec les rares données expérimentales publiées sur ces sytèmes fait apparaître la capacité du modèle utilisé à décrire le comportement thermodynamique de ces phases dans les systèmes complexes.

Conclusion

L'étude du modèle en sous-réseaux menée dans le premier chapitre a permis de présenter la signification physique des différents paramètres thermodynamiques définis par ce modèle. Les chapitres suivants ont apporté de nombreux exemples de la capacité de ce modèle à décrire le comportement thermodynamique de différentes phases intermétalliques parmi lesquelles les phases de structure C14, B2, $L1_2$.

La modélisation thermodynamique de cette dernière, structure ordonnée cubique à faces centrées ($L1_2$), et de la structure désordonnée cubique à faces centrées (A1) a été effectuée grâce à une seule expression mathématique. Pour cela des contraintes liant les paramètres thermodynamiques décrivant l'ordre de ces phases dans le cas de systèmes binaires, ternaires et quaternaires ont été dérivées. Etablies afin de permettre la stabilité de la phase désordonnée décrite par le modèle $(A,B,...)_3\,(A,B,...)$, elles résultent de l'identification de ce modèle à deux sous-réseaux avec celui à quatre sous-réseaux dont tous les sites sont équivalents. L'introduction du modèle à quatre sous-réseaux permet de décrire par une seule expression mathématique les phases désordonée A1 et ordonnées $L1_2$ et $L1_0$. Ainsi ce modèle ou les modèles équivalents à deux sous-réseaux permettent-ils de relier les paramètres thermodynamiques décrivant ces différentes phases.

Cette démarche s'est avérée fructueuse au cours de ce travail. Ainsi la phase γ' a-t-elle été décrite avec un nombre réduit de variables pour les différents types de substitution du composé Ni_3Al représentés par les systèmes ternaires Al-Co-Ni où le cobalt se substitue au nickel, Al-Ni-Ta et Al-Ni-Ti où le tantale et le titane se substituent à l'aluminium, et Al-Cr-Ni où le chrome se substitue aux deux éléments.

Pour cela, les paramètres décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ dans le système binaire Al-Ni ont tout d'abord été optimisés en considérant l'ensemble des données expérimentales disponibles sur ce système. Les paramètres décrivant l'ordre de la phase $L1_2$ dans les systèmes Al-Co, Ni-Ta, Ni-Ti, Al-Cr et Ni-Cr où elle est métastable ont ensuite été

optimisés lors de l'étude des systèmes ternaires Al-Co-Ni, Al-Ni-Ta, Al-Ni-Ti et Al-Cr-Ni. Pour ces trois derniers systèmes ternaires, un paramètre supplémentaire ternaire caractérisant la stabilité du composé Ni_2AlX a également été optimisé. Les paramètres propres aux systèmes ternaires où cette dernière n'est pas stable (Cr-Ni-Ta, Cr-Ni-Ti, Al-Cr-Ti et Al-Cr-Ta) ainsi que ceux des systèmes quaternaires Al-Cr-Ni-Ta et Al-Cr-Ni-Ti ont enfin été exprimés en fonctions des variables préalablement optimisées à l'aide des contraintes établies dans le premier chapitre afin de permettre la stabilité de la phase désordonnée dans les systèmes quaternaires.

Dans de nombreux systèmes, nous avons également proposé une description de la phase B2. Celle-ci a été effectuée en considérant deux types de description; l'une, asymétrique, rend compte des triples défauts mis en évidence expérimentalement pour cette phase, l'autre, symétrique, repose sur la symétrie de la structure. La transformation d'une description asymétrique en une description symétrique équivalente a été effectuée pour plusieurs systèmes binaires en introduisant un certain nombre d'hypothèses imposant les restrictions d'occupation des sites du modèle asymétrique.

Toutefois, l'extension de ces descriptions dans les systèmes ternaires a montré que le modèle symétrique conduisait parfois à la stabilisation d'une phase B2 dont les sous-réseaux sont occupés en majorité par des lacunes. L'introduction de paramètres d'interaction déstabiblisant cet état réussit en général à résoudre ce problème. Cependant, l'augmentation du nombre de paramètres thermodynamiques décrivant la phase considérée n'est pas souhaitable. Une démarche plus systématique du type de celle entreprise dans ce travail pour la phase $L1_2$ parait préférable; elle consisterait à décrire les phases ordonnée cubique centrée B2 et désordonnée cubique centrée A2 avec une même expression mathématique. Elle a déjà été utilisée par B. Sundman pour la description de quelques systèmes [93Sun]. Elle gagnerait vraisemblablement à envisager aussi la description de la phase ordonnée $L2_1$ étant donné l'intérêt suscité par les microstructures biphasées $B2/L2_1$.

La comparaison des quelques points disponibles dans le système Al-Cr-Ni-Ti avec les équilibres calculés semble indiquer que la qualité des paramètres thermodynamiques décrivant le système Cr-Ni-Ti souffre du manque de données expérimentales dans ce système. De même, l'évaluation du système ternaire Al-Ni-Ta a fait apparaître que la modélisation thermodynamique du composé Ni_8Ta ne permettait par une description optimale de ce système ternaire. Ces deux remarques mettent en évidence que les

capacités des modèles thermodynamiques sont maintenant limitées dans certains cas par le manque de données expérimentales.

L'ensemble des paramètres thermodynamiques présenté dans les annexes qui suivent constituent néanmoins une base de données susceptible de décrire convenablement le comportement thermodynamique des phases γ et γ' dans les systèmes quaternaires Al-Cr-Ni-Ti et Al-Cr-Ni-Ta qui sont des systèmes modèles pour les superalliages industriels. Ce résultat est particulièrement satisfaisant étant donné le manque de données expérimentales dans de nombreux systèmes constitutifs. Ainsi, proposons-nous une description thermodynamique pour certains composés ternaires dont les propriétés thermodynamiques n'ont jamais été déterminées expérimentalement.

La modélisation des phases γ et γ' devrait donc se poursuivre par l'extension de la base de données désormais constituée à d'autres éléments tels que le tungstène et le molybdène grâce à l'utilisation des contraintes nécessaires à la description de l'ordre de la phase $L1_2$ obtenu par ce travail.

Bibliographie

[08Gwy] A. G. C. Gwyer, Z. Anorg. Chem., **57**, 113-153 (1908).

[24Bil] W. Biltz, W. Holverscheidt, Z. Anorg. Allg. Chem., **134**, 25-28 (1924).

[30Wag] C. Wagner, et W. Schottky, Z. Phys. Chem., **11**, 163 (1930).

[32Fin] W. L. Fink, et H. R. Freche, Trans. AIME, **99**, 141-148 (1932).

[32Has] U. Haschimoto, Kinzoku-no-Kenkyu, **9**, 65-668 (1932).

[33Kos] W. Köster, Arch. Eisenhüttenwes., 7, 263-264 (1933).

[37Ale] W. O. Alexander, et N. B. Vaughan, J. Inst. Met., **61**, 247-260 (1937).

[37Bil] W. Biltz, Z. Metallkde, **29**, 73-9 (1937).

[37Bra] A. J. Bradley, et A. Taylor, Proc. Roy. Soc. (London), A159, 56-72 (1937).

[37Has] U. Haschimoto, Nippon Kinzoku Gakkaishi, **1**, 177-190 (1937).

[37Kos] W. Köster, et E. Wagner, Z. Mettallkd., **29**, 230-232 (193).

[37Oel] W. Oelsen, et W. Middel, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch Düsseldorf, **19**, 1 (1937).

[38Kos] W. Köster, Z. Mettallkd., **30**, 281-286 (1938).

[41Sch1] J. Schramm, Z. Metallkd., **33**, 381-387 (1941).

[41Sch2] J. Schramm, Z. Metallkd., **33**, 347-355 (1941).

[41Sch3] J. Schramm, Z. Metallkd., **33**, 403-412 (1941).

[45Tem] M. Temkin, Acta Phys. Chim., **20**, 411-420 (1945).

[47Ray] G. V. Raynor, et P.C. L. Pfeil, J. Inst. Metals, **73**, 609-624 (1947).

[48Kub] O. Kubaschewski, et A. Speidel, J. Inst. Met. , **75** , 417-430 (1948-1949).

[48Red] O. Redlich, et A. Kister, Ind. Eng. Chem., **40**, 345-348 (1948).

[51Kik] R. Kikuchi, Phys. Rev., **81**, (6), 988-1003 (1951).

[51Tay] A. Taylor, et R. W. Floyd, J. Inst. Met., **80**, 577-587 (1951-1952).

[52Duw] P. Duwez, et H. Martens, Trans. AIME, **194**, 72-74 (1952).

[52Tay] A. Taylor, et D. W. Floyd, J. Inst. Metals, 81, 25-32 (1952).

[53Kor] I. I. Kornilov, R. S. Mints, Ivz. Sekt. Fiz.- Khim. Anal., Inst. Obschch. Neorg. Khim., Akad. Nauk. SSSR, 22, 111-116 (1953).

[53Tay] A. Taylor et R. W. Floyd, J. Inst. Met., **81**, 169-180 (1952-1953).

[54Kor] I. I. Kornilov, et R. S. Mints, Dolk. Akad. Nauk. SSSR, **94**, 1085-1088 (1954).

[55Kor] I. I. Kornilov, Izv. Sekt. Fiz. Khim. Anal. Inst. Obschei. Neorg. Khim. Akaud. Nauk. SSSR, **26**, 62-67 (1955).

[55Kor2] I. I. Kornilov, et V. V. Kosmodemyansky, Izv. Akad. Nauk, SSR (Tekhn), 2, 90-97 (1955).

[58Bag1] Yu. A. Bagaryatskiy, Z. M. Petrova, et L. M. Utevski, Problema Metalloved i Fizika Metalloyy, **5**, 235-240 (1958).

[58Bag2] Yu. A. Bagaryatskiy Zh. Neorg. Kihm., **3**, (3), 722-728 (1958)..

[58Ell] R.P.Elliot, et W.Rostoker, Trans. Am. Soc. Met., **50**, 617-633 (1958).

[58Kor] I. I. Kornilov, et R. S. Mints, Zh. Neorg. Kihm. **3**, (3)699-707 (1958).

[58Kub] O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc., **54**, 814-820 (1958).

[58Han] M. Hansen et K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 118-121 (1958).

[59Gri] A.T.Grigoriev, V.V.Kuprina, et N.A.Nedumov, Russ. J. Inorg. Chem., **4**, (3), 296-297 (1959).

[60Koh] F. Köhler, Monatsh Chem, **91**, 738 (1960).

[60Pil] G.O.Piloyan, A.M.Evseev, et Y.I.Gerasimov, **34**, 1768-72 (1960).

[61Aul] J. H. Auld, et N. E. Ryan, J. Less-Common Met. , **3**, 221-225 (1961).

[64Fes] P. Feschotte, et O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc. , **60**, 1941-1946 (1964).

[64Ste] A. Steiner, et K. L. Komarek, Trans. Metall. Soc. AIME, **230**, 786 (1964).

[65Gus] L. N. Guseva, Inorg. Mater. , **1**, (10), 1581-1583 (1965).

[65Too] G. W. Toop, Trans. AIME, **233**, 850 (1965).

[65Vac] F. Vachet, P. Desre, et E. Bonnier, C. R. Acad. Sci., 260, 453 (1965).

[66Mal] V. I. Malkin, et V. V. Pokidyskev, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater., 2, 166-173 (1966).

[67Cli] H. E. Cline, Metall. Soc. Aime, 242, 1801-1807 (1968).

[67Col] C. Colinet, D.E.S, Fac. Sci., Univ. Grenoble, France, 1967.

[67Dar] L. S. Darken, Trans. Metall. Soc. AIME, **239**, 80-90 (1967).

[67Geb] E. Gebhardt, et J. Rexer, Z. Metallkd., **58**, 611-616 (1967).

[68Hun] C. R. Hunt et A. Raman, Z. Mettallkd., **59**, 701-707 (1968).

[68Ett] M. Ettenberg, K. L. Komarek, et E. Miller, Trans. Metall. Soc. AIME, **242**, 1801-1807 (1968).

[69Han] R. E. Hanneman, et A. U. Seybolt, Trans. Metall. Soc. AIME, 425-434 (1969).

[69Rud] E. Rudy, "Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, Part V: Compendium of Phase Diagram Data", Tech. Rep. AFML-TR-65-2, 23, 137-141 (1969).

[69Tho] E. R. Thompson, et F. D. Lemkey, Trans. Am. Soc. Met., **62**, 140-154 (1969).

[70Hil] M. Hillert et L. I. Staffanson, Acta Chem. Scand., **24**, 3618-3626 (1970).

[70San] Yu. O. Sandakov, O. Esin, et P. V. Gel'd, Russ. J. Phys. Chem., **45**, 1020 (1970).

[71Ett] M. Ettenberg, K. L. Komarek, et E. Miller, Metall. Trans., **2**, 1173 (1971).

[71God] T. Gödecke, Z. Metallkd., 62, 842-843 (1971).

[71Har] H. Harvig, Acta Chem. Scand., **25**, 3199 (1971).

[71Pra] J. N. Pratt, A.W . Bryant, et D. T. Underhill

[72Dyu] V. G. Dyubanov, A. Ya. Stomakhin, A. F. Filippov, Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met., 1972, (3), 69-71.

[72San] V. M. Sandakov, O. A. Esin, P. V. Geld, Deuxième conférence soviétique sur la thermodynamique des solutions d'oxydes et de sulfures (Sverdlosk, 17-20 Nov. 1970). Zh. Fiz. Khim., **46**, (6), 1567 (1972).

[72Tay1] A. Taylor, et N. J. Doyle, J. Appl. Chryst., **5**, 201-209 (1972).

[73Jan] M. M. P. Jansen, Metall. Trans., **4**, 1623-1633 (1973).

[73Koc] Y. A. Kocherzhinskii, V. V. Petkov, et E. A. Shishkin, Metallofizika, **46**, 75-80 (1973).

[74Dan] H. D. Dannoehl, et H. L. Lukas, Z. Metallkd., **65**, 642 (1974).

[74Dre] R. L. Dreshfield, et J. F. Wallace, Met. Trans., **5**, 71-78 (1974).

[74Dun] J. B. Dunlop, G. Gruner, et A. D. Caplin, J. Phys. Fis., **4**, (12), 2203-2217 (1974).

[74Esk] V. M. Es'kov, V. V. Samokhval, et A. A. Vecher, Russ. Metall., **2**, 118 (1974).

[74Kau1] L. Kaufman, et H. Nesor, Met. Trans., **5**, 1616-1621 (1974).

[74Kau2] L. Kaufman, et H. Nesor, Met. Trans., **5**, 1623-1629 (1974).

[75Dyu] V. G. Dyubanov, A. Ya. Stomakhin, A. F. Filippov, Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met., 1975, (3), 5-7.

[75Kau1] L. Kaufman, et H. Nesor, Met. Trans., **6**, 2115-2122 (1975).

[75Kau2] L. Kaufman, et H. Nesor, Met. Trans., **14**, (3), 221-232 (1975).

[75Kau3] L. Kaufman, et H. Nesor, Can. Met. Quart., **6**, 2123-2131 (1975).

[75Hen] E. T. Hening, et H. L. Lukas, Z. Metallkde., **66**, (2), 98-106 (1975).

[75Mug] Y. M. Muggianu, M. Gambino, et J. P. Bros, J. Chim. Phys., **72**, (1), 83 (1975)

[75Vec] A. A. Vecher, V. M. Eskov, V. V. Samokhval, Izv. Akad. Nauk., SSSR Met., (4), 87-89 (1975); TR: Russ. Mett., (4), 67-69 (1975).

[76Ind] G. Inden, Proceedings CALPHAD Conference, Dusseldorf 1976, III, 4-1.

[76Kov] A. I. Kovalev, M. B. Bronfin, Yu. V. Loshchinin, et V. A. Vertogradskii, High Temperatures- High Pressures, **8**, 581-584 (1976).

[76Neu1] J. P. Neumann, Y. A. Chang, et C. M. Lee, Acta Met., **24**, 593-604 (1976).

[76Neu2] J. P. Neumann, Y. A. Chang, et H. Ipser, Scripta Met., **10**, 917-922 (1976).

[77Luk] H.L. Lukas, E.-Th. Henig, et B. Zimmermann, Calphad, **1**, 3, 225-236 (1977).

[77Sto] M. G. Sout, T. H. Courtney, et M. A. Przystupa, Met. Trans. A, 8, (8), 1316-1318 (1977).

[78Hil] M. Hillert, M. Jarl, CALPHAD, **2**, 3, 227-238 (1978).

[78Kau] L. Kaufman, H. Nesor, CALPHAD, **2**, (4), 325-348 (1978).

[78Kik] R. Kikuchi, et D. de Fontaine, Proc. Applications of Phase Diagrams in Metallurggy and Ceramics, Gaithersburg USA, Jan 77, NBS Special Pb. 496, Ed C. Carter, **2**, 967-988 (1978).

[79Lev] E. S. Levin, P. V. Geld, Zh. Fiz. Khim., **53**, (11), 2846-2849 (1979).

[79Nas] P. Nash, et D. R. F. West, Met. Sci., **13**, 670-676 (1979).

[79Nev] V. I. Neverov, Fiz. Elektron. Tverd. Tela, Izhevzk, 1979, (3), 148-151.

[79Sch] S. C. Schaefer, et N. A. Gokcen, High Temp. Sci., 11, 31 (1979).

[80Cha] T. Chart, A. Dinsdale, et F. Putland, Spec. Publ.-Chem. Soc., **34**, (Ind. Use Thermochem. Data, Proc. Conf. 1979), 235-245 (1980).

[80Hen] E. T. Henig, H. L. Lukas, et G. Petzow, Z. Metallkde, **71** (6), 398-402 (1980).

[80Hil] M. Hillert, Calphad, **4**, (1), 1-12 (1980).

[80Joh] G. R. Johnston, et L. D. Palmer, High Temp. - High Pressures, **12**, 261 (1980).

[80Kik] R. Kikuchi, J. M. Sanchez, D. de Fontaine, et H. Yamamuchi, Acta Metall., **281**, 651 (1980).

[80Nas] P. Nash, et D.R.F. West, Metal Science, 7, 273-276 (1980).

[80Psa] V. I. Psarev, A. V. Kuznetsov, et V. G. Kirii, Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved., Fiz., 23, (3), 89-92 (1980).

[81Bal] C.W. Bale, A.D. Pelton, et W.T. Thompson, F*A*C*T, User's Guide Suppl., 'FITBIN' (1981), McGill Univ. Ecole Polytechnique, Montreal, Canada.

[81Dut] Ya. I. Dutchak, V. G. Chekh, Zh. Fiz. Khim., **55**, 2342-2345 (1981) in russian; TR: Russ J. Phys. Chem., **55**, 1326-1328 (1981).

[81Ind] G. Inden, Physica, 103B, 82 (1981).

[81Tak] T. Takayama, M. Y. Wey, AND T. Nishizawa, Trans. Jpn. Inst. Met., **22**, 315-325 (1981).

[81Sun] B. Sundman et J. Agren, J. Phys. Chem. Solids, **42**, 297-301 (1981).

[81Wat] R. E. Watson, L. H. Bennett, Calphad, **5**, 1, 25-40 (1981).

[82Hen] E. T. Henig, H. L. Lukas et G. Petzow, Z. Metallkde, **73**, (2), 87-91 (1982).

[82Kat] Ursula Kattner, Thèse, University of Stuttgart, Germany, 1982.

[82Nas] P. G. Nash, V. Vejins, et W. W. Liang, Bull. Alloy Phase Diagrams, **3** (3), 367-374 (1982).

[82Tu] D. C. Tu, Thèse, State University of New York, Stony Brook (1982).

[83Giz] N. V. Gizenko, S. N. Kilesso, D. V. Ilinkov, B. I. Emlin, et A. L. Zavyalov Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvetn. Metall., (4), 21-24 (1983).

[83Lan] N. DeLancrolle, et L. L. Seigle Univ. of New York, Stony Brook (1982).

[83Nas] P. Nash, et D. R. F. West, Metal Science, 17, 99-100 (1983).

[83Och] S. Ochiai, Y. Oya, et T. Suzuki, Bull. P.M.E. (T.I.T.), 52, 1-16 (1983).

[83Ofo] N. C. Oforka, Thèse, Univ. de Sheffield, Angleterre, 1983.

[84Jan] B. Jansson, Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (1984).

[84Mer] S. M. Merchant, et M. R. Notis, Mater. Sci. Eng., **66**, (1), 47-60 (1984).

[84Rob] I. M. Robertson, et C. M. Wayman, Metallography, **17**, 43-55 (1984).

[84San] J. M. Sanchez, J. R. Barefoot, R. N. Jarret et J. K. Tien, Acta Metall., **33**, (6), 1097-1104 (1985).

[85Bar] T. I. Barry et T. G. Chart, Commission of the European Communities, Physical Sciences Report Eur. 9564, EN, 1-77 (1985).

[85Col] C. Colinet, A. Pasturel, P. Hicter, Calphad, **9**, 1, 71-99 (1985).

[85Cha] S. Chakravorty et D.R.F. West, Mater. Sci. Technol., **1**, 978-985 (1985).

[85Lac] G. Lacaze, non publié, cité par [86Wil].

[85Nas] P. Nash, et W. W. Liang, Metall. Trans. A, **16 A**, (3), 319-322 (1985).

[85Ofo] N. C. Oforka, et B. B. Argent, J. Less Common Met., **114**, (1), 97-109 (1985).

[85Oma] O. K. Omarov, S. V. Seitzhanov, et A. I. Idirisov, Vest. Akad. Nak Kazakh. SSR, (12), 48-51 (1985).

[85Sch] H. J. Schaller, et T. Bretshneider, Z. Metallkde, **76**, (2), 143-146 (1985).

[85Sch1] S.V. Schittny, E. Lugscheider et O. Knotek, Thermochemica Acta, **85**, 167-170 (1985).

[85Sch2] S.V. Schittny, Thèse, Aachen, 1985.

[85Sig] C. Sigli, et J. M. Sanchez, Acta Metall., **33**, 1097 (1985).

[85Sun] B. Sundman, B. Janson et J. O. Anderson, Calphad, **9**, 2, 153-190 (1985).

[86Gom] P. A. Gomozov, Yu. V. Zasypalov, B. M. Mogutnov, Zh. Fiz. Khim., **60**, (8), 1865-1867 (1986).

[86Ofo] N. C. Oforka, Ind. J. Chem., **25A**, 1027 (1986).

[86Sin] M. F. Singleton, J. L. Murray, et P. Nash, Binary Alloy Phase Diagrams, 140-143, ASM, Metals Park, OH, 262 (1973).

[85Som] F. Sommer, J. Schott, et B. Predel, Z. Metallkde., **76**, 5, 369-371 (1985).

[86Wil] P. Willemin, Thèse, I.N.P., Grenoble, France (1986).

[87Des] P. D. Desai, J. Phys. Chem. Ref. Data, **16**, (1), 109 (1987).

[87Hil] K. Hilpert, D. Kobertz, V. Venugopal, M. Miller, H. Gerads, F. J. Bremer, et H. Nickel, Z. Naturforsch., A, 42, 1327-13331 (1987).

[87Nes] J. A. Nesbit, et R. W. Heckel, Metall. Trans., **18A**, 2061-2073 (1987).

[87Ofo] N. C. Oforka, et C. W. Haworth, Scan. J. Metall., **16**, (4), 184-188 (1987).

[87San] R. P. Santandrea, R. G. Behrens, et M.A. King, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **81**, 467-472 (1987).

[87Val] J.J. Valencia, C. McCullough, C.G. Levi et R. H. Mehrabian, Scripta Met., **21**, 1341 (1987).

[87Ven] M. Ventrakatraman, et J. P. Neumann, Bull. of Alloy Phase Diagrams, **8**, (2), 112-116 (1987).

[88Ans] I. Ansara, B. Sundman et P. Willemin, Acta metall., **36**, (4), 977-982 (1988).

[88Bre] F. J. Bremer, M. Beyss, E. Karthaus, A. Hellwig, T. Schober, J. M. Welter, et H. Wenzl, J. Cryst. Growth, **87**, (2/3), 185-192 (1988).

[88Car] A. E. Carlsson, et J. M. Sanchez, Solid State Commun., **65**, (6), 527-530 (1988).

[88deB] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A.K. Niessen, **1**, Ed. de Boer, D. G. Pettifor, North-Holland (1988).

[88McC] C. McCullough, J.J. Valencia, H. Mateos, C. G. Levi, R. Mehrabian et K. A. Rhyne, Scripta Met., **22**, 1131 (1988).

[88Mur] J. L. Murray, Met. Trans., **19 A**, (2), 243-247 (1988).

[89Cer] P. Cerba, DEA,1989, ENSEEG, LTPCM, Saint-Martin-d'Hères, France.

[89Che] S. Chen, C. Jan, J. Lin, et C. M. Lee, Met. Trans., **20A**, 2247-2258 (1989).

[89Hon] Y. M. Hong, Y. Mishima, et T. Suzuki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1988, **133**, 429-440 (1989).

[89Kal] K. Kaltenbach, S. Gama, D. G. Pinatti et K. Schulze, Z. Metallkd., **80**, 511 (1989).

[89Kra] R. Krachler, H. Ipser, et K. L. Komarek, J. Phys. Chem. Solids, **50**, (11), 1127-1135 (1989).

[89McA] A. J. McAlister, Bulletin of Alloys Phases Diagrams, **10**, (6), 646-650 (1989).

[89McC] C. McCullough, J.J. Valencia, H. Mateos, C. G. Levi, et R. Mehrabian, Acta Met., **37**, 1321 (1989).

[89Raj] S. B. Rajendraprasad, K. P. Gupta, et A.K. Jena, J. Alloy Phase Diagrams, **5**, (1), 40-50 (1989)

[89Wu] Y. P. Wu, N. C. Tso, J. M. Sanchez, et J. K. Tien, Acta Met., **37**, (10), 2835-2840 (1989).

[90Dav] D. David, Thèse, I.N.P., Grenoble, France (1990).

[90Hil] K. Hilpert, M. Miller, H. Geralds, et H. Nickel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94, 40-47 (1990).

[90Jia] C. C. Jia, Thèse, Tohoku Univ. (1990).

[90Kat] U. Kattner, communication privée.

[90Kek] S. Kek, C. Rzyman, et F. Sommer, Determination of the enthalpy of formation of ternary Ni_3Al-based alloys, Anales de fisica B, 86, 31-38 (1990).

[90Noe] R. D. Noebe, non publié, NASA-Lewis Research Center, Cleveland, OH (1991), cité par [93Cot].

[90Sau] N. Saunders, Communication privée, Al-Ti (1990).

[90Sim] R. Simonsson, Projet de fin d'étude, KTH(Stockholm)-INP(Grenoble), 1990.

[90Sud] V. S. Sudavtsova, A.V. Shuvalov, et N. O. Sharkina, Rasplavy, **4**, 97 (1990).

[91Bur] B. P. Burton, J. E. Osburn, et A. Pasturel, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1991, 213 (High-Temp. ordered intermet. Alloys 4), 107-112 (1991).

[91Din] A. Dinsdale, Calphad, **15**, (3), 243-259 (1991).

[91Gor] G. P. Goretskii, K. V. Gorev, A. V. Maionov, I. N. Zolotukhina, G. V. Kupchenko, Izv. Akad. Nauk SSR Met., (4), 203-208 (1991).

[91Hay] E. Hayer, Communication privée.

[91Hub] M. Hubert-Protopopescu et H. Hubert, Ternary Alloys, A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, edited by G. Petzow et G. Effenberg, **4**, 234-244, (1991).

[91Kau] L.Kaufman, CALPHAD, **15**, (3), 243-259 (1991).

[91Lee] K. J. Lee, et P. Nash, J. Phase Equilibria, **12** (1), 15-23 (1991).

[91Nas] P. Nash, M. F. Singleton, et J. L. Murray, Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash, Ed., ASM International, Materials Park, OH, 3-11 (1991).

[91Oka] H. Okamoto et T.B. Massalski, J. Phase Equilibria, **12**, (2), 148-168 (1991).

[91Rog] P. Rogl, Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, Ed. G. Petzow et G. Effenberg, **4**, 400-415 (1991), Publ. VCH (Germany).

[91Udo1] A. L. Udovskii, V. N. Karpushkin, et E. A. Nikishina, Izv. Akad. Nauk SSR Met., (4), 87-103 (1991) in Russian; TR: Russ. Metall., (4), 85-102 (1991).

[91Udo2] A. L. Udovskii, I. V. Oldakovskii, et V. G. Moldavskii, Izv. Akad. Nauk SSR Met., (4), 112-123 (1991). in Russian; TR: Russ. Metall., (4), 111-122 (1991).

[91Udo3] A. L. Udovskii, I. V. Oldakovskii, V. G. Moldavskii, et V. Z. Turkevich, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 317, 161-165 (1991) in Russian; TR: Dokl. Phys. Chem., 317, 234-237 (1991).

[91Ver] J. D. Verhoeven, J. H. Lee, F. C. Laabs, et L. L.Jones, J. Phase Equilibria, **12**, (1), 15-23 (1991).

[91Vil] P. Villars, et L. D. Calvert, "Pearson's Handbook of crystallographic Data for Intermetallic Phases", A.S.M. International, 2nd Ed. , **3** (1991).

[92Bur] B. P. Burton et W.C. Carter, Ordering disord. Alloys, (Proc. Eur,. Workshop Ordering disord.), 1991, (pub. 1992), 223-228.

[92Col] C. Colinet, P. Hicter, et A. Pasturel, Phys. Rev. B, **45**, (4), 1571-1580 (1988).

[92Dha] S-R Dharwadkar, K. Hilpert, F. Schubert et V. Venugopal, Z. Metallkd., **83**, 744-749 (1992).

[92Gor] G. P. Goretskii, Ross. Akad. Nauk. Met, (5), 199-202 (1992).

[92Kat] U. R. Kattner, J. C. Lin, et Y. A. Chang, Met. Trans., **23A**, (8), 2081-2090 (1992).

[92Luk] H. L. Lukas, et S. G. Fries, J. Phase Equilibria, **13**, (2), 532-541 (1992).

[92Pas] A. Pasturel, C. Colinet, A. T. Paxton, et M. van Schilfgaarde, J. Phys. Condens. Matter, **4**, (4), 942-959 (1992).

[92Sau] N. Saunders, Communication privée, Cr-Ti (1992).

[92Slu] M. Sluiter, P. E. A. Turchi, F. J. Pinski, et G. M. Stocks, J. Phase Equil., **13**, (6), 605-611 (1992).

[92Sun] B. Sundman, Communication privée (1992).

[92Yan] R. Yang, N. Saunders, J. A. Leake, et R. W. Cagn, Acta metall. mater., **40** (7), 1553-1562 (1992).

[93Bud] B. Budberg, Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, Ed. G. Petzow et G. Effenberg, **Vol. 8**, 7-21 (1993), Publ. VCH (Germany).

[93Cos] J. G. Costa Neto, S. G. Fries, H. L. Lukas, S. Gama, et G. Effenberg, Calphad, **17** (3), 219-228 (1993).

[93Cot] J. D. Cotton, R. D. Noebe et M. J. Kaufman, J. Phase Equil., **14**, (5), 579-582 (1993).

[93Dup] N. Dupin, et I. Ansara, J. Phase Equil., **14**, (4), 451-456 (1993).

[93Jia] C. C. Jia, K. Ishida, et T. Nishizawa, Private communication.

[93Oka] H. Okamoto, J. Phase Equil., **14**, (2), 257-259 (1993).

[93Sto] U. K. Stolz, I. Arpshofen, F. Sommer, et B. Predel, J. Phase Equil., **14**, (4), 473-478 (1993).

[93Sun] B. Sundman, Communication privée, Al-Ti (1993).

[93Zak] A. Zakharov, Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, Ed. G. Petzow et G. Effenberg, **Vol. 7**, 483-497 (1993), Publ. VCH (Germany).

[94Ans] I. Ansara, et M. Selleby, Calphad, **18**, (1), 99-107 (1994).

[94Jia] C. C. Jia, K. Ishida, et T. Nishizawa, Met. and Mater. Trans. A, **25A**, 473-485 (1994).

[94Sun] B. Sundman, Communication privée.

[SGTE] The scientific Group Thermodata Europe, I. Ansara, et B. Sundman, Computer Handling and Dissemination of Data, Ed. P. S. Glaeser, Proc. Xth Codata Conf. Ottawa July 1986 Elsevier Sci. Pub.

Annexe A

Contraintes pour modéliser les phases ordonnées avec deux sous-réseaux

Cette annexe est principalement constituée de fichiers d'entrée et de sortie du logiciel de calcul algébrique Mathematica. Ceux-ci apparaissent dans un type de caractères différent. L'utilisation de ce logiciel a nécessité l'introduction de nouvelles notations. Nous espérons qu'elles évoquent toutefois les notations précédemment introduites. De nombreux commentaires permettent de faire le lien avec celles ci.

A.1 Contraintes imposées par un extremum de G pour la phase désordonnée décrite par deux sous-réseaux

A.1.1 Cas d'un système binaire

Nous reprenons ici la démonstration de Ansara et al. [88Ans]. Nous considérons le système binaire A-B. Les notations utilisées sont les suivantes:

GM $= {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{ex}G^{\varphi}$

y[1,A] fraction du premier sous-réseau occupé par A

y[1,B] fraction du premier sous-réseau occupé par B

y[2,A] fraction du deuxième sous-réseau occupé par A

y[2,B] fraction du deuxième sous-réseau occupé par B

G[I,J] $= G^{\varphi}_{I:J}$

L[{I,J},{K}] $= L^{\varphi}_{I,J:K}$

L[{K},{I,J}] $= L^{\varphi}_{K:I,J}$

L[{I,J},{K,L}] $= {}^{0}L^{\varphi}_{I,J:K,L}$

L[{I,J},{K},0] $= {}^{1}L^{\varphi}_{I,J:K}$

L[{I,J},{K},1] $= {}^{0}L^{\varphi}_{I,J:K}$

L[{K},{I,J},0] $= {}^{1}L^{\varphi}_{K:I,J}$

L[{K},{I,J},1] $= {}^{1}L^{\varphi}_{K:I,J}$

Fichier d'entrée

```
e[1]=A        associe les éléments A et B aux entiers 1 et 2
e[2]=B

GM=0
Do[GM=GM+y[1,e[i]]*y[2,e[j]]*G[e[i],e[j]],{i,2},{j,2}]
Do[GM=GM+y[1,e[i]]*y[1,e[j]]*y[2,e[k]]*L[{e[i],e[j]},{e[k]}],
   {i,1},{j,i+1,2},{k,2}]
Do[GM=GM+y[2,e[i]]*y[2,e[j]]*y[1,e[k]]*L[{e[k]},{e[i],e[j]}],
   {i,1},{j,i+1,2},{k,2}]
GM=GM+y[1,A]*y[1,B]*y[2,A]*y[2,B]*L[{A,B},{A,B}]

Do[L[{e[i],e[j]},{e[k]}]=L[{e[i],e[j]},{e[k]},0]+
                         L[{e[i],e[j]},{e[k]},1]*(y[1,e[i]]-y[1,e[j]]),
   {i,1},{j,i+1,2},{k,2}]

Do[L[{e[k]},{e[i],e[j]}]=L[{e[k]},{e[i],e[j]},0]+
                         L[{e[k]},{e[i],e[j]},1]*(y[2,e[i]]-y[2,e[j]]),
   {i,1},{j,i+1,2},{k,2}]

Do[If[i==j,G[e[i],e[j]]=0],{i,2},{j,2}]

Do[y[s,B]=1-y[s,A],{s,2}]

GM=Expand[GM]

dgy[1,A]=D[GM,y[1,A]]    = ∂GM/∂y[1,A]
dgy[2,A]=D[GM,y[2,A]]    = ∂GM/∂y[2,A]

dg=dgy[1,A]*dy[1,A]+dgy[2,A]*dy[2,A]
dg=Expand[dg]

dy[2,A]=-(a/b)*dy[1,A]      à composition constante

a=3
b=1        pour la phase L1_2

y[2,A]=y[1,A]      pour le désordre

dg=Expand[dg]
```

Décomposition de dg: $\mathrm{dg} = \mathrm{AA\ dgy[1,A]} = \sum_{i=0}^{3} \mathrm{A[i+1]\ y[1,A]^i\ \ dgy[1,A]}$

```
AA=Coefficient[dg,dy[1,A]]
AR=AA
Array[A,{4}]
A[1]=AA/.{y[1,A]->0}
AR=AR-A[1]
Do[{A[i+1]=Coefficient[AA,y[1,A]^i],AR=AR-A[i+1]*y[1,A]^i},{i,3}]
AR=Expand[AR]

Simplify[Solve[{A[1]==0,A[2]==0,A[3]==0,A[4]==0},
        {L[{A,B},{A},0],L[{A,B},{A},1],
         L[{A,B},{B},0],L[{A,B},{B},1],
         L[{A},{A,B},0],L[{A},{A,B},1],
         L[{B},{A,B},0],L[{B},{A,B},1],
         L[{A,B},{A,B}]}
         ]]>>l12.resint1

Simplify[Solve[{A[1]==0,A[2]==0,A[3]==0,A[4]==0},
        {L[{A,B},{A},0],L[{A,B},{B},0],
         L[{A},{A,B},0],L[{A},{A,B},1]}
         ]]>>l12.resint2
```

Evidemment, seuls quatre paramètres peuvent être exprimés en fonction des autres. Nous imposons donc ensuite l'expression de certains paramètres afin d'obtenir notre résultat sous la même forme que [88Ans].

```
G[A,B]=u1
G[B,A]=u2
L[{B},{A,B},0]=u1/2+u3
L[{A},{A, B},1]=u4
L[{B},{A,B},1]=u5
Do[A[i]=Expand[A[i]],{i,4}]
Array[A,{4}]

Simplify[Solve[{A[1]==0,A[2]==0,A[3]==0,A[4]==0},
        {L[{A,B},{A},0],L[{A,B},{B},0],L[{A},{A,B},0],
         L[{A,B},{A},1],L[{A,B},{B},1],L[{A,B},{A,B}]}]]

L[{A,B},{A},1]=3*u4
L[{A,B},{B},1]=3*u5
Do[A[i]=Expand[A[i]],{i,4}]
Array[A,{4}]
Simplify[Solve[{A[1]==0,A[2]==0,A[3]==0,A[4]==0},
        {L[{A,B},{A},0],L[{A,B},{B},0],
         L[{A},{A,B},0],L[{A,B},{A,B}]}]] >>l12.res
```

Fichiers de sortie

Le fichier de résultats intermédiaires l12.resint2 est le suivant:

```
{{L[{A,B},{A},0] -> (3*G[A,B])/2+G[B,A]/2-(3*L[{A,B},{A,B}])/8+
     3*L[{B},{A,B},0]-6*L[{B},{A,B},1]+L[{A,B},{A},1]/2+
     (3*L[{A,B},{B},1])/2,
  L[{A,B},{B},0] -> -G[A,B]+3*G[B,A]+3*L[{B},{A,B},0]-
     3*L[{B},{A,B},1]+L[{A,B},{B},1],
  L[{A},{A,B},0] -> -G[A,B]/2+G[B,A]/2-(3*L[{A,B},{A,B}])/8+
     L[{B},{A,B},0]-3*L[{B},{A,B},1]+L[{A,B},{A},1]/2
     +L[{A,B},{B},1]/2,
  L[{A},{A,B},1] -> L[{A,B},{A,B}]/4+L[{B},{A,B},1]}}
```

Le fichier final l12.res donne les mêmes relations que [88Ans]:

```
{{L[{A,B},{A},0] -> 3*u1+u2/2+3*u3,
  L[{A,B},{B},0] -> (u1+6*u2+6*u3)/2,
  L[{A},{A,B},0] -> u2/2+u3,
  L[{A,B},{A,B}] -> 4*(u4-u5)}}
```

A.1.2 Cas d'un système ternaire

Nous reprenons ici le travail effectué par Cerba [89Cer] avec reduce. Ce travail s'est révélé nécessaire car les expressions auxquelles il avait abouti ne garantissait pas un extremum pour le désordre lors de l'attribution de valeurs quelconques aux paramètres restés libres. Notre démarche diffèrera essentiellement de la sienne par l'introduction des contraintes provenant de chacun des systèmes binaires. Nous n'utiliserons pas comme lui de résolution partielle, vraisemblable source de ses erreurs.

Les notations utilisées et la démarche suivie dans ce cas sont très proches de celles adoptées dans le cas du binaire; les commentaires sont donc un peu moins nombreux.

Fichier d'entrée

```
e[1]=A;
e[2]=B;
e[3]=C;

GM=0
Do[GM=GM+y[1,e[i]]*y[2,e[j]]*G[e[i],e[j]],{i,3},{j,3}]
Do[GM=GM+y[1,e[i]]*y[1,e[j]]*y[2,e[k]]*L[{e[i],e[j]},{e[k]}],
   {i,2},{j,i+1,3},{k,3}]
Do[GM=GM+y[2,e[i]]*y[2,e[j]]*y[1,e[k]]*L[{e[k]},{e[i],e[j]}],
   {i,2},{j,i+1,3},{k,3}]
Do[GM=GM+y[1,e[i]]*y[1,e[j]]*y[2,e[k]]*y[2,e[l]]*L[{e[i],e[j]},{e[k],e[l]}],
   {i,2},{j,i+1,3},{k,2},{l,k+1,3}]
```

```
Do[L[{e[i],e[j]},{e[k]}]=L[{e[i],e[j]},{e[k]},0]+
                         L[{e[i],e[j]},{e[k]},1]*(y[1,e[i]]-y[1,e[j]]),
   {i,2},{j,i+1,3},{k,3}]

Do[L[{e[k]},{e[i],e[j]}]=L[{e[k]},{e[i],e[j]},0]+
                         L[{e[k]},{e[i],e[j]},1]*(y[2,e[i]]-y[2,e[j]]),
   {i,2},{j,i+1,3},{k,3}]

Do[If[i==j,G[e[i],e[j]]=0],{i,3},{j,3}]
```

Contraintes pour assurer un extremum pour le désordre dans les trois systèmes binaires

```
Do[{
L[{e[i],e[j]},{e[i]},0] = (3*G[e[i],e[j]])/2+G[e[j],e[i]]/2-
   (3*L[{e[i],e[j]},{e[i],e[j]}])/8+3*L[{e[j]},{e[i],e[j]},0]-
   6*L[{e[j]},{e[i],e[j]},1]+L[{e[i],e[j]},{e[i]},1]/2+
   (3*L[{e[i],e[j]},{e[j]},1])/2,
L[{e[i],e[j]},{e[j]},0] = -G[e[i],e[j]]+3*G[e[j],e[i]]+
    3*L[{e[j]},{e[i],e[j]},0]-3*L[{e[j]},{e[i],e[j]},1]+
    L[{e[i],e[j]},{e[j]},1],
L[{e[i]},{e[i],e[j]},0] = -G[e[i],e[j]]/2+G[e[j],e[i]]/2-
   (3*L[{e[i],e[j]},{e[i],e[j]}])/8+L[{e[j]},{e[i],e[j]},0]-
   3*L[{e[j]},{e[i],e[j]},1]+L[{e[i],e[j]},{e[i]},1]/2
   +L[{e[i],e[j]},{e[j]},1]/2,
L[{e[i]},{e[i],e[j]},1] = L[{e[i],e[j]},{e[i],e[j]}]/4+
   L[{e[j]},{e[i],e[j]},1]
},{i,2},{j,i+1,3}]

Do[y[s,C]=1-y[s,B]-y[s,A],{s,2}]
GM=Expand[GM]

dgy[1,A]=D[GM,y[1,A]]
dgy[1,B]=D[GM,y[1,B]]
dgy[2,A]=D[GM,y[2,A]]
dgy[2,B]=D[GM,y[2,B]]
dg=dgy[1,A]*dy[1,A]+dgy[1,B]*dy[1,B]+
   dgy[2,A]*dy[2,A]+dgy[2,B]*dy[2,B]

dy[2,A]=-3*dy[1,A]
dy[2,B]=-3*dy[1,B]

y[2,A]=y[1,A]
y[2,B]=y[1,B]
dg=Expand[dg]
```

Décomposition de dg

$\mathrm{dg} = \mathrm{AA}\ \mathrm{dua} + \mathrm{BB}\ \mathrm{dub}$

$\mathrm{AA} = \mathrm{AUA}[1] + \mathrm{AUA}[2]\ \mathrm{ua} + \mathrm{AUA}[3]\ \mathrm{ua}^2 + \mathrm{AUA}[4]\ \mathrm{ua}^3$

$\mathrm{AUA[i]} = \mathrm{AUAUB}[\mathrm{i},1] + \mathrm{AUAUB}[\mathrm{i},2]\ \mathrm{ub} + \mathrm{AUAUB}[\mathrm{i},3]\ \mathrm{ub}^2 + \mathrm{AUAUB}[\mathrm{i},4]\ \mathrm{ub}^3$

$\mathrm{BB} = \mathrm{BUA}[1] + \mathrm{BUA}[2]\ \mathrm{ua} + \mathrm{BUA}[3]\ \mathrm{ua}^2 + \mathrm{BUA}[4]\ \mathrm{ua}^3$
$\mathrm{BUA}[\mathrm{i}] = \mathrm{BUAUB}[\mathrm{i},1] + \mathrm{BUAUB}[\mathrm{i},2]\ \mathrm{ub} + \mathrm{BUAUB}[\mathrm{i},3]\ \mathrm{ub}^2 + \mathrm{BUAUB}[\mathrm{i},4]\ \mathrm{ub}^3$

```
AA=Coefficient[dg,dua]
Array[AUA,{4}]
AUA[1]=AA/.{ua->0}
Do[{AUA[i+1]=Coefficient[AA,ua^i]},{i,3}]
Array[AUAUB,{4,4}]
Do[AUAUB[i,1]=AUA[i]/.{ub->0},{i,4}]
Do[{AUAUB[i,j+1]=Coefficient[AUA[i],ub^j]},{i,4},{j,3}]
AR=AA
Do[{AR=AR-AUAUB[i,j]*ua^(i-1)*ub^(j-1)},{i,4},{j,4}]
AR=Expand[AR]
BB=Coefficient[dg,dub]
Array[BUA,{4}]
BUA[1]=BB/.{ua->0}
Do[{BUA[i+1]=Coefficient[BB,ua^i]},{i,3}]
Array[BUAUB,{4,4}]
Do[BUAUB[i,1]=BUA[i]/.{ub->0},{i,4}]
Do[{BUAUB[i,j+1]=Coefficient[BUA[i],ub^j]},{i,4},{j,3}]
BR=BB
Do[{BR=BR-BUAUB[i,j]*ua^(i-1)*ub^(j-1)},{i,4},{j,4}]
BR=Expand[BR]

n=0
Do[If[AUAUB[i,j]=!=0,n=n+1],{i,4},{j,4}]
Do[If[BUAUB[i,j]=!=0,n=n+1],{i,4},{j,4}]
Array[AB,{n}]
n=0
Do[If[AUAUB[i,j]=!=0,{AB[n+1]=AUAUB[i,j],n=n+1}],
   {i,4},{j,4}]
Do[If[BUAUB[i,j]=!=0,{AB[n+1]=BUAUB[i,j],n=n+1}],
   {i,4},{j,4}]
Do[AB[i]=Expand[AB[i]],{i,n}]

Simplify[Solve[{AB[1]==0,AB[2]==0,AB[3]==0,AB[4]==0,AB[5]==0,AB[6]==0,
                AB[7]==0,AB[8]==0,AB[9]==0,AB[10]==0,AB[11]==0,AB[12]==0},
                {L[{A},{B,C},0],L[{B},{A,C},0],L[{C},{A,B},0],
                 L[{B,C},{A},0],L[{A,C},{B},0],L[{A,B},{C},0],
                 L[{A},{B,C},1],L[{B},{A,C},1],L[{C},{A,B},1],
                 L[{B,C},{A},1],L[{A,C},{B},1],L[{A,B},{C},1],
                 L[{A,B},{A,C}],L[{A,B},{B,C}],L[{A,C},{A,B}],
                 L[{A,C},{B,C}],L[{B,C},{A,B}],L[{B,C},{A,C}]
                 }]]>>l12ter.resint
```

Résolution générale: seuls 8 paramètres peuvent être exprimés en fonction des autres; il reste donc 10 paramètres ternaires libres. Les résolutions suivantes se placent dans le cas particulier où on ne considère pas les interactions simultanées sur deux sous-réseaux.

```
Do[L[{e[i],e[j]},{e[k],e[l]}]=0,{i,2},{j,i+1,3},{k,2},{l,k+1,3}]

Simplify[Solve[{AB[1]==0,AB[2]==0,AB[3]==0,AB[4]==0,AB[5]==0,AB[6]==0,
                AB[7]==0,AB[8]==0,AB[9]==0,AB[10]==0,AB[11]==0,AB[12]==0},
                {L[{A},{B,C},0],L[{B},{A,C},0],L[{C},{A,B},0],
                 L[{B,C},{A},0],L[{A,C},{B},0],L[{A,B},{C},0],
                 L[{A},{B,C},1],L[{B},{A,C},1],L[{C},{A,B},1],
                 L[{B,C},{A},1],L[{A,C},{B},1],L[{A,B},{C},1]
                 }]]>>l12ter.res1

Do[{G[e[i],e[j]] = u1[e[i],e[j]],
    G[e[j],e[i]] = u2[e[i],e[j]],
    L[{e[j]},{e[i],e[j]},0] = u1[e[i],e[j]]/2+u3[e[i],e[j]],
    L[{e[i]},{e[i], e[j]},1] = u4[e[i],e[j]],
    L[{e[j]},{e[i],e[j]},1] = u5[e[i],e[j]],
    L[{e[i],e[j]},{e[i]},1] = 3*u4[e[i],e[j]],
    L[{e[i],e[j]},{e[j]},1] = 3*u5[e[i],e[j]],
    L[{e[i],e[j]},{e[i]},0] = 3*u1[e[i],e[j]]+u2[e[i],e[j]]/2+
                              3*u3[e[i],e[j]],
    L[{e[i],e[j]},{e[j]},0] = (u1[e[i],e[j]]+6*u2[e[i],e[j]]+
                              6*u3[e[i],e[j]])/2,
    L[{e[i]},{e[i],e[j]},0] = u2[e[i],e[j]]/2+u3[e[i],e[j]],
    L[{e[i],e[j]},{e[i],e[j]}] = 4*(u4[e[i],e[j]]-u5[e[i],e[j]]),
    u5[e[i],e[j]]=u4[e[i],e[j]]},
{i,2},{j,i+1,3}]

Do[AB[i]=Expand[AB[i]],{i,n}]
Simplify[Solve[{AB[1]==0,AB[2]==0,AB[3]==0,AB[4]==0,AB[5]==0,AB[6]==0,
                AB[7]==0,AB[8]==0,AB[9]==0,AB[10]==0,AB[11]==0,AB[12]==0},
                {L[{A},{B,C},0],L[{B},{A,C},0],L[{C},{A,B},0],
                 L[{B,C},{A},0],L[{A,C},{B},0],L[{A,B},{C},0],
                 L[{A},{B,C},1],L[{B},{A,C},1],L[{C},{A,B},1],
                 L[{B,C},{A},1],L[{A,C},{B},1],L[{A,B},{C},1]
                 }]]>>l12ter.res2

Do[u2[e[i],e[j]]=u1[e[i],e[j]],{i,2},{j,i+1,3}]
L[{A,C},{B},1] = 3*u4[A,C]
L[{A,B},{C},0] = 3*u1[A,B] + u2[A,B]/2 + 3*u3[A,B]
L[{A,C},{B},0] = 3*u1[A,C] + u2[A,C]/2 + 3*u3[A,C]
L[{B,C},{A},0] = 3*u1[B,C] + u2[B,C]/2 + 3*u3[B,C]
Do[AB[i]=Expand[AB[i]],{i,n}]
Simplify[Solve[{AB[1]==0,AB[2]==0,AB[3]==0,AB[4]==0,AB[5]==0,AB[6]==0,
                AB[7]==0,AB[8]==0,AB[9]==0,AB[10]==0,AB[11]==0,AB[12]==0},
                {L[{A},{B,C},0],L[{B},{A,C},0],L[{C},{A,B},0],
                 L[{A},{B,C},1],L[{B},{A,C},1],L[{C},{A,B},1],
                 L[{B,C},{A},1],L[{A,B},{C},1]
                 }]]>>l12ter.res3
```

Fichiers de sortie

Le fichier de résultats dans le cas le plus général l12ter.resint est le suivant:

```
{{L[{A},{B,C},0] ->
      (-32*G[A,B] - 32*G[A,C] + 96*G[B,A] - 32*G[B,C] + 96*G[C,A] -
       64*G[C,B] - 3*L[{A,B},{A,B}] - 3*L[{A,C},{A,C}] -
       56*L[{A,C},{B,C}] + 24*L[{B,C},{A,C}] - 3*L[{B,C},{B,C}] +
       92*L[{A},{B,C},1] + 96*L[{B},{A,B},0] - 144*L[{B},{A,B},1] +
       12*L[{B},{A,C},1] + 96*L[{C},{A,C},0] - 156*L[{C},{A,C},1] -
       64*L[{C},{B,C},0] + 4*L[{C},{B,C},1] + 12*L[{A,B},{A},1] +
       36*L[{A,B},{B},1] - 32*L[{A,B},{C},0] + 12*L[{A,C},{A},1] -
       32*L[{A,C},{B},0] + 20*L[{A,C},{B},1] + 16*L[{A,C},{C},1] +
       48*L[{B,C},{A},0] - 60*L[{B,C},{A},1] + 12*L[{B,C},{B},1] +
       16*L[{B,C},{C},1])/80,
   L[{B},{A,C},0] ->
      (48*G[A,B] - 32*G[A,C] + 16*G[B,A] - 32*G[B,C] - 64*G[C,A] +
       96*G[C,B] - 3*L[{A,B},{A,B}] - 3*L[{A,C},{A,C}] +
       24*L[{A,C},{B,C}] - 56*L[{B,C},{A,C}] - 3*L[{B,C},{B,C}] +
       12*L[{A},{B,C},1] + 96*L[{B},{A,B},0] - 144*L[{B},{A,B},1] +
       92*L[{B},{A,C},1] - 64*L[{C},{A,C},0] + 4*L[{C},{A,C},1] +
       96*L[{C},{B,C},0] - 156*L[{C},{B,C},1] + 12*L[{A,B},{A},1] +
       36*L[{A,B},{B},1] - 32*L[{A,B},{C},0] + 12*L[{A,C},{A},1] +
       48*L[{A,C},{B},0] - 60*L[{A,C},{B},1] + 16*L[{A,C},{C},1] -
       32*L[{B,C},{A},0] + 20*L[{B,C},{A},1] + 12*L[{B,C},{B},1] +
       16*L[{B,C},{C},1])/80,
   L[{C},{A,B},0] ->
      (-16*G[A,B] + 24*G[A,C] - 32*G[B,A] + 24*G[B,C] + 8*G[C,A] +
       8*G[C,B] + L[{A,B},{A,B}] + L[{A,C},{A,C}] -
       8*L[{A,C},{B,C}] - 8*L[{B,C},{A,C}] + L[{B,C},{B,C}] -
       4*L[{A},{B,C},1] - 32*L[{B},{A,B},0] + 48*L[{B},{A,B},1] -
       4*L[{B},{A,C},1] + 48*L[{C},{A,C},0] - 68*L[{C},{A,C},1] +
       48*L[{C},{B,C},0] - 68*L[{C},{B,C},1] - 4*L[{A,B},{A},1] -
       12*L[{A,B},{B},1] + 24*L[{A,B},{C},0] - 4*L[{A,C},{A},1] -
       16*L[{A,C},{B},0] + 20*L[{A,C},{B},1] + 8*L[{A,C},{C},1] -
       16*L[{B,C},{A},0] + 20*L[{B,C},{A},1] - 4*L[{B,C},{B},1] +
       8*L[{B,C},{C},1])/40,

   L[{A,B},{A,C}] ->
      (3*L[{A,B},{A,B}] + 11*L[{A,C},{A,C}] + 24*L[{A,C},{B,C}] +
       8*L[{B,C},{A,C}] + 3*L[{B,C},{B,C}] - 60*L[{A},{B,C},1] -
       76*L[{B},{A,C},1] + 76*L[{C},{A,C},1] + 60*L[{C},{B,C},1] +
       20*L[{A,B},{A},1] + 12*L[{A,B},{B},1] - 32*L[{A,B},{C},1] -
       12*L[{A,C},{A},1] + 12*L[{A,C},{B},1] + 28*L[{B,C},{A},1] -
       12*L[{B,C},{B},1] - 16*L[{B,C},{C},1])/32,
   L[{A,B},{B,C}] ->
      (3*L[{A,B},{A,B}] + 3*L[{A,C},{A,C}] + 8*L[{A,C},{B,C}] +
       24*L[{B,C},{A,C}] + 11*L[{B,C},{B,C}] - 76*L[{A},{B,C},1] -
       60*L[{B},{A,C},1] + 60*L[{C},{A,C},1] + 76*L[{C},{B,C},1] -
```

```
      12*L[{A,B},{A},1] - 20*L[{A,B},{B},1] + 32*L[{A,B},{C},1] -
      12*L[{A,C},{A},1] + 28*L[{A,C},{B},1] - 16*L[{A,C},{C},1] +
      12*L[{B,C},{A},1] - 12*L[{B,C},{B},1])/32,
   L[{A,C},{A,B}] ->
      (5*L[{A,B},{A,B}] - 3*L[{A,C},{A,C}] + 72*L[{A,C},{B,C}] -
      40*L[{B,C},{A,C}] + 5*L[{B,C},{B,C}] - 100*L[{A},{B,C},1] +
      44*L[{B},{A,C},1] - 44*L[{C},{A,C},1] +
      100*L[{C},{B,C},1] + 12*L[{A,B},{A},1] +
      20*L[{A,B},{B},1] - 32*L[{A,B},{C},1] + 44*L[{A,C},{A},1] -
      108*L[{A,C},{B},1] + 64*L[{A,C},{C},1] +
      68*L[{B,C},{A},1] - 20*L[{B,C},{B},1] - 48*L[{B,C},{C},1])/32,
   L[{B,C},{A,B}] ->
      (5*L[{A,B},{A,B}] + 5*L[{A,C},{A,C}] - 40*L[{A,C},{B,C}] +
      72*L[{B,C},{A,C}] - 3*L[{B,C},{B,C}] + 44*L[{A},{B,C},1] -
      100*L[{B},{A,C},1] + 100*L[{C},{A,C},1] -
      44*L[{C},{B,C},1] - 20*L[{A,B},{A},1] - 12*L[{A,B},{B},1] +
      32*L[{A,B},{C},1] - 20*L[{A,C},{A},1] + 68*L[{A,C},{B},1] -
      48*L[{A,C},{C},1] - 108*L[{B,C},{A},1] +
      44*L[{B,C},{B},1] + 64*L[{B,C},{C},1])/32,
   L[{C},{A,B},1] ->
     L[{A,B},{A,B}]/8 + L[{A,C},{A,C}]/8 - L[{A,C},{B,C}] +
     L[{B,C},{A,C}] - L[{B,C},{B,C}]/8 + (3*L[{A},{B,C},1])/2 +
     L[{B},{A,B},1] - (3*L[{B},{A,C},1])/2 + (3*L[{C},{A,C},1])/2 -
     (3*L[{C},{B,C},1])/2 - L[{A,B},{A},1]/2 - L[{A,B},{B},1]/2 +
     L[{A,B},{C},1] - L[{A,C},{A},1]/2 + (3*L[{A,C},{B},1])/2 -
     L[{A,C},{C},1] - (3*L[{B,C},{A},1])/2 + L[{B,C},{B},1]/2 +
     L[{B,C},{C},1]}}
```

Le fichier l12ter.res1 obtenu en supprimant les interactions simultanées sur deux sous-réseaux est le suivant:

```
{{L[{A},{B,C},0] ->
      (-2*G[A,B] - 2*G[A,C] + 6*G[B,A] - 2*G[B,C] + 6*G[C,A] -
       4*G[C,B] + 6*L[{B},{A,B},0] - 9*L[{B},{A,B},1] +
       6*L[{C},{A,C},0] - 9*L[{C},{A,C},1] - 4*L[{C},{B,C},0] +
       6*L[{C},{B,C},1] + L[{A,B},{A},1] + 2*L[{A,B},{B},1] -
       2*L[{A,B},{C},0] + L[{A,C},{A},1] - 2*L[{A,C},{B},0] +
       2*L[{A,C},{C},1] + 3*L[{B,C},{A},0] - L[{B,C},{B},1] -
       L[{B,C},{C},1])/5,
   L[{B},{A,C},0] ->
      (3*G[A,B] - 2*G[A,C] + G[B,A] - 2*G[B,C] - 4*G[C,A] + 6*G[C,B] +
       6*L[{B},{A,B},0] - 9*L[{B},{A,B},1] - 4*L[{C},{A,C},0] +
       6*L[{C},{A,C},1] + 6*L[{C},{B,C},0] - 9*L[{C},{B,C},1] +
       L[{A,B},{A},1] + 2*L[{A,B},{B},1] - 2*L[{A,B},{C},0] -
       L[{A,C},{A},1] + 3*L[{A,C},{B},0] - L[{A,C},{C},1] -
       2*L[{B,C},{A},0] + L[{B,C},{B},1] + 2*L[{B,C},{C},1])/5,
   L[{C},{A,B},0] ->
      (-2*G[A,B] + 3*G[A,C] - 4*G[B,A] + 3*G[B,C] + G[C,A] + G[C,B] -
```

```
      4*L[{B},{A,B},0] + 6*L[{B},{A,B},1] + 6*L[{C},{A,C},0] -
      9*L[{C},{A,C},1] + 6*L[{C},{B,C},0] - 9*L[{C},{B,C},1] -
      L[{A,B},{A},1] - L[{A,B},{B},1] + 3*L[{A,B},{C},0] +
      L[{A,C},{A},1] - 2*L[{A,C},{B},0] + 2*L[{A,C},{C},1] -
      2*L[{B,C},{A},0] + L[{B,C},{B},1] + 2*L[{B,C},{C},1])/5,
  L[{C},{A,B},1] -> (10*L[{B},{A,B},1] - L[{A,B},{A},1] +
      L[{A,B},{B},1] + 5*L[{A,C},{A},1] - 10*L[{A,C},{B},1] +
      5*L[{A,C},{C},1] + L[{B,C},{B},1] - L[{B,C},{C},1])/10,
  L[{A,B},{C},1] -> (2*L[{A,B},{A},1] + 3*L[{A,B},{B},1] +
      2*L[{A,C},{A},1] - 5*L[{A,C},{B},1] + 3*L[{A,C},{C},1] +
      L[{B,C},{B},1] - L[{B,C},{C},1])/5,
  L[{A},{B,C},1] -> (10*L[{C},{B,C},1] - L[{A,B},{A},1] +
      L[{A,B},{B},1] + 5*L[{A,C},{A},1] - 10*L[{A,C},{B},1] +
       5*L[{A,C},{C},1] + L[{B,C},{B},1] - L[{B,C},{C},1])/10,
  L[{B},{A,C},1] ->
     (10*L[{C},{A,C},1] + L[{A,B},{A},1] - L[{A,B},{B},1] -
      5*L[{A,C},{A},1] + 10*L[{A,C},{B},1] - 5*L[{A,C},{C},1] -
      L[{B,C},{B},1] + L[{B,C},{C},1])/10,
  L[{B,C},{A},1] -> (-L[{A,B},{A},1] + L[{A,B},{B},1] +
      3*L[{A,C},{A},1] - 5*L[{A,C},{B},1] + 2*L[{A,C},{C},1] +
      3*L[{B,C},{B},1] + 2*L[{B,C},{C},1])/5}}
```

Il ne reste alors plus que quatre paramètres ternaires indépendants. Ceci apparait encore plus nettement dans le fichier l12ter.res2 après l'introduction des contraintes finales obtenues dans le cas du système binaire

```
{{L[{A},{B,C},0] ->
      (-2*L[{A,B},{C},0] - 2*L[{A,C},{B},0] + 3*L[{B,C},{A},0] +
       u1[A,B] + u1[A,C] - 4*u1[B,C] + 6*u2[A,B] + 6*u2[A,C] -
       4*u2[B,C] + 6*u3[A,B] + 6*u3[A,C] - 4*u3[B,C])/5,
  L[{B},{A,C},0] ->
      (-2*L[{A,B},{C},0] + 3*L[{A,C},{B},0] - 2*L[{B,C},{A},0] +
       6*u1[A,B] - 4*u1[A,C] + u1[B,C] + u2[A,B] - 4*u2[A,C] +
       6*u2[B,C] + 6*u3[A,B] - 4*u3[A,C] + 6*u3[B,C])/5,
  L[{C},{A,B},0] ->
      (3*L[{A,B},{C},0] - 2*L[{A,C},{B},0] - 2*L[{B,C},{A},0] -
       4*u1[A,B] + 6*u1[A,C] + 6*u1[B,C] - 4*u2[A,B] + u2[A,C] +
       u2[B,C] - 4*u3[A,B] + 6*u3[A,C] + 6*u3[B,C])/5,
  L[{C},{A,B},1] -> -L[{A,C},{B},1] + u4[A,B] + 3*u4[A,C],
  L[{A,B},{C},1] -> -L[{A,C},{B},1] + 3*u4[A,B] + 3*u4[A,C],
  L[{A},{B,C},1] -> -L[{A,C},{B},1] + 3*u4[A,C] + u4[B,C],
  L[{B},{A,C},1] -> L[{A,C},{B},1] - 2*u4[A,C],
  L[{B,C},{A},1] -> -L[{A,C},{B},1] + 3*u4[A,C] + 3*u4[B,C]}}
```

*En prenant en plus l'hypothèse que les paramètres d'interaction du premier ordre sont indépendants de l'occupation de l'autre sous-réseau dans les systèmes binaires (*u1[I,J]=u2[I,J]*) et en exprimant les paramètres ternaires libres comme il suit:*

```
L[{A,C},{B},1] = 3*u4[A,C]
```

```
L[{A,B},{C},0] = 3*u1[A,B] + u2ab[A,B]/2 + 3*u3ab[A,B]
L[{A,C},{B},0] = 3*u1[A,C] + u2[A,C]/2 + 3*u3[A,C]
L[{B,C},{A},0] = 3*u1[B,C] + u2[B,C]/2 + 3*u3[B,C]
```

on obtient dans le fichier l12ter.res3 tous les paramètres d'interaction indépendants de l'occupation sur l'autre sous-réseau.

```
{{L[{A},{B,C},0] -> u1[B,C]/2 + u3[B,C],
  L[{B},{A,C},0] -> u1[A,C]/2 + u3[A,C],
  L[{C},{A,B},0] -> u1[A,B]/2 + u3[A,B],
  L[{C},{A,B},1] -> u4[A,B],
  L[{A,B},{C},1] -> 3*u4[A,B],
  L[{A},{B,C},1] -> u4[B,C],
  L[{B},{A,C},1] -> u4[A,C],
  L[{B,C},{A},1] -> 3*u4[B,C]}}
```

En injectant les résultats obtenus dans le fichier ter.resint dans l'expression de G on obtient bien dg nul alors que les relations rapportées par Cerba, dans les conditions dans lesquelles il a mené sa résolution c'est-à-dire

```
L[{A,C},{A},1]=0
L[{A,C},{C},1]=0
L[{A},{A,C},1]=0
L[{C},{A,C},1]=0
L[{A,B},{A,B}]=0
L[{A,C},{A,C}]=0
L[{B,C},{B,C}]=0
L[{A,B},{A,C}]=0
L[{A,B},{B,C}]=0
L[{A,C},{A,B}]=0
L[{A,C},{B,C}]=0
L[{B,C},{A,B}]=0
L[{B,C},{A,C}]=0
```

conduisent à:

```
dg = -16*dy[1,A]*L[{C},{B,C},1]*y[1,B] +
   (52*dy[1,A]*L[{C},{B,C},1]*y[1,A]*y[1,B])/3 +
   (28*dy[1,B]*L[{C},{B,C}]*y[1,A]*y[1,B])/3 -
   (4*dy[1,A]*L[{C},{B,C}]*y[1,A]^2*y[1,B])/3 -
   (28*dy[1,B]*L[{C},{B,C}]*y[1,A]^2*y[1,B])/3 +
   (52*dy[1,A]*L[{C},{B,C}]*y[1,B]^2)/3 +
   (28*dy[1,A]*L[{C},{B,C}]*y[1,A]*y[1,B]^2)/3 +
   (8*dy[1,B]*L[{C},{B,C}]*y[1,A]*y[1,B]^2)/3 -
   (4*dy[1,A]*L[{C},{B,C}]*y[1,B]^3)/3
```

A.2 Contraintes imposées au modèle à deux sous-réseaux par le modèle à quatre sous-réseaux

A.2.1 Cas d'un système binaire

Les notations utilisées ci-dessous sont les suivantes:

pour le modèle à quatre sous-réseaux:

`GM4` $= {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{ex}G^{\varphi}$,

`y4[s,i]` fraction du sous-réseau s ocupée par l'élément i,

`g[i,j,k,l]` enthalpie libre du composé stœchiométrique i:j:k:l,

`L[{i,j},{X},{X},{X}]` paramètre d'interaction de i et j sur un sous-réseau quelque soit l'occupation des autres sous-réseaux,

`G4[i,n,j,m]` enthalpie libre molaire du composé $i_n j_m$,

pour le modèle à deux sous-réseaux:

`GM2` $= {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{ex}G^{\varphi}$,

`y2[s,i]` fraction du sous-réseau s ocupée par l'élément i,

`G[i,j]` enthalpie libre du composé stœchiométrique i:j,

`L[{i,j},{k},n]` paramètre d'ordre n représentant l'interaction de i et j sur le premier sous-réseau quand l'autre est occupé par k,

`L[{i,j},{k,l}]` paramètre d'interaction simultanée de i et j sur le premier sous-réseau et de k et l sur le deuxième,

`G2[i,n,j,m]` enthalpie libre du composé stœchiométrique $i_n j_m$.

Fichier d'entrée

```
e[1]=A;
e[2]=B;

GM4=0
Do[GM4=GM4+y4[1,e[i]]*y4[2,e[j]]*y4[3,e[k]]*y4[4,e[l]]*g[e[i],e[j],e[k],e[l]],
   {i,2},{j,2},{k,2},{l,2}]
Do[GM4=GM4+y4[s,e[i]]*y4[s,e[j]]*L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}],
   {s,4},{i,1},{j,i+1,2}]

Do[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=U[e[i],e[j]]+U[e[i],e[k]]+U[e[i],e[l]]+
      U[e[j],e[k]]+U[e[j],e[l]]+U[e[k],e[l]],{i,2},{j,2},{k,2},{l,2}]
Do[If[j<=i,U[e[i],e[j]]=U[e[j],e[i]]],{i,2},{j,2}]
Do[If[i==j,U[e[i],e[j]]=0],{i,2},{j,2}]

Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==3*U[e[m],e[n]]&&i+j+k+l==3*m+n,
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],3,e[n],1]],
   {i,2},{j,2},{k,2},{l,2},{m,1},{n,m+1,2}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==3*U[e[m],e[n]]&&i+j+k+l==m+3*n,
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],1,e[n],3]],
   {i,2},{j,2},{k,2},{l,2},{m,1},{n,m+1,2}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==4*U[e[m],e[n]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],2,e[n],2]],
   {i,2},{j,2},{k,2},{l,2},{m,1},{n,m+1,2}]

GM4=Expand[GM4]
```

Lorsque l'on décrit la structure $L1_2$ avec le modèle à quatre sous-réseaux

```
Do[y4[s,e[i]]=y2[1,e[i]],{s,3},{i,2}]
Do[y4[4,e[i]]=y2[2,e[i]],{i,2}]
GM4=Expand[GM4]

GM2=0
Do[GM2=GM2+y2[1,e[i]]*y2[2,e[j]]*G[e[i],e[j]],{i,2},{j,2}]
Do[GM2=GM2+y2[1,e[i]]*y2[1,e[j]]*y2[2,e[k]]*L[{e[i],e[j]},{e[k]}],
   {i,1},{j,i+1,2},{k,2}]
Do[GM2=GM2+y2[2,e[i]]*y2[2,e[j]]*y2[1,e[k]]*L[{e[k]},{e[i],e[j]}],
   {i,1},{j,i+1,2},{k,2}]
GM2=GM2+y2[1,A]*y2[1,B]*y2[2,A]*y2[2,B]*L[{A,B},{A,B}]


Do[L[{e[i],e[j]},{e[k]}]=L[{e[i],e[j]},{e[k]},0]+
                         L[{e[i],e[j]},{e[k]},1]*(y2[1,e[i]]-y2[1,e[j]]),
   {i,1},{j,i+1,2},{k,2}]

Do[L[{e[k]},{e[i],e[j]}]=L[{e[k]},{e[i],e[j]},0]+
```

```
                          L[{e[k]},{e[i],e[j]},1]*(y2[2,e[i]]-y2[2,e[j]]),
   {i,1},{j,i+1,2},{k,2}]

Do[If[i<=j,G[e[i],e[j]]=G2[e[i],3,e[j],1]],{i,2},{j,2}]
Do[If[j<=i,G[e[i],e[j]]=G2[e[j],1,e[i],3]],{i,2},{j,2}]
Do[If[i==j,G[e[i],e[j]]=0],{i,2},{j,2}]
DG=GM4-GM2

Do[y2[s,B]=1-y2[s,A],{s,2}]

DG=Expand[DG]

DGR=DG
Array[UVA,{4}]
UVA[1]=DGR/.{y2[2,A]->0}
Do[UVA[i+1]=Coefficient[DGR,y2[2,A]^i],{i,3}]
Array[UAVA,{4,4}]
Do[UAVA[1,i]=UVA[i]/.{y2[1,A]->0},{i,4}]
Do[UAVA[i+1,j]=Coefficient[UVA[j],y2[1,A]^i],{i,3},{j,4}]
Do[DGR=DGR-UAVA[i,j]*y2[1,A]^{i-1}*y2[2,A]^{j-1},{i,4},{j,4}]
DGR=Expand[DGR]
DGR

n=0
Do[If[UAVA[i,j]=!=0,n=n+1],{i,4},{j,4}]
Array[A,{n}]
n=0
Do[If[UAVA[i,j]=!=0,{A[n+1]=UAVA[i,j],n=n+1}],{i,4},{j,4}]

Simplify[Solve[{A[1]==0,A[2]==0,A[3]==0,A[4]==0,A[5]==0,A[6]==0,
                A[7]==0,A[8]==0,A[9]==0,A[10]==0,A[11]==0,A[12]==0},
               {G2[A,3,B,1],G2[A,1,B,3],L[{A,B},{A},0],
                L[{A,B},{A},1],L[{A,B},{B},0],L[{A,B},{B},1],
                L[{A},{A,B},0],L[{A},{A,B},1],L[{B},{A,B},0],
                L[{B},{A,B},1],L[{A,B},{A,B}]}]] >> binl12.res
```

Fichier de sortie

Le fichier binl12.res résultant est le suivant:

```
{{G2[A,3,B,1] -> G4[A,3,B,1],
   G2[A,1,B,3] -> G4[A,1,B,3],
   L[{A,B},{A},0] -> (3*(-G4[A,1,B,3] + G4[A,2,B,2] + G4[A,3,B,1] +
         2*L[{A,B},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{A},{A,B},0] -> L[{A,B},{X},{X},{X}],
   L[{A,B},{A},1] -> (G4[A,1,B,3] - 3*G4[A,2,B,2] + 3*G4[A,3,B,1])/2,
   L[{A},{A,B},1] -> 0,
   L[{A,B},{B},0] -> (3*(G4[A,1,B,3] + G4[A,2,B,2] - G4[A,3,B,1] +
         2*L[{A,B},{X},{X},{X}]))/2,
```

```
   L[{B},{A,B},0] -> L[{A,B},{X},{X},{X}],
   L[{A,B},{A,B}] -> 0,
   L[{A,B},{B},1] -> (-3*G4[A,1,B,3] + 3*G4[A,2,B,2] - G4[A,3,B,1])/2,
   L[{B},{A,B},1] -> 0}}
```

Le changement de variables suivant:

```
  G4[A,2,B,2]=4*uab
  G4[A,3,B,1]=3*uab+3*alpha
  G4[A,1,B,3]=3*uab+3*beta
```

permet d'obtenir le même résultat que [94Sun]:

```
{{G2[A,3,B,1] -> 3*(alpha + uab),
  G2[A,1,B,3] -> 3*(beta + uab),
  L[{A,B},{A},0] -> (3*(3*alpha - 3*beta + 2*L4ab + 4*uab))/2,
  L[{A,B},{A},1] -> (3*(3*alpha + beta))/2,
  L[{A},{A,B},0] -> L4ab,
  L[{A},{A,B},1] -> 0,
  L[{A,B},{B},0] -> (3*(-3*alpha + 3*beta + 2*L4ab + 4*uab))/2,
  L[{B},{A,B},0] -> L4ab,
  L[{A,B},{A,B}] -> 0,
  L[{A,B},{B},1] -> (-3*(alpha + 3*beta))/2,
  L[{B},{A,B},1] -> 0}}
```

A.2.2 Cas d'un système ternaire

Le fichier ci-dessous adopte des notations similaires à celles introduites précédemment. Précisons simplement les notations suivantes:

`L[{i,j,k},{l}]` est le paramètre d'interaction entre i, j et k sur le premier sous-réseau lorsque le second est occupé par l'élément l,

`L[{l},{i,j,k}]` le paramètre d'interaction entre i,j et k sur le deuxième sous-réseau lorsque le premier est occupé par l,

`G4[i,n,j,m,k,o]` l'enthalpie libre molaire du composé $i_n j_m k_o$.

Fichier d'entrée

```
e[1]=A;
e[2]=B;
e[3]=C;

GM4=0
Do[GM4=GM4+y4[1,e[i]]*y4[2,e[j]]*y4[3,e[k]]*y4[4,e[l]]*g[e[i],e[j],e[k],e[l]],
   {i,3},{j,3},{k,3},{l,3}]
Do[GM4=GM4+y4[s,e[i]]*y4[s,e[j]]*L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}],
   {s,4},{i,2},{j,i+1,3}]

Do[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=U[e[i],e[j]]+U[e[i],e[k]]+U[e[i],e[l]]+
      U[e[j],e[k]]+U[e[j],e[l]]+U[e[k],e[l]],{i,3},{j,3},{k,3},{l,3}]
Do[If[j<=i,U[e[i],e[j]]=U[e[j],e[i]]],{i,3},{j,3}]
Do[If[i==j,U[e[i],e[j]]=0],{i,3},{j,3}]

Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==3*U[e[m],e[n]]&&i+j+k+l==3*m+n,
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],3,e[n],1]],
   {i,3},{j,3},{k,3},{l,3},{m,2},{n,m+1,3}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==3*U[e[m],e[n]]&&i+j+k+l==m+3n,
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],1,e[n],3]],
   {i,3},{j,3},{k,3},{l,3},{m,2},{n,m+1,3}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==4*U[e[m],e[n]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],2,e[n],2]],
   {i,3},{j,3},{k,3},{l,3},{m,2},{n,m+1,3}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==U[e[m],e[n]]+2*U[e[m],e[o]]+2*U[e[n],e[o]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],1,e[n],1,e[o],2]],
   {i,3},{j,3},{k,3},{l,3},{m,1},{n,m+1,2},{o,n+1,3}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==2*U[e[m],e[n]]+U[e[m],e[o]]+2*U[e[n],e[o]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],1,e[n],2,e[o],1]],
   {i,3},{j,3},{k,3},{l,3},{m,1},{n,m+1,2},{o,n+1,3}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==2*U[e[m],e[n]]+2*U[e[m],e[o]]+U[e[n],e[o]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],2,e[n],1,e[o],1]],
   {i,3},{j,3},{k,3},{l,3},{m,2},{n,m+1,2},{o,n+1,3}]

Do[y4[s,e[i]]=y2[1,e[i]],{s,3},{i,3}]
Do[y4[4,e[i]]=y2[2,e[i]],{i,3}]

GM4=Expand[GM4]

GM2=0
Do[GM2=GM2+y2[1,e[i]]*y2[2,e[j]]*G[e[i],e[j]],{i,3},{j,3}]
Do[GM2=GM2+y2[1,e[i]]*y2[1,e[j]]*y2[2,e[k]]*L[{e[i],e[j]},{e[k]}],
   {i,2},{j,i+1,3},{k,3}]
Do[GM2=GM2+y2[2,e[i]]*y2[2,e[j]]*y2[1,e[k]]*L[{e[k]},{e[i],e[j]}],
   {i,2},{j,i+1,3},{k,3}]
Do[GM2=GM2+
```

```
      y2[1,e[i]]*y2[1,e[j]]*y2[1,e[k]]*y2[2,e[l]]*L[{e[i],e[j],e[k]},{e[l]}],
   {i,1},{j,i+1,2},{k,j+1,3},{l,3}]
Do[GM2=GM2+
      y2[2,e[i]]*y2[2,e[j]]*y2[2,e[k]]*y2[1,e[l]]*L[{e[l]},{e[i],e[j],e[k]}],
   {i,1},{j,i+1,2},{k,j+1,3},{l,3}]

Do[L[{e[i],e[j]},{e[k]}]=L[{e[i],e[j]},{e[k]},0]+
                         L[{e[i],e[j]},{e[k]},1]*(y2[1,e[i]]-y2[1,e[j]]),
   {i,2},{j,i+1,3},{k,3}]
Do[L[{e[k]},{e[i],e[j]}]=L[{e[k]},{e[i],e[j]},0]+
                         L[{e[k]},{e[i],e[j]},1]*(y2[2,e[i]]-y2[2,e[j]]),
   {i,2},{j,i+1,3},{k,3}]

Do[If[i<=j,G[e[i],e[j]]=G2[e[i],3,e[j],1]],{i,3},{j,3}]
Do[If[j<=i,G[e[i],e[j]]=G2[e[j],1,e[i],3]],{i,3},{j,3}]
Do[If[i==j,G[e[i],e[j]]=0],{i,3},{j,3}]

Do[{G2[e[i],3,e[j],1] = G4[e[i],3,e[j],1],
   G2[e[i],1,e[j],3] = G4[e[i],1,e[j],3],
   L[{e[i],e[j]},{e[i]},0] = (3*(-G4[e[i],1,e[j],3] + G4[e[i],2,e[j],2] +
         G4[e[i],3,e[j],1] + 2*L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{e[i]},{e[i],e[j]},0] = L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}],
   L[{e[i],e[j]},{e[i]},1] = (G4[e[i],1,e[j],3] - 3*G4[e[i],2,e[j],2] +
         3*G4[e[i],3,e[j],1])/2,
   L[{e[i]},{e[i],e[j]},1] = 0,
   L[{e[i],e[j]},{e[j]},0] = (3*(G4[e[i],1,e[j],3] + G4[e[i],2,e[j],2] -
         G4[e[i],3,e[j],1] + 2*L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{e[j]},{e[i],e[j]},0] = L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}],
   L[{e[i],e[j]},{e[i],e[j]}] = 0,
   L[{e[i],e[j]},{e[j]},1] = (-3*G4[e[i],1,e[j],3] + 3*G4[e[i],2,e[j],2] -
         G4[e[i],3,e[j],1])/2,
   L[{e[j]},{e[i],e[j]},1] = 0},{i,2},{j,i+1,3}]

DG=GM4-GM2

Do[y2[s,C]=1-y2[s,A]-y2[s,B],{s,2}]

DG=Expand[DG]

DGR=DG
Array[VVB,{4}]
VVB[1]=DGR/.{y2[2,B]->0}
Do[VVB[i+1]=Coefficient[DGR,y2[2,B]^i],{i,3}]
Array[VAVB,{4,4}]
Do[VAVB[1,i]=VVB[i]/.{y2[2,A]->0},{i,4}]
Do[VAVB[i+1,j]=Coefficient[VVB[j],y2[2,A]^i],{i,3},{j,4}]
Array[UBVAVB,{4,4,4}]
Do[UBVAVB[1,i,j]=VAVB[i,j]/.{y2[1,B]->0},{i,4},{j,4}]
```

```
Do[UBVAVB[i+1,k,j]=Coefficient[VAVB[k,j],y2[1,B]^i],{i,3},{k,4},{j,4}]
Array[UAUBVAVB,{4,4,4,4}]
Do[UAUBVAVB[1,i,k,j]=UBVAVB[i,k,j]/.{y2[1,A]->0},{i,4},{k,4},{j,4}]
Do[UAUBVAVB[i+1,l,k,j]=Coefficient[UBVAVB[l,k,j],y2[1,A]^i],
   {i,3},{l,4},{k,4},{j,4}]
Do[DGR=DGR-
   UAUBVAVB[i,j,k,l]*y2[1,A]^{i-1}*y2[1,B]^{j-1}*y2[2,A]^{k-1}*y2[2,B]^{l-1},
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4}]
DGR=Expand[DGR]

n=0
Do[If[UAUBVAVB[i,j,k,l]=!=0,n=n+1],{i,4},{j,4},{k,4},{l,4}]
Array[A,{n}]
n=0
Do[If[UAUBVAVB[i,j,k,l]=!=0,{A[n+1]=UAUBVAVB[i,j,k,l],n=n+1}],
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4}]

Simplify[Solve[{A[1]==0,A[2]==0,A[3]==0,A[4]==0,A[5]==0,A[6]==0,
                A[7]==0,A[8]==0,A[9]==0,A[10]==0,A[11]==0,A[12]==0,
                A[13]==0,A[14]==0,A[15]==0,A[16]==0,A[17]==0,
                A[18]==0,A[19]==0,A[20]==0,A[21]==0,A[22]==0,
                A[23]==0,A[24]==0,A[25]==0,A[26]==0,A[27]==0,A[28]==0},
               {L[{A,B,C},{A}],L[{A,B,C},{B}],L[{A,B,C},{C}],
                L[{A},{A,B,C}],L[{B},{A,B,C}],L[{C},{A,B,C}],
                L[{A,B},{C},0],L[{C},{A,B},0],L[{A,B},{C},1],
                L[{C},{A,B},1],L[{A,C},{B},0],L[{B},{A,C},0],
                L[{A,C},{B},1],L[{B},{A,C},1],L[{B,C},{A},0],
                L[{A},{B,C},0],L[{B,C},{A},1],L[{A},{B,C},1]}]] >> terl12.res
```

Fichier de sortie

Fichier de résultats terl12.res

```
{{L[{A,B,C},{A}] -> (2*G4[A,1,B,3] + 2*G4[A,1,C,3] - 3*G4[A,2,B,2] -
       3*G4[A,2,C,2] - 3*G4[A,3,B,1] - 3*G4[A,3,C,1] -
       3*G4[A,1,B,1,C,2] - 3*G4[A,1,B,2,C,1] +
       12*G4[A,2,B,1,C,1])/2,
   L[{A,B,C},{B}] -> (-3*G4[A,1,B,3] - 3*G4[A,2,B,2] + 2*G4[A,3,B,1] +
       2*G4[B,1,C,3] - 3*G4[B,2,C,2] - 3*G4[B,3,C,1] -
       3*G4[A,1,B,1,C,2] + 12*G4[A,1,B,2,C,1] -
       3*G4[A,2,B,1,C,1])/2,
   L[{A},{A,B,C}] -> 0,
   L[{B},{A,B,C}] -> 0,
   L[{A,B},{C},0] -> (3*(-G4[A,3,C,1] - G4[B,3,C,1] + G4[A,1,B,2,C,1] +
         G4[A,2,B,1,C,1] + 2*L[{A,B},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{C},{A,B},0] -> L[{A,B},{X},{X},{X}],
   L[{A,C},{B},0] -> (3*(-G4[A,3,B,1] - G4[B,1,C,3] + G4[A,1,B,1,C,2] +
         G4[A,2,B,1,C,1] + 2*L[{A,C},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{B},{A,C},0] -> L[{A,C},{X},{X},{X}],
   L[{B,C},{A},0] -> (3*(-G4[A,1,B,3] - G4[A,1,C,3] + G4[A,1,B,1,C,2] +
```

```
        G4[A,1,B,2,C,1] + 2*L[{B,C},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{A},{B,C},0] -> L[{B,C},{X},{X},{X}],
   L[{A,B},{C},1] -> (-G4[A,3,C,1] + G4[B,3,C,1] - 3*G4[A,1,B,2,C,1] +
       3*G4[A,2,B,1,C,1])/2,
   L[{C},{A,B},1] -> 0,
   L[{A,C},{B},1] -> (-G4[A,3,B,1] + G4[B,1,C,3] - 3*G4[A,1,B,1,C,2] +
       3*G4[A,2,B,1,C,1])/2,
   L[{B},{A,C},1] -> 0,
   L[{B,C},{A},1] -> (-G4[A,1,B,3] + G4[A,1,C,3] - 3*G4[A,1,B,1,C,2] +
       3*G4[A,1,B,2,C,1])/2,
   L[{A},{B,C},1] -> 0,
   L[{A,B,C},{C}] -> (-3*G4[A,1,C,3] - 3*G4[A,2,C,2] + 2*G4[A,3,C,1] -
       3*G4[B,1,C,3] - 3*G4[B,2,C,2] + 2*G4[B,3,C,1] +
       12*G4[A,1,B,1,C,2] - 3*G4[A,1,B,2,C,1] -
       3*G4[A,2,B,1,C,1])/2
   L[{C},{A,B,C}] -> 0}}
```

Si on exprime les enthalpies libres de formation des composés stœchiométrique comme il suit:

```
Do[{  G4[e[i],2,e[j],2] = 4*u[e[i],e[j]],
      G4[e[i],3,e[j],1] = 3*u[e[i],e[j]] + 3*alpha[e[i],e[j]],
      G4[e[i],1,e[j],3] = 3*u[e[i],e[j]] + 3*beta[e[i],e[j]]  },
  {i,2},{j,i+1,3}]
```

les résultats s'expriment de la manière suivante:

```
{{L[{A,B,C},{A}] -> (3*(-3*alpha[A,B] - 3*alpha[A,C] + 2*beta[A,B] +
         2*beta[A,C] - G4[A,1,B,1,C,2] - G4[A,1,B,2,C,1] +
         4*G4[A,2,B,1,C,1] - 5*u[A,B] - 5*u[A,C]))/2,
   L[{A,B,C},{B}] -> (3*(2*alpha[A,B] - 3*alpha[B,C] - 3*beta[A,B] +
         2*beta[B,C] - G4[A,1,B,1,C,2] + 4*G4[A,1,B,2,C,1] -
         G4[A,2,B,1,C,1] - 5*u[A,B] - 5*u[B,C]))/2,
   L[{A},{A,B,C}] -> 0,
   L[{B},{A,B,C}] -> 0,
   L[{A,B},{C},0] -> (3*(-3*alpha[A,C] - 3*alpha[B,C] + G4[A,1,B,2,C,1] +
         G4[A,2,B,1,C,1] + 2*L[{A,B},{X},{X},{X}] - 3*u[A,C] -
         3*u[B,C]))/2,
   L[{C},{A,B},0] -> L[{A,B},{X},{X},{X}],
   L[{A,C},{B},0] -> (3*(-3*alpha[A,B] - 3*beta[B,C] + G4[A,1,B,1,C,2] +
         G4[A,2,B,1,C,1] + 2*L[{A,C},{X},{X},{X}] - 3*u[A,B] -
         3*u[B,C]))/2,
   L[{B},{A,C},0] -> L[{A,C},{X},{X},{X}],
   L[{B,C},{A},0] -> (3*(-3*beta[A,B] - 3*beta[A,C] + G4[A,1,B,1,C,2] +
         G4[A,1,B,2,C,1] + 2*L[{B,C},{X},{X},{X}] - 3*u[A,B] -
         3*u[A,C]))/2,
   L[{A},{B,C},0] -> L[{B,C},{X},{X},{X}],
   L[{A,B},{C},1] -> (3*(-alpha[A,C] + alpha[B,C] - G4[A,1,B,2,C,1] +
         G4[A,2,B,1,C,1] - u[A,C] + u[B,C]))/2,
   L[{C},{A,B},1] -> 0,
```

```
   L[{A,C},{B},1] -> (-3*(alpha[A,B] - beta[B,C] + G4[A,1,B,1,C,2] -
         G4[A,2,B,1,C,1] + u[A,B] - u[B,C]))/2,
   L[{B},{A,C},1] -> 0,
   L[{B,C},{A},1] -> (-3*(beta[A,B] - beta[A,C] + G4[A,1,B,1,C,2] -
         G4[A,1,B,2,C,1] + u[A,B] - u[A,C]))/2,
   L[{A},{B,C},1] -> 0,
   L[{A,B,C},{C}] -> (3*(2*alpha[A,C] + 2*alpha[B,C] - 3*beta[A,C] -
         3*beta[B,C] + 4*G4[A,1,B,1,C,2] - G4[A,1,B,2,C,1] -
         G4[A,2,B,1,C,1] - 5*u[A,C] - 5*u[B,C]))/2,
   L[{C},{A,B,C}] -> 0}}
```

A.2.3 Cas d'un système quaternaire

Fichier d'entrée

```
e[1]=A;
e[2]=B;
e[3]=C;
e[4]=D;

GM4=0
Do[GM4=GM4+y4[1,e[i]]*y4[2,e[j]]*y4[3,e[k]]*y4[4,e[l]]*g[e[i],e[j],e[k],e[l]],
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4}]
Do[GM4=GM4+y4[s,e[i]]*y4[s,e[j]]*L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}],
   {s,4},{i,1,3},{j,i+1,4}]

Do[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=U[e[i],e[j]]+U[e[i],e[k]]+U[e[i],e[l]]+
      U[e[j],e[k]]+U[e[j],e[l]]+U[e[k],e[l]],{i,4},{j,4},{k,4},{l,4}]
Do[If[j<=i,U[e[i],e[j]]=U[e[j],e[i]]],{i,4},{j,4}]
Do[If[i==j,U[e[i],e[j]]=0],{i,4},{j,4}]

Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==3*U[e[m],e[n]]&&i+j+k+l==3*m+n,
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],3,e[n],1]],
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4},{m,3},{n,m+1,4}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==3*U[e[m],e[n]]&&i+j+k+l==m+3*n,
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],1,e[n],3]],
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4},{m,3},{n,m+1,4}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==4*U[e[m],e[n]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],2,e[n],2]],
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4},{m,3},{n,m+1,4}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==U[e[m],e[n]]+2*U[e[m],e[o]]+2*U[e[n],e[o]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],1,e[n],1,e[o],2]],
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4},{m,2},{n,m+1,3},{o,n+1,4}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==2*U[e[m],e[n]]+U[e[m],e[o]]+2*U[e[n],e[o]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],1,e[n],2,e[o],1]],
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4},{m,2},{n,m+1,3},{o,n+1,4}]
```

```
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==2*U[e[m],e[n]]+2*U[e[m],e[o]]+U[e[n],e[o]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],2,e[n],1,e[o],1]],
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4},{m,2},{n,m+1,3},{o,n+1,4}]
Do[If[g[e[i],e[j],e[k],e[l]]==U[e[m],e[n]]+U[e[m],e[o]]+U[e[m],e[p]]+
                              U[e[n],e[o]]+U[e[n],e[p]]+U[e[o],e[p]],
      g[e[i],e[j],e[k],e[l]]=G4[e[m],1,e[n],1,e[o],1,e[p],1]],
   {i,4},{j,4},{k,4},{l,4},{m,1},{n,m+1,2},{o,n+1,3},{p,o+1,4}]

Do[y4[s,e[i]]=y2[1,e[i]],{s,3},{i,4}]
Do[y4[4,e[i]]=y2[2,e[i]],{i,4}]

GM4=Expand[GM4]

GM2=0
Do[GM2=GM2+y2[1,e[i]]*y2[2,e[j]]*G[e[i],e[j]],{i,4},{j,4}]
Do[GM2=GM2+y2[1,e[i]]*y2[1,e[j]]*y2[2,e[k]]*L[{e[i],e[j]},{e[k]}],
   {i,3},{j,i+1,4},{k,4}]
Do[GM2=GM2+y2[2,e[i]]*y2[2,e[j]]*y2[1,e[k]]*L[{e[k]},{e[i],e[j]}],
   {i,3},{j,i+1,4},{k,4}]
Do[GM2=GM2+y2[1,e[i]]*y2[1,e[j]]*y2[1,e[k]]*y2[2,e[l]]*L[{e[i],e[j],e[k]},{e[l]}],
   {i,2},{j,i+1,3},{k,j+1,4},{l,4}]
Do[GM2=GM2+y2[2,e[i]]*y2[2,e[j]]*y2[2,e[k]]*y2[1,e[l]]*L[{e[l]},{e[i],e[j],e[k]}],
   {i,2},{j,i+1,3},{k,j+1,4},{l,4}]

Do[L[{e[i],e[j]},{e[k]}]=L[{e[i],e[j]},{e[k]},0]+
                         L[{e[i],e[j]},{e[k]},1]*(y2[1,e[i]]-y2[1,e[j]]),
   {i,3},{j,i+1,4},{k,4}]
Do[L[{e[k]},{e[i],e[j]}]=L[{e[k]},{e[i],e[j]},0]+
                         L[{e[k]},{e[i],e[j]},1]*(y2[2,e[i]]-y2[2,e[j]]),
   {i,3},{j,i+1,4},{k,4}]

Do[If[i<=j,G[e[i],e[j]]=G2[e[i],3,e[j],1]],{i,4},{j,4}]
Do[If[j<=i,G[e[i],e[j]]=G2[e[j],1,e[i],3]],{i,4},{j,4}]
Do[If[i==j,G[e[i],e[j]]=0],{i,4},{j,4}]

Do[{G2[e[i],3,e[j],1] = G4[e[i],3,e[j],1],
   G2[e[i],1,e[j],3] = G4[e[i],1,e[j],3],
   L[{e[i],e[j]},{e[i]},0] = (3*(-G4[e[i],1,e[j],3] + G4[e[i],2,e[j],2] +
         G4[e[i],3,e[j],1] + 2*L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{e[i]},{e[i],e[j]},0] = L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}],
   L[{e[i],e[j]},{e[i]},1] = (G4[e[i],1,e[j],3] - 3*G4[e[i],2,e[j],2] +
         3*G4[e[i],3,e[j],1])/2,
   L[{e[i]},{e[i],e[j]},1] = 0,
   L[{e[i],e[j]},{e[j]},0] = (3*(G4[e[i],1,e[j],3] + G4[e[i],2,e[j],2] -
         G4[e[i],3,e[j],1] + 2*L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{e[j]},{e[i],e[j]},0] = L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}],
   L[{e[i],e[j]},{e[i],e[j]}] = 0,
   L[{e[i],e[j]},{e[j]},1] = (-3*G4[e[i],1,e[j],3] + 3*G4[e[i],2,e[j],2] -
```

```
         G4[e[i],3,e[j],1])/2,
   L[{e[j]},{e[i],e[j]},1] = 0},{i,3},{j,i+1,4}]

Do[{L[{e[i],e[j],e[k]},{e[i]}] = (2*G4[e[i],1,e[j],3] + 2*G4[e[i],1,e[k],3] -
       3*G4[e[i],2,e[j],2] - 3*G4[e[i],2,e[k],2] - 3*G4[e[i],3,e[j],1] -
       3*G4[e[i],3,e[k],1] - 3*G4[e[i],1,e[j],1,e[k],2] -
       3*G4[e[i],1,e[j],2,e[k],1] + 12*G4[e[i],2,e[j],1,e[k],1])/2,
   L[{e[i],e[j],e[k]},{e[j]}] = (-3*G4[e[i],1,e[j],3] - 3*G4[e[i],2,e[j],2] +
       2*G4[e[i],3,e[j],1] + 2*G4[e[j],1,e[k],3] - 3*G4[e[j],2,e[k],2] -
       3*G4[e[j],3,e[k],1] - 3*G4[e[i],1,e[j],1,e[k],2] +
       12*G4[e[i],1,e[j],2,e[k],1] - 3*G4[e[i],2,e[j],1,e[k],1])/2,
   L[{e[i]},{e[i],e[j],e[k]}] = 0,
   L[{e[j]},{e[i],e[j],e[k]}] = 0,
   L[{e[i],e[j]},{e[k]},0] = (3*(-G4[e[i],3,e[k],1] - G4[e[j],3,e[k],1] +
         G4[e[i],1,e[j],2,e[k],1] + G4[e[i],2,e[j],1,e[k],1] +
         2*L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{e[k]},{e[i],e[j]},0] = L[{e[i],e[j]},{X},{X},{X}],
   L[{e[i],e[k]},{e[j]},0] = (3*(-G4[e[i],3,e[j],1] - G4[e[j],1,e[k],3] +
         G4[e[i],1,e[j],1,e[k],2] + G4[e[i],2,e[j],1,e[k],1] +
         2*L[{e[i],e[k]},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{e[j]},{e[i],e[k]},0] = L[{e[i],e[k]},{X},{X},{X}],
   L[{e[j],e[k]},{e[i]},0] = (3*(-G4[e[i],1,e[j],3] - G4[e[i],1,e[k],3] +
         G4[e[i],1,e[j],1,e[k],2] + G4[e[i],1,e[j],2,e[k],1] +
         2*L[{e[j],e[k]},{X},{X},{X}]))/2,
   L[{e[i]},{e[j],e[k]},0] = L[{e[j],e[k]},{X},{X},{X}],
   L[{e[i],e[j]},{e[k]},1] = (-G4[e[i],3,e[k],1] + G4[e[j],3,e[k],1] -
       3*G4[e[i],1,e[j],2,e[k],1] + 3*G4[e[i],2,e[j],1,e[k],1])/2,
   L[{e[k]},{e[i],e[j]},1] = 0,
   L[{e[i],e[k]},{e[j]},1] = (-G4[e[i],3,e[j],1] + G4[e[j],1,e[k],3] -
       3*G4[e[i],1,e[j],1,e[k],2] + 3*G4[e[i],2,e[j],1,e[k],1])/2,
   L[{e[j]},{e[i],e[k]},1] = 0,
   L[{e[j],e[k]},{e[i]},1] = (-G4[e[i],1,e[j],3] + G4[e[i],1,e[k],3] -
       3*G4[e[i],1,e[j],1,e[k],2] + 3*G4[e[i],1,e[j],2,e[k],1])/2,
   L[{e[i]},{e[j],e[k]},1] = 0,
   L[{e[i],e[j],e[k]},{e[k]}] = (-3*G4[e[i],1,e[k],3] - 3*G4[e[i],2,e[k],2] +
       2*G4[e[i],3,e[k],1] - 3*G4[e[j],1,e[k],3] - 3*G4[e[j],2,e[k],2] +
       2*G4[e[j],3,e[k],1] + 12*G4[e[i],1,e[j],1,e[k],2] -
       3*G4[e[i],1,e[j],2,e[k],1] - 3*G4[e[i],2,e[j],1,e[k],1])/2,
   L[{e[k]},{e[i],e[j],e[k]}] = 0},
  {i,2},{j,i+1,3},{k,j+1,4}]

DG=GM4-GM2

Do[y2[s,D]=1-y2[s,A]-y2[s,B]-y2[s,C],{s,2}]
DG=Expand[DG]
DGR=DG
A[1]=Coefficient[DGR,y2[1,B]*y2[1,C]^2*y2[2,A]]
DGR=Expand[DGR-A[1]*y2[1,B]*y2[1,C]^2*y2[2,A]]
```

```
A[2]=Coefficient[DGR,y2[1,B]^2*y2[1,C]*y2[2,A]]
DGR=Expand[DGR-A[2]*y2[1,B]^2*y2[1,C]*y2[2,A]]
A[3]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[1,B]*y2[1,C]*y2[2,A]]
DGR=Expand[DGR-A[3]*y2[1,A]*y2[1,B]*y2[1,C]*y2[2,A]]
A[4]=Coefficient[DGR,y2[1,B]*y2[1,C]*y2[2,A]]
DGR=Expand[DGR-A[4]*y2[1,B]*y2[1,C]*y2[2,A]]
A[5]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[1,C]^2*y2[2,B]]
DGR=Expand[DGR-A[5]*y2[1,A]*y2[1,C]^2*y2[2,B]]
A[6]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[1,B]*y2[1,C]*y2[2,B]]
DGR=Expand[DGR-A[6]*y2[1,A]*y2[1,B]*y2[1,C]*y2[2,B]]
A[7]=Coefficient[DGR,y2[1,A]^2*y2[1,C]*y2[2,B]]
DGR=Expand[DGR-A[7]*y2[1,A]^2*y2[1,C]*y2[2,B]]
A[8]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[1,C]*y2[2,B]]
DGR=Expand[DGR-A[8]*y2[1,A]*y2[1,C]*y2[2,B]]
A[9]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[1,B]*y2[1,C]*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[9]*y2[1,A]*y2[1,B]*y2[1,C]*y2[2,C]]
A[10]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[1,B]^2*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[10]*y2[1,A]*y2[1,B]^2*y2[2,C]]
A[11]=Coefficient[DGR,y2[1,A]^2*y2[1,B]*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[11]*y2[1,A]^2*y2[1,B]*y2[2,C]]
A[12]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[1,B]*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[12]*y2[1,A]*y2[1,B]*y2[2,C]]
A[13]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[1,B]*y2[1,C]]
DGR=Expand[DGR-A[13]*y2[1,A]*y2[1,B]*y2[1,C]]
A[14]=Coefficient[DGR,y2[1,C]*y2[2,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[14]*y2[1,C]*y2[2,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]
A[15]=Coefficient[DGR,y2[1,B]*y2[2,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[15]*y2[1,B]*y2[2,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]
A[16]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[2,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[16]*y2[1,A]*y2[2,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]
A[17]=Coefficient[DGR,y2[2,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[17]*y2[2,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]
A[18]=Coefficient[DGR,y2[1,C]*y2[2,A]*y2[2,B]^2]
DGR=Expand[DGR-A[18]*y2[1,C]*y2[2,A]*y2[2,B]^2]
A[19]=Coefficient[DGR,y2[1,C]*y2[2,A]^2*y2[2,B]]
DGR=Expand[DGR-A[19]*y2[1,C]*y2[2,A]^2*y2[2,B]]
A[20]=Coefficient[DGR,y2[1,C]*y2[2,A]*y2[2,B]]
DGR=Expand[DGR-A[20]*y2[1,C]*y2[2,A]*y2[2,B]]
A[21]=Coefficient[DGR,y2[1,B]*y2[2,A]*y2[2,C]^2]
DGR=Expand[DGR-A[21]*y2[1,B]*y2[2,A]*y2[2,C]^2]
A[22]=Coefficient[DGR,y2[1,B]*y2[2,A]^2*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[22]*y2[1,B]*y2[2,A]^2*y2[2,C]]
A[23]=Coefficient[DGR,y2[1,B]*y2[2,A]*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[23]*y2[1,B]*y2[2,A]*y2[2,C]]
A[24]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[2,B]*y2[2,C]^2]
DGR=Expand[DGR-A[24]*y2[1,A]*y2[2,B]*y2[2,C]^2]
A[25]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[2,B]^2*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[25]*y2[1,A]*y2[2,B]^2*y2[2,C]]
```

```
A[26]=Coefficient[DGR,y2[1,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]
DGR=Expand[DGR-A[26]*y2[1,A]*y2[2,B]*y2[2,C]]

Simplify[Solve[{A[1]==0,A[2]==0,A[3]==0,A[4]==0,A[5]==0,
                A[6]==0,A[7]==0,A[8]==0,A[9]==0,A[10]==0,
                A[11]==0,A[12]==0,A[13]==0,A[14]==0,A[15]==0,
                A[16]==0,A[17]==0,A[18]==0,A[19]==0,A[20]==0,
                A[21]==0,A[22]==0,A[23]==0,A[24]==0,A[25]==0,
                A[26]==0},
               {L[{A,B,C},{D}],L[{D},{A,B,C}],
                L[{A,B,D},{C}],L[{C},{A,B,D}],
                L[{A,C,D},{B}],L[{B},{A,C,D}],
                L[{B,C,D},{A}],L[{A},{B,C,D}],}]] >> qual12.res
```

Fichier de sortie

```
{{L[{A,B,C},{D}] ->(2*G4[A,3,D,1] + 2*G4[B,3,D,1] + 2*G4[C,3,D,1] -
       3*G4[A,1,B,2,D,1] - 3*G4[A,1,C,2,D,1] - 3*G4[A,2,B,1,D,1] -
       3*G4[A,2,C,1,D,1] - 3*G4[B,1,C,2,D,1] - 3*G4[B,2,C,1,D,1] +
       12*G4[A,1,B,1,C,1,D,1])/2,
   L[{D},{A,B,C}] -> 0,
   L[{A,B,D},{C}] ->(2*G4[A,3,C,1] + 2*G4[B,3,C,1] + 2*G4[C,1,D,3] -
       3*G4[A,1,B,2,C,1] - 3*G4[A,1,C,1,D,2] - 3*G4[A,2,B,1,C,1] -
       3*G4[A,2,C,1,D,1] - 3*G4[B,1,C,1,D,2] - 3*G4[B,2,C,1,D,1] +
       12*G4[A,1,B,1,C,1,D,1])/2,
   L[{C},{A,B,D}] -> 0,
   L[{A,C,D},{B}] -> (2*G4[A,3,B,1] + 2*G4[B,1,C,3] + 2*G4[B,1,D,3] -
       3*G4[A,1,B,1,C,2] - 3*G4[A,1,B,1,D,2] - 3*G4[A,2,B,1,C,1] -
       3*G4[A,2,B,1,D,1] - 3*G4[B,1,C,1,D,2] - 3*G4[B,1,C,2,D,1] +
       12*G4[A,1,B,1,C,1,D,1])/2,
   L[{B},{A,C,D}] -> 0,
   L[{B,C,D},{A}] -> (2*G4[A,1,B,3] + 2*G4[A,1,C,3] + 2*G4[A,1,D,3] -
       3*G4[A,1,B,1,C,2] - 3*G4[A,1,B,1,D,2] - 3*G4[A,1,B,2,C,1] -
       3*G4[A,1,B,2,D,1] - 3*G4[A,1,C,1,D,2] - 3*G4[A,1,C,2,D,1] +
       12*G4[A,1,B,1,C,1,D,1])/2,
   L[{A},{B,C,D}] -> 0}}
```

Annexe B

Description thermodynamique des phases

Les paramètres présentés dans cette annexe sont issus de diverses sources. De nombreux paramètres sont issus de la base de données SGTE; nous avons fait en sorte qu'ils apparaissent clairement comme tels. Les autres sont indexés avec le numéro de la section dans laquelle ils ont été introduits et parfois de la référence bibliographique dont ils sont issus.

Dans de nombreuses parties de cette annexe, apparaissent des paramètres correspondant à des phases métastables pour le système décrit. Ils sont toutefois nécessaires à la description de systèmes d'ordre supérieur. Ceci a pour conséquence d'alourdir un peu les listes de données présentées pour les éléments purs et pour les systèmes binaires. La description des systèmes ternaires en est toutefois singulièrement allégée. De plus, les contraintes de cohérence entre les différents systèmes apparaissent ainsi plus clairement. Pour obtenir le jeu de paramètres thermodynamiques nécessaires à la description du système A-B-C, il faudra donc retirer les paramètres des paragraphes correspondant aux éléments A, B, et C, aux binaires A-B, B-C et A-C et enfin au ternaire A-B-C.

B.1 Eléments purs

B.1.1 Aluminium

Phase A1

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$${}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) = \mathrm{GHSERAL}$$

$$\begin{aligned}
&= -7\,976.15 + 137.093038\,T - 24.3671976\,T\,ln(T) - 0.001884662\,T^2 \\
&\quad -8.77664\,10^{-7}\,T^3 + 74092\,T^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } T < 700 \text{ K} \\
&= -11\,276.24 + 223.048446\,T - 38.5844296\,T\,ln(T) + 0.018531982\,T^2 \\
&\quad -5.764227\,10^{-6}\,T^3 + 74092\,T^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } 700 < T < 933.6 \text{ K} \\
&= -11\,278.378 + 188.684153\,T - 31.748192\,T\,ln(T) - 1.231\,10^{28}\,T^{-9} \\
&\quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } T > 933.6 \text{ K}
\end{aligned}$$

Phase liquide

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$$^{\circ}G^{\text{liq.}}_{\text{Al}} - {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) = \text{GLIQAL}$$

$$= +11\,005.029 - 11.841867\,T + 7.934\,10^{-20}\,T^{7} + \text{GHSERAL} \quad \text{pour } T < 700 \text{ K}$$

$$= +10\,482.382 - 11.253974\,T + 1.231\,10^{28}\,T^{-9} + \text{GHSERAL} \quad \text{pour } T > 700 \text{ K}$$

Phase A2

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$$^{\circ}G^{\text{A2}}_{\text{Al}} - {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) = \text{GBCCAL}$$

$$= +10\,083 - 4.813\,T + \text{GHSERAL}$$

Phase A3

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$$^{\circ}G^{\text{A3}}_{\text{Al}} - {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) = \text{GHCPAL}$$

$$= +5\,481 - 1.8\,T + \text{GHSERAL}$$

Phase B2

Description : (Al) $(\Box)^1$ ou (Al,$\Box$) (Al,$\Box$) [2.2]

$$^{\circ}G^{\text{B2}}_{\text{Al:Al}} - 2\,{}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) = 2\ \text{GBCCAL}$$
$$^{\circ}G^{\text{B2}}_{\text{Al:}\Box} - {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) = \text{GBCCAL} + 10\,000 - T$$
$$^{\circ}G^{\text{B2}}_{\Box\text{:Al}} - {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) = \text{GBCCAL} + 10\,000 - T$$
$$^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Al,}\Box\text{:Al}} = 100\,000$$
$$^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Al:Al,}\Box} = 100\,000$$
$$^{0}L^{\text{B2}}_{\Box\text{:Al,}\Box} = 100\,000$$
$$^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Al,}\Box\text{:}\Box} = 100\,000$$

Phase Al_3Ni_2

Description : $(Al)_3\ (Al)_2\ (\Box)$ [2.3]

$$^{\circ}G^{\text{Al}_3\text{Ni}_2}_{\text{Al:Al:}\Box} - 5\,{}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) = 5\ \text{GBCCAL} + 30\,000 - 3\,T$$

Phase L12

Description : $(Al)_{0.75}\ (Al)_{0.25}$ [2.3]

$$^{\circ}G^{L12}_{\text{Al:Al}} - {}^{\circ}G^{\text{A1}}_{\text{Al}} = 0$$

[1] Les paramètres n'ayant aucune signification pour ce modèle doivent être ignorés

Phase C14

Description : $(Al)_2\ (Al)_1$ [3.5]

$^\circ G^{C14}_{Al:Al} - 3\ ^\circ H^{A1}_{Al}(298.15K) = +15\,000 + 3$ GHSERAL

Phase AlTi

Description : $(Al)_{0.5}\ (Al)_{0.5}$ [90Sau] [3.5]

$^\circ G^{AlTi}_{Al:Al} - \ ^\circ H^{A1}_{Al}(298.15K) =$ GHSERAL

Phase η Ni_3Ti

Description : $(Al)_3\ (Al)_1$ [92Sau] [3.5]

$^\circ G^{\eta}_{Al:Al} - \ ^\circ H^{A1}_{Al}(298.15K) =$ GHCPAL

Phase Al_3Ti-DO_{19}

Description : $(Al)_{0.75}\ (Al)_{0.25}$ [93Sun] [3.5]

$^\circ G^{DO19}_{Al:Al} - \ ^\circ G^{A3}_{Al} = 0$

Phase L21, métastable

Description : $(Al)_{0.5}\ (Al)_{0.5}\ (\Box)_1$ [3.5]

$^\circ G^{L21}_{Al:Al} - \ 1.0\ ^\circ H^{A1}_{Al}(298.15K) = +10\,000 - \ T +$ GBCCAL

B.1.2 Cobalt

Phase A3

Paramètres extraits de la base [SGTE]

$^\circ G^{A3}_{Co} - ^\circ H^{p,A3}_{Co}(298.15K) =$ GHSERCO

$= +310.241 + 133.36601\ T - 25.0861\ T \ln(T) + 0.002654739\ T^2 - 1.7348.10^{-7}\ T^3$
$+ 72527\ T^{-1}$ ..... pour T<1768 K

$= -17197.666 + 253.28374\ T - 40.5\ T \ln(T)$
$- 9.3488.10^{30}\ T^{-9}$ ..... pour T>1768 K

$T^{A3}_{c\,Co} = 1396$

$B^{A3}_{0\,Co} = 1.35$

Phase liquide

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$^\circ G^{liq.}_{Co} - ^\circ H^{p,A3}_{Co}(298.15K)$

$= +15085.037 - 8.931932\ T - 2.19801.10^{-21}\ T^7$
$+$ GHSERCO ..... pour T<1768 K

$= +16351.056 - 9.683796\ T - 9.3488.10^{30}\ T^{-9}$
$+$ GHSERCO ..... pour T>1768 K

Phase A1

Paramètres extraits de la base [SGTE]

$^{\circ}\mathrm{G}^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Co}} - ^{\circ}\mathrm{H}^{\mathrm{p,A3}}_{\mathrm{Co}}(298.15\mathrm{K}) = \mathrm{GFCCCO}$

$= +427.59 + 0.615248\ \mathrm{T} + \mathrm{GHSERCO}$

$T^{\mathrm{A1}}_{c\,\mathrm{Co}} = 1396$

$B^{\mathrm{A1}}_{0\,\mathrm{Co}} = 1.35$

Phase A2

Paramètres extraits de la base [SGTE]

$^{\circ}\mathrm{G}^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Co}} - ^{\circ}\mathrm{H}^{\mathrm{p,A3}}_{\mathrm{Co}}(298.15\mathrm{K}) = \mathrm{GBCCCO}$

$= +2938 - 0.7138\ \mathrm{T} + \mathrm{GHSERCO}$

$T^{\mathrm{A2}}_{c\,\mathrm{Co}} = 1450$

$B^{\mathrm{A2}}_{0\,\mathrm{Co}} = 1.35$

Phase B2

Description : (Co) (Co,□)^2 (Co,□) (Co,□)[2.2][2]

$$
\begin{aligned}
^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Co}} - 2\ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A3}}_{\mathrm{Co}}(298.15K) &= +2\ \mathrm{GBCCCO}\\
^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:\square}} - \ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A3}}_{\mathrm{Co}}(298.15K) &= +147980 - 35.215\ \mathrm{T} + \mathrm{GBCCCO}\\
^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{\square:Co}} - \ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A3}}_{\mathrm{Co}}(298.15K) &= +147980 - 35.215\ \mathrm{T} + \mathrm{GBCCCO}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Co,\square}} &= +16434 - 11.99\ T\\
^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co,\square:Co}} &= +16434 - 11.99\ T
\end{aligned}
$$

Phase L12

Description : $(\mathrm{Co})_{0.75}\ (\mathrm{Co})_{.25}$ [3.2]

$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Co}} - \ ^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Co}} = 0$

B.1.3 Chrome

Phase A2

Paramètres extraits de la base [SGTE]

$^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr}} - \ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) = \mathrm{GHSERCR}$

$= -8\,856.94 + 157.48\ \mathrm{T} - 26.908\ \mathrm{T}\ \ln(\mathrm{T}) + 0.00189435\ \mathrm{T}^2 - 1.47721\ 10^{-6}\ \mathrm{T}^3$
$+ 139\,250\ \mathrm{T}^{-1}$ ..... pour T<2180 K

$= -34\,869.344 + 344.18\ \mathrm{T} - 50\ \mathrm{T}\ \ln(\mathrm{T}) - 2.88526\ 10^{32}\ \mathrm{T}^{-9}$
..... pour T>2180 K

$T^{\mathrm{A2}}_{c\,\mathrm{Cr}} = -311.5$

$B^{\mathrm{A2}}_{0\,\mathrm{Cr}} = -0.01$

[2] Les paramètres n'ayant aucune signification pour ce modèle doivent être ignorés.

Phase liquide

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$$^{\circ}G^{\text{liq.}}_{\text{Cr}} - {}^{\circ}H^{\text{p,A2}}_{\text{Cr}}(298.15K)$$

$$= +24\,339.955 - 11.420225\ \text{T} + 2.37615\ 10^{-21}\ \text{T}^7 + \text{GHSERCR}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } \text{T}<2180\ \text{K}$$
$$= +18\,409.36 - 8.563683\ \text{T} + 2.88526\ 10^{32}\ \text{T}^{-9} + \text{GHSERCR}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } \text{T}>2180\ \text{K}$$

Phase A1

Paramètres extraits de la base [SGTE]

$$^{\circ}G^{\text{A1}}_{\text{Cr}} - {}^{\circ}H^{\text{p,A2}}_{\text{Cr}}(298.15K) = \text{GFCCCR}$$

$$= +7\,284 + 0.163\ \text{T} + \text{GHSERCR}$$

$$T^{\text{A1}}_{c\,\text{Cr}} = -1109$$

$$B^{\text{A1}}_{0\,\text{Cr}} = -2.46$$

Phase A3

Paramètres extraits de la base [SGTE]

$$^{\circ}G^{\text{A3}}_{\text{Cr}} - {}^{\circ}H^{\text{p,A2}}_{\text{Cr}}(298.15K) = \text{GHCPCR}$$

$$= +4\,438 + \text{GHSERCR}$$

$$T^{\text{A3}}_{c\,\text{Cr}} = -1109$$

$$B^{\text{A3}}_{0\,\text{Cr}} = -2.46$$

Phase C14

Description : $(\text{Cr})_2\ (\text{Ta})_1$ [92Sau] [3.1]

$$^{\circ}G^{\text{C14}}_{\text{Cr:Cr}} - 3\ {}^{\circ}H^{\text{p,A2}}_{\text{Cr}}(298.15K) = +15\,000 + 3\ \text{GHSERCR}$$

Phase C15

Description : $(\text{Cr})_2\ (\text{Ta})_1$ [92Sau] [3.1]

$$^{\circ}G^{\text{C15}}_{\text{Cr:Cr}} - 3\ {}^{\circ}H^{\text{p,A2}}_{\text{Cr}}(298.15K) = +15\,000 + 3\ \text{GHSERCR}$$

Phase B2

Description : (Cr,□) (Cr,□) [3.3]

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Cr}} - 2\ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) = 2\ \mathrm{GHSERCR}$$
$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{\square:Cr}} - \ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) = 20\,000 + \mathrm{GHSERCR}$$
$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:\square}} - \ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) = 20\,000 + \mathrm{GHSERCR}$$

$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,\square:Cr}} = 200\,000$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Cr,\square}} = 200\,000$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{\square:Cr,\square}} = 200\,000$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,\square:\square}} = 200\,000$$

Phase L12

Description : $(\mathrm{Cr})_{0.75}\ (\mathrm{Cr})_{0.25}$ [3.3]

$$^{\circ}G^{L12}_{\mathrm{Cr:Cr}} - \ ^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} = 0$$

B.1.4 Nickel

Phase A1

Paramètres extraits de la base [SGTE]

$$^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - \ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) = \mathrm{GHSERNI}$$
$$= -5\,179.159 + 117.854\ T - 22.096\ T\ ln(T) - 0.0048407\ T^2$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } \mathrm{T<1728\ K}$$
$$= -27\,840.655 + 279.135\ T - 43.1\ T\ ln(T) + 1.12754\ 10^{31}\ T^{-9}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } \mathrm{T>1728\ K}$$

$T^{\mathrm{A1}}_{c\,\mathrm{Ni}} = 633$

$B^{\mathrm{A1}}_{0\,Ni} = 0.52$

Phase liquide

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$$^{\circ}G^{liq.}_{\mathrm{Ni}} - \ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K)$$
$$= +16\,414.686 - 9.397\ T - 3.82318\ 10^{-21}\ T^7 + \mathrm{GHSERNI}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } \mathrm{T<1728\ K}$$
$$= +18\,290.88 - 10.537\ T - 1.127544\ 10^{31}\ T^{-9} + \mathrm{GHSERNI}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } \mathrm{T>1728\ K}$$

Phase A2

Paramètres extraits de la base [SGTE]

$$^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}} - \ ^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) = \mathrm{GBCCNI}$$
$$= +8\,715.084 - 3.556\ T + \mathrm{GHSERNI}$$

$T^{\mathrm{A1}}_{c\,\mathrm{Ni}} = 575$

$B^{\mathrm{A1}}_{0\,Ni} = 0.85$

Phase A3

Paramètres extraits de la base [SGTE]

$^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ni}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) = \mathrm{GHCPNI}$

$= +1\,046 + 1.2552\,T + \mathrm{GHSERNI}$

$T^{\mathrm{A3}}_{c\,\mathrm{Ni}} = 633$

$B^{\mathrm{A3}}_{0\,Ni} = 0.52$

Phase B2

Description : (Ni) (Ni,□)[3] ou (Ni,□) (Ni,□) [92Sau] [2.3]

$$
\begin{array}{lcl}
G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Ni}} - 2\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) & = & 2\ \mathrm{GBCCNI} \\
G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:\square}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) & = & \mathrm{GBCCNI} + 162\,397.30 - 27.40575\,T \\
G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{\square:Ni}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) & = & \mathrm{GBCCNI} + 162\,397.30 - 27.40575\,T
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lcl}
L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Ni,\square}} & = & -64\,024.38 + 26.49419\,T \\
L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni,\square:Ni}} & = & -64\,024.38 + 26.49419\,T
\end{array}
$$

Phase C14

Description : $(\mathrm{Ni})_2(\mathrm{Ni})_1$ [3.1]

$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ni:Ni}} - 3\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) = 3\ \mathrm{GHSERNI} + 15\,000$

Phase C15

Description : $(\mathrm{Ni})_2(\mathrm{Ni})_1$ [3.1]

$^{\circ}G^{\mathrm{C15}}_{\mathrm{Ni:Ni}} - 3\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) = 3\ \mathrm{GHSERNI} + 15\,000$

Phase L12

Description : $(\mathrm{Ni})_{0.75}(\mathrm{Ni})_{0.25}$ [2.3]

$^{\circ}G^{L12}_{\mathrm{Ni:Ni}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} = 0$

Phase η $\mathbf{Ni_3Ti}$

Description : $(\mathrm{Ni})_3(\mathrm{Ni})_1$ [90Sau] [3.5]

$$
^{\circ}G^{\eta}_{\mathrm{Ni:Ni}} - 4.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) = 4.0\ \mathrm{GHCPNI}
$$

Phase L21

Description : $(\mathrm{Ni})_{0.5}\ (\mathrm{Ni})_{0.5}\ (\mathrm{Ni})_1$ [3.5]

$$
\begin{array}{lcl}
^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni:Ni:Ni}} - 2.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) & = & 2.0\ \mathrm{GBCCNI} \\
^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni:Ni:\square}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) & = & \mathrm{GHSERNI} + 100\,000
\end{array}
$$

[3] Les paramètres n'ayant aucune signification pour ce modèle doivent être ignorés.

Phase Al_3Ti-DO_{19}

Description : $(Ni)_{0.75}$ $(Ni)_{0.25}$ [93Sun] [3.5]

$^{\circ}G^{DO19}_{Ni:Ni} - {}^{\circ}G^{A3}_{Ni} = 0$

B.1.5 Titane

Phase A3

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$^{\circ}G^{A3}_{Ti} - {}^{\circ}H^{A3}_{Ti}(298.15K) = GHSERTI$

$$
\begin{aligned}
&= -8059.921 + 133.615208\,T - 23.9933\,T\,ln(T) - 4.777975.10^{-3}\,T^2 \\
&\quad + 0.106716.10^{-6}\,T^3 + 72636\,T^{-1} \quad \text{..... pour T<900 K} \\
&= -7811.815 + 132.988068\,T - 23.9887\,T\,ln(T) - 4.2033.10^{-3}\,T^2 \\
&\quad - 0.090876.10^{-6}\,T^3 + 42680\,T^{-1} \quad \text{..... pour 900<T<1155 K} \\
&= +908.837 + 66.976538\,T - 14.9466\,T\,ln(T) - 8.1465.10^{-3}\,T^2 \\
&\quad + 0.202715.10^{-6}\,T^3 - 1477660\,T^{-1} \quad \text{..... pour 1155<T<1941 K} \\
&= -124526.786 + 638.806871\,T - 87.2182461\,T\,ln(T) + 8.204849.10^{-3}\,T^2 \\
&\quad - 0.304747.10^{-6}\,T^3 + 36699805\,T^{-1} \quad \text{..... pour T>1941 K}
\end{aligned}
$$

Phase A2

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$^{\circ}G^{A2}_{Ti} - {}^{\circ}H^{A3}_{Ti}(298.15K) = GBCCTI$

$$
\begin{aligned}
&= +6787.9 + 1.098972\,T - 1.5835\,T\,ln(T) + 0.00411413\,T^2 \\
&\quad - 3.85519.10^{-7}\,T^3 - 65428\,T^{-1} + GHSERTI \quad \text{..... pour T<900 K} \\
&= +6539.750 + 1.726111\,T - 1.5881\,T\,ln(T) + 3.539455.10^{-3}\,T^2 \\
&\quad - 0.187927.10^{-6}\,T^3 - 35472\,T^{-1} + GHSERTI \quad \text{... pour 900<T<1155 K} \\
&= +5758.548 + 38.389841\,T - 7.4305\,T\,ln(T) + 9.36357.10^{-3}\,T^2 \\
&\quad - 1.048055.10^{-6}\,T^3 - 525090\,T^{-1} + GHSERTI \quad \text{. pour 1155<T<1941 K} \\
&= +151010.046 - 821.233343\,T + 106.3083366\,T\,ln(T) - 30.213169.10^{-3}\,T^2 \\
&\quad + 1.533611.10^{-6}\,T^3 - 35299304\,T^{-1} + GHSERTI \quad \text{..... pour T>1941 K}
\end{aligned}
$$

Phase liquide

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$^{\circ}G^{liq.}_{Ti} - {}^{\circ}H^{A3}_{Ti}(298.15K)$

$$
\begin{aligned}
&= +12194.415 - 6.980938\,T + GHSERTI \quad \text{..... pour T<1300 K} \\
&= +368610.36 - 2620.999038\,T + 357.005867\,T\,ln(T) \\
&\quad - 0.155262855\,T^2 + 12.254402.10^{-6}\,T^3 - 65556856\,T^{-1} \\
&\quad + GHSERTI \quad \text{..... pour 1300<T<1941K} \\
&= +104639.72 - 340.070171\,T + 40.9282461\,T\,ln(T) - 0.008204849\,T^2 \\
&\quad + 3.04747.10^{-7}\,T^3 - 36699805\,T^{-1} + GHSERTI \quad \text{..... pour T>1941 K}
\end{aligned}
$$

Phase A1

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = \mathrm{GFCCTI}$

$= +6000 - 0.1\ T + \mathrm{GHSERTI}$

Phase B2

Description : (Ti) $(\Box)^4$ ou (Ti,□) (Ti,□) [92Sau] [3.5]

$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti:Ti}} - 2.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = 2.0\ \mathrm{GBCCTI}$
$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\Box:\mathrm{Ti}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = 60\,000 + \mathrm{GHSERTI}$
$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti}:\Box} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = 60\,000 + \mathrm{GHSERTI}$
$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti},\Box:\mathrm{Ti}} = 100\,000$
$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti:Ti},\Box} = 100\,000$

Phase C14

Description : $(\mathrm{Ti})_2\ (\mathrm{Ti})_1$ [92Sau] [3.6]

$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ti:Ti}} - 3\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = +15\,000 + 3\ \mathrm{GHSERTI}$

Phase C15

Description : $(\mathrm{Ti})_2\ (\mathrm{Ti})_1$ [92Sau] [3.6]

$^{\circ}G^{\mathrm{C15}}_{\mathrm{Ti:Ti}} - 3\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = +15\,000 + 3\ \mathrm{GHSERTI}$

Phase L12

Description : $(\mathrm{Ti})_{0.75}\ (\mathrm{Ti})_{0.25}$ [3.5]

$^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ti:Ti}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 0$

Phase η Ni_3Ti

Description : $(\mathrm{Ti})_3\ (\mathrm{Ti})_1$ [92Sau] [3.6]

$^{\circ}G^{\eta}_{\mathrm{Ti:Ti}} - 4.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = 4.0\ \mathrm{GHSERTI}$

Phase AlTi

Description : $(\mathrm{Ti})_{0.5}\ (\mathrm{Ti})_{0.5}$ [90Sau] [3.5]

$^{\circ}G^{\mathrm{AlTi}}_{\mathrm{Ti:Ti}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = \mathrm{GFCCTI}$

Phase Al_3Ti-DO_{19}

Description : $(\mathrm{Ti})_{0.75}\ (\mathrm{Ti})_{0.25}$ [93Sun] [3.5]

$^{\circ}G^{DO19}_{\mathrm{Ti:Ti}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}} = 0$

[4] Les paramètres n'ayant aucune signification pour ce modèle doivent être ignorés.

Phase L21

Description : $(\mathrm{Ti})_{0.5}\ (\mathrm{Ti})_{0.5}\ (\Box)$ [3.5]

$${}^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Ti:}\Box} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = 60\,000 + \mathrm{GHSERTI}$$

B.1.6 Tantale

Phase A2

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$${}^{\circ}G^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) = \mathrm{GHSERTA}$$

$$\begin{aligned}
&= -7\,285.889 + 119.139858\,T - 23.7592624\,T\,ln(T) - 2.623033\,10^{-3}\,T^2 \\
&\quad + 0.170109\,10^{-6}\,T^3 - 3\,293\,T^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } \mathrm{T} < 1300\ \mathrm{K} \\
&= -22\,389.955 + 243.88676\,T - 41.137088\,T\,ln(T) + 6.167572\,10^{-3}\,T^2 \\
&\quad - 0.655136\,10^{-6}\,T^3 + 2\,429\,586\,T^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } 1300<\mathrm{T}<2500\ \mathrm{K} \\
&= +229\,382.886 - 722.59722\,T + 78.5244752\,T\,ln(T) - 17.983376\,10^{-3}\,T^2 \\
&\quad + 0.195033\,10^{-6}\,T^3 - 93\,813\,648\,T^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } 2500<\mathrm{T}<3290\ \mathrm{K} \\
&= -1\,042\,384.01 + 2\,985.49125\,T - 362.159132\,T\,ln(T) + 43.117795\,10^{-3}\,T^2 \\
&\quad - 1.055148\,10^{-6}\,T^3 + 554\,714\,342\,T^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } \mathrm{T}>3290\ \mathrm{K}
\end{aligned}$$

Phase liquide

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$${}^{\circ}G^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Ta}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) = \mathrm{GLIQTA}$$

$$\begin{aligned}
&= +29\,160.975 - 7.578729\,T + \mathrm{GHSERTA} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } \mathrm{T}<1000\ \mathrm{K} \\
&= +51\,170.228 - 181.121652\,T + 23.7872147\,T\,ln(T) - 9.707033\,10^{-3}\,T^2 \\
&\quad + 0.44449\,10^{-6}\,T^3 - 3\,520\,045\,T^{-1} + \mathrm{GHSERTA} \\
&\quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } 1000<\mathrm{T}<1300\ \mathrm{K} \\
&= +66\,274.294 - 305.868555\,T + 41.1650403\,T\,ln(T) - 18.497638\,10^{-3}\,T^2 \\
&\quad + 1.269735\,10^{-6}\,T^3 - 5\,952\,924\,T^{-1} + \mathrm{GHSERTA} \\
&\quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } 1300<\mathrm{T}<2500\ \mathrm{K} \\
&= -185\,498.547 + 2\,660.615425\,T - 78.4965229\,T\,ln(T) + 5.65331\,10^{-3}\,T^2 \\
&\quad + 0.419566\,10^{-6}\,T^3 + 90\,290\,310\,T^{-1} + \mathrm{GHSERTA} \\
&\quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ pour } 2500<\mathrm{T}<3290\ \mathrm{K} \\
&= +1\,036\,069.47 - 2\,727.38037\,T + 320.319132\,T\,ln(T) - 43.117795\,10^{-3}\,T^2 \\
&\quad + 1.055148\,10^{-6}\,T^3 - 554\,714\,342\,T^{-1} + \mathrm{GHSERTA} \quad \ldots \text{pour } \mathrm{T}>3290\ \mathrm{K}
\end{aligned}$$

Phase A3

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$${}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ta}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) = \mathrm{GHCPTA}$$

$$= +12\,000 + 2.4\,T + \mathrm{GHSERTA}$$

Phase A1

Paramètre extrait de la base [SGTE]

$${}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) = \mathrm{GFCCTA}$$

$$= +16\,000 + 1.7\,T + \mathrm{GHSERTA}$$

Phase C14

Description : $(\mathrm{Ta})_2\ (\mathrm{Ta})_1$ [3.1]

$${}^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ta:Ta}} - 3\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K)$$

$$= +15\,000 + 3\ \mathrm{GHSERTA}$$

Phase C15

Description : $(\mathrm{Ta})_2\ (\mathrm{Ta})_1$ [3.1]

$${}^{\circ}G^{\mathrm{C15}}_{\mathrm{Ta:Ta}} - 3\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K)$$

$$= +15\,000 + 3\ \mathrm{GHSERTA}$$

Phase B2

Description : (Ta) (Ta,□)[5] ou (Ta,□) (Ta,□)[3.1]

$$\begin{array}{lcl} {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ta:Ta}} - 2.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) & = & 2.0\ \mathrm{GHSERTA} \\ {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ta:\square}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) & = & 100\,000 + \ \mathrm{GHSERTA} \\ {}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{\square:Ta}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) & = & 100\,000 + \ \mathrm{GHSERTA} \end{array}$$

Phase L12

Description : $(\mathrm{Ta})_{0.75}\ (\mathrm{Ta})_{0.25}$ [3.4]

$${}^{\circ}G^{L12}_{\mathrm{Ta:Ta}} - {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} = 0$$

Phase $\mathrm{Ta_2Al}$

Description : $(\mathrm{Ta})_{0.533}\ (\mathrm{Ta})_{0.333}\ (\mathrm{Ta})_{0.133}$ [90Kat] [3.4]

$${}^{\circ}G^{\mathrm{Ta_2Al}}_{\mathrm{Ta:Ta:Ta}} - 0.999\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) = -16\,568 + 10.024\,T + \mathrm{GLIQTA}$$

B.2 Systèmes binaires

Les fonctions du type GHSERi, GFCCi, $\cdots$ apparaissant dans cette partie sont définies dans la partie précédente B.1.

[5] Les paramètres n'ayant aucune signification pour ce modèle doivent être ignorés.

B.2.1 Al-Co

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [2.2]

$${}^0L^{liq.}_{\mathrm{Al,Co}} = -148\,800 + 38.26\ T$$
$${}^1L^{liq.}_{\mathrm{Al,Co}} = -\ 68\,193 + 33.565\ T$$
$${}^2L^{liq.}_{\mathrm{Al,Co}} = +\ 29\,760 -\ 7.652\ T$$
$${}^3L^{liq.}_{\mathrm{Al,Co}} = +\ 29\,226 - 14.385\ T$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister [2.2]

$${}^0L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Co}} = -122\,840 + 22.925\ T$$
$${}^1L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Co}} = 0$$
$${}^2L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Co}} = +\ 24\,568 -\ 4.585\ T$$
$${}^0T^{\mathrm{A1}}_{c\mathrm{Al,Co}} = -\ 1\,830$$
$${}^1T^{\mathrm{A1}}_{c\mathrm{Al,Co}} = +\ 970$$
$${}^0B^{\mathrm{A1}}_{0\ \mathrm{Al,Co}} = 10$$

Phase B2

Description : (Al,Co) (Co,□)[6] ou (Al,Co,□) (Al,Co,□) [2.2]

$${}^\circ G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co}} - {}^\circ H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - {}^\circ H^{p,\mathrm{A3}}_{\mathrm{Co}}(298.15K)$$
$$= \mathrm{GBCCCO} + \mathrm{GBCCNI} - 137\,980 + 34.215\ T$$
$${}^\circ G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Al}} - {}^\circ H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - {}^\circ H^{p,\mathrm{A3}}_{\mathrm{Co}}(298.15K)$$
$$= \mathrm{GBCCCO} + \mathrm{GBCCNI} - 137\,980 + 34.215\ T$$
$${}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:Co}} = +45\,130 - 25.206\ T$$
$${}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co:Al,Co}} = +45\,130 - 25.206\ T$$
$${}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Co:\square}} = +45\,130 - 25.206\ T$$
$${}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{\square:Al,Co}} = +45\,130 - 25.206\ T$$
$${}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Co,\square}} = +16\,434 - 11.99\ T$$
$${}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Co,\square:Al}} = +16\,434 - 11.99\ T$$

Phase Al_5Co_2

Description : $(Al)_5(Co)_2$ [2.2]

$${}^\circ G_{\mathrm{Al_5Co_2}} - 5\ {}^\circ H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 2\ {}^\circ H^{p,\mathrm{A3}}_{\mathrm{Co}}(298.15K)$$
$$= 5\ \mathrm{GHSERAL} + 2\ \mathrm{GHSERCO} - 335\,100 + 81.65\ T$$

Phase Al_3Co

Description : $(Al)_3(Co)$ [2.2]

$${}^\circ G_{\mathrm{Al_3Co}} - 3\ {}^\circ H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - {}^\circ H^{p,\mathrm{A3}}_{\mathrm{Co}}(298.15K)$$
$$= 3\ \mathrm{GHSERAL} + \mathrm{GHSERCO} - 174\,490 + 41.735\ T$$

[6] Les paramètres n'ayant aucune signification pour cette description doivent être ignorés.

Phase $Al_{13}Co_4$

Description : $(Al)_{13}(Co)_4$ [2.2]

$$^{\circ}G_{Al_{13}Co_4} - 13\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 4\ ^{\circ}H^{p,A3}_{Co}(298.15K) = 13\ \text{GHSERAL} + 4\ \text{GHSERCO} - 711\,760 + 170.40\ T$$

Phase Al_9Co_2

Description : $(Al)_9(Co)_2$ [2.2]

$$^{\circ}G_{Al_9Co_2} - 9\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 2\ ^{\circ}H^{p,A3}_{Co}(298.15K) = 9\ \text{GHSERAL} + 2\ \text{GHSERCO} - 391\,800 + 103.77\ T$$

Phase L12

Description : $(Al,Co)_{0.75}\ (Al,Co)_{0.25}$ [2.3]

$$u_{1\,Al,Co} = -9\,870 + 3.068\ T$$

$$^{\circ}G^{L12}_{Co:Al} - 0.75\ ^{\circ}G^{A1}_{Co} - 0.25\ ^{\circ}G^{A1}_{Al} = 3\ u_{1\,Al,Co}$$
$$^{\circ}G^{L12}_{Al:Co} - 0.75\ ^{\circ}G^{A1}_{Al} - 0.25\ ^{\circ}G^{A1}_{Co} = 3\ u_{1\,Al,Co}$$
$$^{0}L^{L12}_{Al,Co:Al} = 6\ u_{1\,Al,Co}$$
$$^{0}L^{L12}_{Al,Co:Co} = 6\ u_{1\,Al,Co}$$

B.2.2 Al-Cr

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.3]

$$^{0}L^{liq.}_{Al,Cr} = -29\,000$$
$$^{1}L^{liq.}_{Al,Cr} = -11\,000$$

Phase $Al_{11}Cr_2$

Description : $(Al)_{11}(Cr)_2$ [92Sau] [3.3]

$$^{\circ}G^{Al_{11}Cr_2}_{Al:Al:Cr} - 11.0\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 2.0\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) = -175\,500 + 25.805\ T + 11.0\ \text{GHSERAL} + 2.0\ \text{GHSERCR}$$

Phase $Al_{13}Cr_2$

Description : $(Al)_{13}(Cr)_2$ [92Sau] [3.3]

$$^{\circ}G^{Al_{13}Cr_2}_{Al:Cr} - 13.0\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 2.0\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) = -174\,405 + 22.2\ T + 13.0\ \text{GHSERAL} + 2.0\ \text{GHSERCR}$$

Phase Al_4Cr

Description : $(Al)_4(Cr)_1$ [92Sau] [3.3]

$$^{\circ}G^{Al_4Cr}_{Al:Cr} - 4.0\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - \ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) = -89\,025 + 19.05\ T + 4.0\ \text{GHSERAL} + \ \text{GHSERCR}$$

Phase Al_8Cr_5-H

Description : $(Al)_8(Cr)_5$ [92Sau] [3.3]

$$^{\circ}G^{Al_8Cr_5-H}_{Al:Cr} - 8.0\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 5.0\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K)$$
$$= -147\,732 - 58.5\ T + 8.0\ \text{GHSERAL} + 5.0\ \text{GHSERCR}$$

Phase Al_8Cr_5-L

Description : $(Al)_8(Cr)_5$ [92Sau] [3.3]

$$^{\circ}G^{Al_8Cr_5-L}_{Al:Cr} - 8.0\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 5.0\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K)$$
$$= -229\,515 + 8.0\ \text{GHSERAL} + 5.0\ \text{GHSERCR}$$

Phase Al_9Cr_4-H

Description : $(Al)_9(Cr)_4$ [92Sau] [3.3]

$$^{\circ}G^{Al_9Cr_4-H}_{Al:Cr} - 9.0\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 4.0\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K)$$
$$= -134\,433 - 56.16\ T + 9.0\ \text{GHSERAL} + 4.0\ \text{GHSERCR}$$

Phase Al_9Cr_4-L

Description : $(Al)_9(Cr)_4$ [92Sau] [3.3]

$$^{\circ}G^{Al_9Cr_4-L}_{Al:Cr} - 9.0\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 4.0\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K)$$
$$= -230\,750 + 16.094\ T + 9.0\ \text{GHSERAL} + 4.0\ \text{GHSERCR}$$

Phase $AlCr_2$

Description : $(Al)_1(Cr)_2$ [92Sau] [3.3]

$$^{\circ}G^{AlCr_2}_{Al:Cr} - \ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 2.0\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K)$$
$$= -32\,700 - 8.79\ T + \ \text{GHSERAL} + 2.0\ \text{GHSERCR}$$

Phase A2

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.3]

$$^{0}L^{A2}_{Al,Cr} = -54\,900 + 10\ T$$

Phase B2, métastable

Description : (Al,Cr,□) (Al,Cr,□) [3.3]

$$^{\circ}G^{B2}_{Cr:Al} - \ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - \ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) = \ \text{GHSERCR} + \text{GBCCAL}$$
$$^{\circ}G^{B2}_{Al:Cr} - \ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - \ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) = \ \text{GHSERCR} + \text{GBCCAL}$$
$$^{0}L^{B2}_{Cr,\square:Al} = 200\,000$$
$$^{0}L^{B2}_{Cr:Al,\square} = 100\,000$$
$$^{0}L^{B2}_{Al,\square:Cr} = 100\,000$$
$$^{0}L^{B2}_{Al:Cr,\square} = 200\,000$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.3]

$${}^{0}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Cr}} = -45\,900 + 6\,T$$

Phase L12, métastable

Description : $(\mathrm{Al,Cr})_{0.75}\ (\mathrm{Al,Cr})_{0.25}$ [3.3]

$$u_{1\,\mathrm{Al,Cr}} = -3\,500$$

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Cr:Al}} - 0.25\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 0.75\,{}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} &= 3\,u_{1\,\mathrm{Al,Cr}} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Al:Cr}} - 0.75\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 0.25\,{}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr}} &= 3\,u_{1\,\mathrm{Al,Cr}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Al,Cr:Al}} &= 6\,u_{1\,\mathrm{Al,Cr}} \\
{}^{0}L^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Al,Cr:Cr}} &= 6\,u_{1\,\mathrm{Al,Cr}}
\end{aligned}$$

B.2.3 Al-Ni

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [2.3]

$$\begin{aligned}
{}^{0}L^{liq}_{\mathrm{Al,Ni}} &= -207\,109.28 + 41.31501\,T \\
{}^{1}L^{liq}_{\mathrm{Al,Ni}} &= -\ 10\,185.79 + 5.87140\,T \\
{}^{2}L^{liq}_{\mathrm{Al,Ni}} &= +\ 81\,204.81 - 31.95713\,T \\
{}^{3}L^{liq}_{\mathrm{Al,Ni}} &= +\ 4\,365.35 - 2.51632\,T \\
{}^{4}L^{liq}_{\mathrm{Al,Ni}} &= -\ 22\,101.64 + 13.16341\,T
\end{aligned}$$

Phase B2

Description : (Al,Ni) (Ni,□)[7] ou (Al,Ni,□) (Al,Ni,□) [2.3]

$$\begin{aligned}
&G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Ni}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) \\
&\quad = -152\,397.30 + 26.40575\,T + \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GBCCNI} \\
&G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Al}} - {}^{\circ}H^{p,\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) \\
&\quad = -152\,397.30 + 26.40575\,T + \mathrm{GBCCNI} + \mathrm{GBCCAL} \\
&L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ni:Ni}} = -52\,440.88 + 11.30117\,T \\
&L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Al,Ni}} = -52\,440.88 + 11.30117\,T \\
&L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ni:\square}} = -52\,440.88 + 11.30117\,T \\
&L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{\square:Al,Ni}} = -52\,440.88 + 11.30117\,T \\
&L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Ni,\square}} = -64\,024.38 + 26.49419\,T \\
&L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni,\square:Al}} = -64\,024.38 + 26.49419\,T \\
&L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Al,\square}} = 100\,000 \\
&L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,\square:Ni}} = 100\,000
\end{aligned}$$

[7] Les paramètres suivant n'ayant aucune signification pour cette description doivent être ignorés.

Phase A2

Description : Redlich-Kister [3.3]

$${}^{0}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni}} = -50\,000 + 11\ T$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister [2.3]

$${}^{0}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni}} = -162\,407.75 + 16.212965\ T$$
$${}^{1}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni}} = +73\,417.798 - 34.914\ T$$
$${}^{2}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni}} = +33\,471.014 - 9.837\ T$$
$${}^{3}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni}} = -30\,758.01 + 10.253\ T$$
$${}^{0}T^{\mathrm{A1}}_{c\mathrm{Al,Ni}} = -1\,112$$
$${}^{1}T^{\mathrm{A1}}_{c\mathrm{Al,Ni}} = +1\,745$$

Phase A3

Description : Redlich-Kister [3.5]

$${}^{0}L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al,Ni}} = -162\,407.75 + 16.212965\ T$$
$${}^{1}L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al,Ni}} = +73\,417.798 - 34.914\ T$$
$${}^{2}L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al,Ni}} = +33\,471.014 - 9.837\ T$$
$${}^{3}L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al,Ni}} = -30\,758.01 + 10.253\ T$$
$${}^{0}T^{\mathrm{A3}}_{c\mathrm{Al,Ni}} = -1\,112$$
$${}^{1}T^{\mathrm{A3}}_{c\mathrm{Al,Ni}} = +1\,745$$

Phase L12

Description : $(\mathrm{Al,Ni})_{0.75}\ (\mathrm{Al,Ni})_{0.25}$ [2.3]

$$u_{1\,\mathrm{Al,Ni}} = -13\,415.515 + 2.0819247\ T$$
$$u_{4\,\mathrm{Al,Ni}} = +7\,088.7363 - 3.6868954\ T$$

$${}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni:Al}} - 0.75\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - 0.25\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} = 3\ u_{1\,\mathrm{Al,Ni}}$$
$${}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al:Ni}} - 0.75\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 0.25\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} = 3\ u_{1\,\mathrm{Al,Ni}}$$
$${}^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni:Al}} = 6\ u_{1\,\mathrm{Al,Ni}}$$
$${}^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni:Ni}} = 6\ u_{1\,\mathrm{Al,Ni}}$$
$${}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni:Al}} = 3\ u_{4\,\mathrm{Al,Ni}}$$
$${}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni:Ni}} = 3\ u_{4\,\mathrm{Al,Ni}}$$
$${}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al:Al,Ni}} = u_{4\,\mathrm{Al,Ni}}$$
$${}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni:Al,Ni}} = u_{4\,\mathrm{Al,Ni}}$$

Phase Al_3Ni_2

Description : $(Al)_3\ (Al,Ni)_2\ (Ni,\Box)$ [2.3]

$$^{\circ}G^{Al_3Ni_2}_{Al:Ni:\Box} - 3\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 2\ ^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) = -357\,725.92 + 68.322\ T + 3\ \text{GBCCAL} + 2\ \text{GBCCNI}$$
$$^{\circ}G^{Al_3Ni_2}_{Al:Ni:Ni} - 3\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 3\ ^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) = -427191.9 + 79.21725\ T + 3\ \text{GBCCAL} + 3\ \text{GBCCNI}$$
$$^{\circ}G^{Al_3Ni_2}_{Al:Al:Ni} - 5\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) = -39\,465.978 + 7.89525\ T + 5\ \text{GBCCAL} + \text{GBCCNI}$$
$$L^{Al_3Ni_2}_{Al:Al,Ni:Ni} = -193\,484.18 + 131.79 * T$$
$$L^{Al_3Ni_2}_{Al:Al,Ni:\Box} = -193\,484.18 + 131.79 * T$$
$$L^{Al_3Ni_2}_{Al:Al:Ni,\Box} = -22\,001.7 + 7.0332 * T$$
$$L^{Al_3Ni_2}_{Al:Ni:Ni,\Box} = -22\,001.7 + 7.0332 * T$$

Phase Al_3Ni

Description : $(Al)_{0.75}\ (Ni)_{0.25}$ [2.3]

$$^{\circ}G_{Al_3Ni} - 0.75\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 0.25\ ^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) = -48\,483.73 + 12.29913\ T + 0.75\ \text{GHSERAL} + 0.25\ \text{GHSERNI}$$

Phase Al_3Ni_5

Description : $(Al)_{0.375}\ (Ni)_{0.625}$ [2.3]

$$^{\circ}G_{Al_3Ni_5} - 0.375\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 0.625\ ^{\circ}H^{p,A1}_{Ni} = -55\,507.76 + 7.2648\ T + 0.375\ \text{GHSERAL} + 0.625\ \text{GHSERNI}$$

Phase C14, métastable

Description : $(Al,Ni)_2\ (Al,Ni)_1$ [3.5]

$$^{\circ}G^{C14}_{Ni:Al} - {}^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 2\ ^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) = 131\,300 + 2\ \text{GHSERNI} + \text{GHSERAL}$$
$$^{\circ}G^{C14}_{Al:Ni} - 2\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) = -101\,300 + \text{GHSERNI} + 2\ \text{GHSERAL}$$

Phase $NiTi_2$, métastable

Description : $(Ni)_1\ (Al)_2$ [3.5]

$$^{\circ}G^{NiTi_2}_{Ni:Al} - 2\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) = +80\,810 + \text{GHSERNI} + 2\ \text{GHSERAL}$$

Phase η Ni_3Ti, métastable

Description : $(Al,Ni)_3\ (Al,Ni)_1$ [92Sau] [3.5]

$$^{\circ}G^{\eta}_{Ni:Al} - {}^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - 3.0\ ^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) = -165\,000 + 15\ T + 3.0\ \text{GHCPNI} + \text{GHCPAL}$$
$$^{\circ}G^{\eta}_{Al:Ni} - 3.0\ ^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) = +3.0\ \text{GHCPAL} + \text{GHCPNI}$$

Phase Al_3Ti-DO_{19}, métastable

Description : (Al,Ni)$_{.75}$ (Al,Ni)$_{0.25}$ [3.5]

$$^{\circ}G^{DO19}_{\mathrm{Al:Ni}} - 0.75\ ^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al}} - 0.25\ ^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ni}} = 0$$
$$^{\circ}G^{DO19}_{\mathrm{Ni:Al}} - 0.25\ ^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al}} - 0.75\ ^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ni}} = 0$$

Phase L21, métastable

Description : (Al,Ni)$_{0.5}$ (Al,Ni)$_{0.5}$ (Ni,□)$_1$ [3.5]

$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Al:Ni}} - 1.0\ ^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 1.0\ ^{\circ}H^{p,\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K)$$
$$= -152\,397.3 + 26.40575\ T + \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GBCCNI}$$
$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni:Al:Ni}} - 0.5\ ^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 1.5\ ^{\circ}H^{p,\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K)$$
$$= 0.5\ (-152\,397.3 + 26.40575\ T + \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GBCCNI}) + \mathrm{GBCCNI}$$
$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Ni:Ni}} - 0.5\ ^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 0.5\ ^{\circ}H^{p,\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K)$$
$$= 0.5\ (-152\,397.3 + 26.40575\ T + \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GBCCNI}) + \mathrm{GBCCNI}$$
$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni:Al:}\square} - 0.5\ ^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 0.5\ ^{\circ}H^{p,\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K)$$
$$= 55\,000 - 0.5\ T + 0.5\ \mathrm{GBCCAL} + 0.5\ \mathrm{GHSERNI}$$
$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Ni:}\square} - 0.5\ ^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 0.5\ ^{\circ}H^{p,\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K)$$
$$= 55\,000 - 0.5\ T + 0.5\ \mathrm{GBCCAL} + 0.5\ \mathrm{GHSERNI}$$

B.2.4 Al-Ta

Phase B2, métastable

Description : (Al,Ta) (Ta,□)[8] ou (Al,Ta,□) (Al,Ta,□) [3.4]

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Ta}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) = \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GHSERTA}$$
$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ta:Al}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) = \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GHSERTA}$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister [90Kat] [3.4]

$$^{0}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ta}} = -171\,456.6 + 92.33492\ T$$

Phase L12, métastable

Description : (Al,Ta)$_{0.75}$ (Al,Ta)$_{0.25}$ [3.4]

$$^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ta:Al}} - 0.25\ ^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 0.75\ ^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} = 0.0$$
$$^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Al:Ta}} - 0.75\ ^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 0.25\ ^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}} = 0.0$$

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [90Kat] [3.4]

$$^{0}L^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Al,Ta}} = -57\,563.6 + 5.52942\ T$$
$$^{1}L^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Al,Ta}} = -554\,94.3 + 12.37195\ T$$
$$^{2}L^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Al,Ta}} = 30\,277.4$$

[8] Les paramètres n'ayant aucune signification pour ce modèle doivent être ignorés.

Phase Ta_2Al

Description : $(Ta)_{0.533}(Al)_{0.333}(Ta)_{0.133}$ [90Kat] [3.4]

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{Ta_2Al}_{Al:Al:Ta} - \ 0.866\ {}^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - \ 0.133\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) \\
\quad = 0.867\ (-5\,230 + 9.673\ T + \mathrm{GLIQAL}\ ) \\
\quad\quad + 0.133\ (-16\,568 + 10.024\ T + \mathrm{GLIQTA}\ ) \\
{}^{\circ}G^{Ta_2Al}_{Ta:Al:Ta} - \ 0.333\ {}^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - \ 0.666\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) \\
\quad = \ -46842.4 + 8.9186\ T \\
\quad\quad + 0.667\ (-16\,568 + 10.024\ T + \mathrm{GLIQTA}\ ) \\
\quad\quad + 0.333\ (-5\,230 + 9.673\ T + \mathrm{GLIQAL}\ ) \\
{}^{\circ}G^{Ta_2Al}_{Al:Ta:Ta} - \ 0.533\ {}^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - \ 0.466\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) \\
\quad = \ \ +46842.4 - 8.9186\ T \\
\quad\quad + 0.533\ (-5\,230 + 9.673\ T + \mathrm{GLIQAL}\ ) \\
\quad\quad + 0.467\ (-16\,568 + 10.024\ T + \mathrm{GLIQTA}\ ) \\
{}^{0}L^{Ta_2Al}_{Al,Ta:Al:Ta} = -69\,702.9 + 14.2301\ T \\
{}^{0}L^{Ta_2Al}_{Al:Al,Ta:Ta} = -69\,949.1 + 22.811\ T \\
{}^{0}L^{Ta_2Al}_{Ta:Al,Ta:Ta} = -69\,949.1 + 22.811\ T \\
{}^{0}L^{Ta_2Al}_{Al,Ta:Ta:Ta} = -69\,702.9 + 14.2301\ T
\end{aligned}
$$

Phase TaAl

Description : $(Ta)_1(Al)_1$ [90Kat] [3.4]

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{TaAl}_{Ta:Al} \ - \ 0.48485\ {}^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - \ 0.51515\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) \\
\quad = \ -37\,000 + 5.84083\ T \\
\quad\quad + 0.51515\ (-36\,568 + 11.224\ T\ ) \\
\quad\quad + 0.48485\ (-10\,711 + 11.473\ T\ ) \\
\quad\quad + 0.48485\ \mathrm{GLIQAL} + 0.51515\ \mathrm{GLIQTA}
\end{aligned}
$$

Phase $TaAl_2$

Description : $(Ta)_1(Al)_2$ [90Kat] [3.4]

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{TaAl_2}_{Ta:Al} \ - \ 0.65\ {}^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - \ 0.35\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) \\
\quad = \ -57\,660.95 + 18.58227\ T \\
\quad\quad + 0.35\ \mathrm{GLIQTA} + 0.65\ \mathrm{GLIQAL}
\end{aligned}
$$

Phase $TaAl_3$

Description : $(Ta)_1(Al)_3$ [90Kat] [3.4]

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{TaAl_3}_{Ta:Al} \ - \ 0.75\ {}^{\circ}H^{A1}_{Al}(298.15K) - \ 0.25\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) \\
\quad = \ -55\,175.25 + 19.77\ T \\
\quad\quad + 0.25\ \mathrm{GLIQTA} + 0.75\ \mathrm{GLIQAL}
\end{aligned}
$$

B.2.5 Al-Ti

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [90Sau] [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\text{liq.}}_{\text{Al,Ti}} &= -108\,250 + 38\ T \\
{}^{1}L^{\text{liq.}}_{\text{Al,Ti}} &= -6\,000 + 5\ T \\
{}^{2}L^{\text{liq.}}_{\text{Al,Ti}} &= 15\,000
\end{aligned}
$$

Phase $\mathbf{Al_{11}Ti_5}$

Description : $(\text{Al})_{17}(\text{Ti})_{8}$ [90Sau] [3.5]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\text{Al}_{11}\text{Ti}_5}_{\text{Al:Ti}} - 17.0\ {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) - 8.0\ {}^{\circ}H^{\text{A3}}_{\text{Ti}}(298.15K) \\
&\quad = -971\,125 + 236.4\ T + 17.0\ \text{GHSERAL} + 8.0\ \text{GHSERTI}
\end{aligned}
$$

Phase $\mathbf{Al_2Ti}$

Description : $(\text{Al})_{2}(\text{Ti})_{1}$ [90Sau] [3.5]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\text{Al}_2\text{Ti}}_{\text{Al:Ti}} - 2.0\ {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\text{A3}}_{\text{Ti}}(298.15K) \\
&\quad = -121\,500 + 31.2\ T + 2.0\ \text{GHSERAL} + \text{GHSERTI}
\end{aligned}
$$

Phase $\mathbf{Al_3Ti}$

Description : $(\text{Al})_{3}(\text{Ti})_{1}$ [90Sau] [3.5]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\text{Al}_3\text{Ti}}_{\text{Al:Ti}} - 3.0\ {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\text{A3}}_{\text{Ti}}(298.15K) \\
&\quad = -144\,592 + 37.024\ T + 3.0\ \text{GHSERAL} + \text{GHSERTI}
\end{aligned}
$$

Phase AlTi

Description : $(\text{Al,Ti})_{0.5}$ $(\text{Al,Ti})_{0.5}$ [90Sau] [3.5]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\text{AlTi}}_{\text{Ti:Al}} - 0.5\ {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) - 0.5\ {}^{\circ}H^{\text{A3}}_{\text{Ti}}(298.15K) \\
&\quad = -39\,822 + 9.6\ T + 0.5\ \text{GHSERTI} + 0.5\ \text{GHSERAL} \\
&{}^{\circ}G^{\text{AlTi}}_{\text{Al:Ti}} - 0.5\ {}^{\circ}H^{\text{A1}}_{\text{Al}}(298.15K) - 0.5\ {}^{\circ}H^{\text{A3}}_{\text{Ti}}(298.15K) \\
&\quad = -39\,822 + 9.6\ T + 0.5\ \text{GHSERAL} + 0.5\ \text{GHSERTI} \\
&{}^{0}L^{\text{AlTi}}_{\text{Al,Ti:Al}} = -44\,946 + 22\ T \\
&{}^{1}L^{\text{AlTi}}_{\text{Al,Ti:Al}} = 15\,000 \\
&{}^{2}L^{\text{AlTi}}_{\text{Al,Ti:Al}} = 10\,000 \\
&{}^{0}L^{\text{AlTi}}_{\text{Al:Al,Ti}} = -44\,946 + 22\ T \\
&{}^{1}L^{\text{AlTi}}_{\text{Al:Al,Ti}} = 15\,000 \\
&{}^{2}L^{\text{AlTi}}_{\text{Al:Al,Ti}} = 10\,000 \\
&{}^{0}L^{\text{AlTi}}_{\text{Ti:Al,Ti}} = -7\,567 - 1.18\ T \\
&{}^{0}L^{\text{AlTi}}_{\text{Al,Ti:Ti}} = -7\,567 - 1.18\ T
\end{aligned}
$$

Phase A2

Description : Redlich-Kister [90Sau] [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Ti}} &= -128\,500 + 39\ T \\
{}^{1}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Ti}} &= 6\,000 \\
{}^{2}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Ti}} &= 21\,200
\end{aligned}
$$

Phase B2, métastable

Description : (Al,Ti,□) (Al,Ti,□) [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti:Al}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) &= \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GBCCTI} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Ti}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) &= \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GBCCTI}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{\square:Al,Ti}} &= -30\,000 + 12\ T \\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ti:\square}} &= -30\,000 + 12\ T
\end{aligned}
$$

Phase C14, métastable

Description : $(\mathrm{Al,Ti})_2$ (Al,Ti) [3.5]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ti:Al}} - 2.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) \\
&\quad = 15\,000 + 2.0\ \mathrm{GHSERTI} + \mathrm{GHSERAL} \\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Al:Ti}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) - 2.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) \\
&\quad = 15\,000 + 2.0\ \mathrm{GHSERAL} + \mathrm{GHSERTI}
\end{aligned}
$$

Phase $\mathrm{Al_3Ti\text{-}DO_{19}}$

Description : $(\mathrm{Al,Ti})_{0.75}$ $(\mathrm{Al,Ti})_{0.25}$ [93Sun] [3.5]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\mathrm{DO_{19}}}_{\mathrm{Al:Ti}} - 0.75\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al}} - 0.25\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}} = -10\,461 \\
&{}^{\circ}G^{\mathrm{DO_{19}}}_{\mathrm{Ti:Al}} - 0.75\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}} - 0.25\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al}} = -17\,841 \\
&{}^{0}L^{\mathrm{DO_{19}}}_{\mathrm{Al,Ti:Al}} = -17\,232 \\
&{}^{1}L^{\mathrm{DO_{19}}}_{\mathrm{Al,Ti:Al}} = 11\,190 - 4.8\ T \\
&{}^{1}L^{\mathrm{DO_{19}}}_{\mathrm{Al:Al,Ti}} = 2\,500 - 1.6\ T \\
&{}^{1}L^{\mathrm{DO_{19}}}_{\mathrm{Ti:Al,Ti}} = 2\,500 - 1.6\ T \\
&{}^{0}L^{\mathrm{DO_{19}}}_{\mathrm{Al,Ti:Ti}} = -39\,372 \\
&{}^{1}L^{\mathrm{DO_{19}}}_{\mathrm{Al,Ti:Ti}} = 11\,190 - 4.8\ T
\end{aligned}
$$

Phase η, métastable

Description : $(\mathrm{Al,Ti})_3$ (Al,Ti) [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\eta}_{\mathrm{Ti:Al}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 3.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) &= 3.0\ \mathrm{GHSERTI} + \mathrm{GHCPAL} \\
{}^{\circ}G^{\eta}_{\mathrm{Al:Ti}} - 3.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) &= 3.0\ \mathrm{GHCPAL} + \mathrm{GHSERTI}
\end{aligned}
$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister [90Sau] [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ti}} &= -128\,970 + 39\ T \\
{}^{1}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ti}} &= -5\,000 \\
{}^{2}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ti}} &= 20\,000
\end{aligned}
$$

Phase A3

Description : Redlich-Kister [90Sau] [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^0L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al,Ti}} &= -133\,500 + 39\ T \\
{}^1L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al,Ti}} &= 750 \\
{}^2L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Al,Ti}} &= 17\,500
\end{aligned}
$$

Phase L21, métastable

Description : $(\mathrm{Al,Ti})_{0.5}\ (\mathrm{Al,Ti})_{0.5}\ (\Box)_1$ [3.5]

$$
\begin{aligned}
&{}^\circ G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Al:}\Box} - 0.5\ {}^\circ H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 0.5\ {}^\circ H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) \\
&\quad = 35\,000 - 0.5\ T + 0.5\ \mathrm{GBCCAL} + 0.5\ \mathrm{GHSERTI} \\
&{}^\circ G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Ti:}\Box} - 0.5\ {}^\circ H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 0.5\ {}^\circ H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) \\
&\quad = 35\,000 - 0.5\ T + 0.5\ \mathrm{GBCCAL} + 0.5\ \mathrm{GHSERTI}
\end{aligned}
$$

Phase L12, métastable

Description : $(\mathrm{Al,Ti})_{0.75}\ (\mathrm{Al,Ti})_{0.25}$ [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^\circ G^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ti:Al}} - 0.25\ {}^\circ G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 0.75\ {}^\circ G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} &= 0.0 \\
{}^\circ G^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Al:Ti}} - 0.75\ {}^\circ G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 0.25\ {}^\circ G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} &= 0.0
\end{aligned}
$$

B.2.6 Co-Ni

Phase A3

Description : Redlich-Kister [SGTE] [3.2]

$$
\begin{aligned}
{}^0L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Co,Ni}} &= -1\,620 - 0.385\ T \\
{}^0T^{\mathrm{A3}}_{c\,\mathrm{Co,Ni}} &= 411 \\
{}^1T^{\mathrm{A3}}_{c\,\mathrm{Co,Ni}} &= -99 \\
{}^0B^{\mathrm{A3}}_{0\,\mathrm{Co,Ni}} &= 1.046 \\
{}^1B^{\mathrm{A3}}_{0\,\mathrm{Co,Ni}} &= .165
\end{aligned}
$$

Phase A2

Description : Redlich-Kister [SGTE] [3.2]

$$
\begin{aligned}
{}^0L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Co,Ni}} &= 2\,000 \\
{}^0T^{\mathrm{A2}}_{c\,\mathrm{Co,Ni}} &= 556 \\
{}^1T^{\mathrm{A2}}_{c\,\mathrm{Co,Ni}} &= -288 \\
{}^0B^{\mathrm{A2}}_{0\,\mathrm{Co,Ni}} &= .474
\end{aligned}
$$

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [SGTE] [3.2]

$${}^0L^{liq}_{\mathrm{Co,Ni}} = 1331$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister [SGTE] [3.2]

$${}^{0}L^{A1}_{Co,Ni} = -800 + 1.2629\ T$$
$${}^{0}T^{A1}_{c\,Co,Ni} = 411$$
$${}^{1}T^{A1}_{c\,Co,Ni} = -99$$
$${}^{0}B^{A1}_{0\,Co,Ni} = 1.046$$
$${}^{1}B^{A1}_{0\,Co,Ni} = .165$$

Phase B2, métastable

Description : (Co,Ni) (Co,□) [3.2]

$$G^{B2}_{Co:Ni} - {}^{\circ}H^{A3}_{p,Co}(298.15K) - {}^{\circ}G^{A1}_{Ni}(298.15K) = +\mathrm{GBCCCO} + \mathrm{GBCCNI}$$
$$G^{B2}_{Ni:Co} - {}^{\circ}H^{A1}_{Ni}(298.15K) - {}^{\circ}G^{A3}_{p,Co}(298.15K) = +\mathrm{GBCCNI} + \mathrm{GBCCCO}$$

$$L^{B2}_{Ni:Co,\square} = +16\,434 - 11.99\ T$$
$$L^{B2}_{Co:Ni,\square} = -64\,024.38 + 26.49419\ T$$
$$L^{B2}_{Co,Ni:\square} = -31\,500 + 25.5\ T$$

Phase L12, métastable

Description : $(Co,Ni)_{0.75}$ $(Co,Ni)_{0.25}$ [2.3]

$$u_{1\,Co,Ni} = 4000$$

$${}^{\circ}G^{L1_2}_{Ni:Co} - 0.25\ {}^{\circ}G^{A1}_{Co} - 0.75\ {}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 3\ u_{1\,Co,Ni}$$
$${}^{\circ}G^{L1_2}_{Co:Ni} - 0.75\ {}^{\circ}G^{A1}_{Co} - 0.25\ {}^{\circ}G^{A1}_{Ni} = 3\ u_{1\,Co,Ni}$$

$${}^{0}L^{L1_2}_{Co,Ni:Co} = 6\ u_{1\,Co,Ni}$$
$${}^{0}L^{L1_2}_{Co,Ni:Ni} = 6\ u_{1\,Co,Ni}$$

B.2.7 Cr-Ni

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [SGTE]

$${}^{0}L^{liq.}_{Cr,Ni} = 318 - 7.3318\ T$$
$${}^{1}L^{liq.}_{Cr,Ni} = 16\,941 - 6.3696\ T$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister [SGTE]

$${}^{0}L^{A1}_{Cr,Ni} = 8\,030 - 12.8801\ T$$
$${}^{1}L^{A1}_{Cr,Ni} = 33\,080 - 16.0362\ T$$
$${}^{0}T^{A1}_{c\,Cr,Ni} = -3\,605$$
$${}^{0}B^{A1}_{0\,Cr,Ni} = -1.91$$

Phase A3

Description : Redlich-Kister [SGTE]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Cr,Ni}} &= 50\,000\\
{}^{0}T_{c\,\mathrm{Cr,Ni}}^{\mathrm{A3}} &= -3\,605\\
{}^{0}B_{0\,\mathrm{Cr,Ni}}^{\mathrm{A3}} &= -1.91
\end{aligned}
$$

Phase A2

Description : Redlich-Kister [SGTE]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr,Ni}} &= 17\,170 - 11.8199\ T\\
{}^{1}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Cr,Ni}} &= 34\,418 - 11.8577\ T\\
{}^{0}T_{c\,\mathrm{Cr,Ni}}^{\mathrm{A2}} &= 2\,373\\
{}^{1}T_{c\,\mathrm{Cr,Ni}}^{\mathrm{A2}} &= 617\\
{}^{0}B_{0\,\mathrm{Cr,Ni}}^{\mathrm{A2}} &= 4
\end{aligned}
$$

Phase C14, métastable

Description : $(\mathrm{Cr,Ni})_2(\mathrm{Cr,Ni})$ [3.1]

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Cr:Ni}} - 2\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) - \ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) &= +15\,000 + \mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GHSERNI}\\
{}^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ni:Cr}} - 2\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - \ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) &= +15\,000 + \mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GHSERNI}
\end{aligned}
$$

Phase C15, métastable

Description : $(\mathrm{Cr,Ni})_2(\mathrm{Cr,Ni})$ [3.1]

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\mathrm{C15}}_{\mathrm{Cr:Ni}} - 2\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) - \ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) &= +15\,000 + \mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GHSERNI}\\
{}^{\circ}G^{\mathrm{C15}}_{\mathrm{Ni:Cr}} - 2\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - \ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) &= +15\,000 + \mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GHSERNI}
\end{aligned}
$$

Phase B2, métastable

Description : (Cr,Ni,□) (Cr,Ni,□) [3.3]

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Ni}} - \ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) - \ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) &= \mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GBCCNI}\\
{}^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Cr}} - \ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - \ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A2}}_{\mathrm{Cr}}(298.15K) &= \mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GBCCNI}\\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,Ni:Cr}} &= 10\,000\\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Cr,Ni}} &= 10\,000\\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni,\square:Cr}} &= -64\,024.38 + 26.49419\ T\\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Cr,Ni}} &= 10\,000\\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Cr,\square}} &= 200\,000\\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,Ni:Ni}} &= 10\,000\\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,\square:Ni}} &= 200\,000\\
{}^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Ni,\square}} &= -64\,024.38 + 26.49419\ T
\end{aligned}
$$

Phase L12, métastable

Description : $(Cr,Ni)_{0.75}\ (Cr,Ni)_{0.25}$ [3.3]

$$u_{1\,Cr,Ni} = -4\,300$$

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G^{L1_2}_{Ni:Cr} - 0.25\ {}^{\circ}G^{A1}_{Cr} - 0.75\ {}^{\circ}H^{A1}_{Ni} &= 3\ u_{1\,Cr,Ni} \\ {}^{\circ}G^{L1_2}_{Cr:Ni} - 0.75\ {}^{\circ}G^{A1}_{Cr} - 0.25\ {}^{\circ}G^{A1}_{Ni} &= 3\ u_{1\,Cr,Ni} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^{0}L^{L1_2}_{Cr,Ni:Cr} &= 6\ u_{1\,Cr,Ni} \\ {}^{0}L^{L1_2}_{Cr,Ni:Ni} &= 6\ u_{1\,Cr,Ni} \end{aligned}$$

B.2.8 Cr-Ta

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [2.1]

$$\begin{aligned} {}^{0}L^{liq}_{Cr,Ta} &= -18\,600 + 6.2\ T \\ {}^{1}L^{liq}_{Cr,Ta} &= +12\,600 - 4.2\ T \end{aligned}$$

Phase A2, solutions terminales base Cr et Ta

Description : Redlich-Kister [2.1]

$$\begin{aligned} {}^{0}L^{A2}_{Cr,Ta} &= +46\,800 - 11.4\ T \\ {}^{1}L^{A2}_{Cr,Ta} &= +37\,200 - 17.3\ T \\ {}^{2}L^{A2}_{Cr,Ta} &= +16\,200 - 5.4\ T \end{aligned}$$

Phase A1, métastable

Description : Redlich-Kister [3.1]

$$\begin{aligned} {}^{0}L^{A1}_{Cr,Ta} &= +46\,800 - 11.4\ T \\ {}^{1}L^{A1}_{Cr,Ta} &= +37\,200 - 17.3\ T \\ {}^{2}L^{A1}_{Cr,Ta} &= +16\,200 - 5.4\ T \end{aligned}$$

Phase C14

Description : $(Cr,Ta)_6\ (Cr,Ta)_4\ Cr_2$[9] [2.1]

$$\begin{aligned} &{}^{\circ}G^{C14}_{Cr:Ta:Cr} - 8\ {}^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) - 4\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) \\ &\quad = -39\,000 - 31.8\ T + 8\ \text{GHSERCR} + 4\ \text{GHSERTA} \\ &{}^{\circ}G^{C14}_{Ta:Cr:Cr} - 6\ {}^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) - 6\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) \\ &\quad = +159\,000 + 31.8\ T + 6\ \text{GHSERCR} + 6\ \text{GHSERTA} \\ &{}^{\circ}G^{C14}_{Ta:Ta:Cr} - 10\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) - 2\ {}^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) \\ &\quad = +60\,000 + 10\ \text{GHSERTA} + 6\ \text{GHSERCR} \\ &{}^{0}L^{C14}_{Cr,Ta:Cr:Cr} = 669600 - 231.6\ T \\ &{}^{0}L^{C14}_{Cr,Ta:Ta:Cr} = 669600 - 231.6\ T \\ &{}^{0}L^{C14}_{Cr:Cr,Ta:Cr} = 324000 - 105.6\ T \\ &{}^{0}L^{C14}_{Ta:Cr,Ta:Cr} = 324000 - 105.6\ T \end{aligned}$$

[9] Cette description n'a pas été considérée lors de l'étude des systèmes d'ordre supérieur.

Phase C14

Description : $(Cr,Ta)_2$ (Cr,Ta) [2.1]

$$^{\circ}G^{C14}_{Cr:Ta} - 2\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) - \ ^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) = -\ 13000 - 7.95\ T + \ 2\mathrm{GHSERCR} + \ \mathrm{GHSERTA}$$

$$^{\circ}G^{C14}_{Ta:Cr} - 2\ ^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) - \ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) = +39750 + 7.95\ T + 2\ \mathrm{GHSERTA} + \ \mathrm{GHSERCR}$$

$$^{0}L^{C14}_{Cr,Ta:Cr} = 236700 - 71.1\ T$$

$$^{0}L^{C14}_{Cr,Ta:Ta} = 236700 - 71.1\ T$$

$$^{0}L^{C14}_{Cr:Cr,Ta} = +81000 - 26.4\ T$$

$$^{0}L^{C14}_{Ta:Cr,Ta} = +81000 - 26.4\ T$$

Phase C15

Description : $(Cr,Ta)_2$ (Cr,Ta) [2.1]

$$^{\circ}G^{C15}_{Cr:Ta} - 2\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) - \ ^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) = -\ 26850 - 0.69\ T + 2\mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GHSERTA}$$

$$^{\circ}G^{C15}_{Ta:Cr} - 2\ ^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) - \ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) = +56850 + 0.69\ T + 2\mathrm{GHSERTA} + \mathrm{GHSERCR}$$

$$^{0}L^{C15}_{Cr,Ta:Cr} = +270\,000 - 90.0\ T$$

$$^{0}L^{C15}_{Cr,Ta:Ta} = +270\,000 - 90.0\ T$$

$$^{0}L^{C15}_{Cr:Cr,Ta} = +117\,000 - 39.0\ T$$

$$^{0}L^{C15}_{Ta:Cr,Ta} = +117\,000 - 39.0\ T$$

Phase C15

Description : $(Cr,Ta)_2$ Ta[10] [2.1]

$$^{\circ}G^{C15}_{Cr:Ta} - 2\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) - \ ^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) = -\ 27000 - 0.60\ T + 2\mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GHSERTA}$$

$$^{0}L^{C15}_{Cr,Ta:Ta} = +285300 - 95.1\ T$$

Phase B2, métastable

Description : $(Cr,Ta,\Box)$ $(Cr,Ta,\Box)$ [4.1]

$$^{\circ}G^{B2}_{Ta:Cr} - \ 0.25\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) - \ 0.75\ ^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) = \mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GHSERTA}$$

$$^{\circ}G^{B2}_{Cr:Ta} - \ 0.75\ ^{\circ}H^{p,A2}_{Cr}(298.15K) - \ 0.25\ ^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) = \mathrm{GHSERCR} + \mathrm{GHSERTA}$$

Phase L12, métastable

Description : $(Cr,Ta)_{0.75}$ $(Cr,Ta)_{0.25}$ [4.1]

$$^{\circ}G^{L12}_{Ta:Cr} - \ 0.25\ ^{\circ}G^{A1}_{Cr} - \ 0.75\ ^{\circ}G^{A1}_{Ta} = 0$$

$$^{\circ}G^{L12}_{Cr:Ta} - \ 0.75\ ^{\circ}G^{A1}_{Cr} - \ 0.25\ ^{\circ}G^{A1}_{Ta} = 0$$

[10] Cette description n'a pas été considérée lors de l'étude des systèmes d'ordre supérieur.

B.2.9 Cr-Ti

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.6]

$${}^{0}L^{\text{liq.}}_{\text{Cr,Ti}} = 5\,250$$
$${}^{1}L^{\text{liq.}}_{\text{Cr,Ti}} = 1\,500$$

Phase A2

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.6]

$${}^{0}L^{\text{A2}}_{\text{Cr,Ti}} = 19\,100$$
$${}^{1}L^{\text{A2}}_{\text{Cr,Ti}} = 5\,500$$
$${}^{2}L^{\text{A2}}_{\text{Cr,Ti}} = 1\,750$$

Phase B2, métastable

Description : (Cr,Ti,□) (Cr,Ti,□) [3.6]

$${}^{\circ}G^{\text{B2}}_{\text{Ti:Cr}} - {}^{\circ}H^{\text{p,A2}}_{\text{Cr}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\text{A3}}_{\text{Ti}}(298.15K) = \text{GBCCTI} + \text{GHSERCR}$$
$${}^{\circ}G^{\text{B2}}_{\text{Cr:Ti}} - {}^{\circ}H^{\text{p,A2}}_{\text{Cr}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\text{A3}}_{\text{Ti}}(298.15K) = \text{GBCCTI} + \text{GHSERCR}$$
$${}^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Cr,Ti:Cr}} = 100\,000$$
$${}^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Cr:Cr,Ti}} = 100\,000$$
$${}^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Ti,□:Cr}} = 100\,000$$
$${}^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Ti:Cr,Ti}} = 100\,000$$
$${}^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Ti:Cr,□}} = 200\,000$$
$${}^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Cr,Ti:Ti}} = 100\,000$$
$${}^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Cr,□:Ti}} = 200\,000$$
$${}^{0}L^{\text{B2}}_{\text{Cr:Ti,□}} = 100\,000$$

Phase C14

Description : $(\text{Cr,Ti})_2(\text{Cr,Ti})_1$ [92Sau] [3.6]

$${}^{\circ}G^{\text{C14}}_{\text{Ti:Cr}} - {}^{\circ}H^{\text{p,A2}}_{\text{Cr}}(298.15K) - 2.0\ {}^{\circ}H^{\text{A3}}_{\text{Ti}}(298.15K)$$
$$= 16\,440 + 6.75\ T + 2.0\ \text{GHSERTI} + \text{GHSERCR}$$
$${}^{\circ}G^{\text{C14}}_{\text{Cr:Ti}} - 2.0\ {}^{\circ}H^{\text{p,A2}}_{\text{Cr}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\text{A3}}_{\text{Ti}}(298.15K)$$
$$= -1\,440 - 6.75\ T + \text{GHSERTI} + 2.0\ \text{GHSERCR}$$
$${}^{0}L^{\text{C14}}_{\text{Cr,Ti:Cr}} = 60\,000$$
$${}^{0}L^{\text{C14}}_{\text{Cr:Cr,Ti}} = 60\,000$$
$${}^{0}L^{\text{C14}}_{\text{Ti:Cr,Ti}} = 60\,000$$
$${}^{0}L^{\text{C14}}_{\text{Cr,Ti:Ti}} = 60\,000$$

Phase C15

Description : $(Cr,Ti)_2(Cr,Ti)_1$ [92Sau] [3.6]

$$^{\circ}G^{C15}_{Ti:Cr} - {}^{\circ}H^{A2,para}_{Cr}(298.15K) - 2.0\ {}^{\circ}H^{A3}_{Ti}(298.15K) = 16\,780 + 6.3\ T + 2.0\ \text{GHSERTI} + \text{GHSERCR}$$

$$^{\circ}G^{C15}_{Cr:Ti} - 2.0\ {}^{\circ}H^{A2,para}_{Cr}(298.15K) - {}^{\circ}H^{A3}_{Ti}(298.15K) = -1\,780 - 6.3\ T + 2.0\ \text{GHSERCR} + \text{GHSERTI}$$

$$^{0}L^{C15}_{Cr,Ti:Cr} = 10\,800 + 27\ T$$

$$^{0}L^{C15}_{Cr:Cr,Ti} = 50\,000$$

$$^{0}L^{C15}_{Ti:Cr,Ti} = 50\,000$$

$$^{0}L^{C15}_{Cr,Ti:Ti} = 10\,800 + 27\ T$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister [3.6]

$$^{0}L^{A1}_{Cr,Ti} = 32\,000$$

Phase A3

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.6]

$$^{0}L^{A3}_{Cr,Ti} = 32\,500$$

Phase L12

Description : $(Cr,Ti)_{0.75}\ (Cr,Ti)_{0.25}$ [2.3]

$$^{\circ}G^{L12}_{Ti:Cr} - 0.75\ {}^{\circ}G^{A1}_{Ti} - 0.25\ {}^{\circ}G^{A1}_{Cr} = 0$$

$$^{\circ}G^{L12}_{Cr:Ti} - 0.75\ {}^{\circ}G^{A1}_{Cr} - 0.25\ {}^{\circ}G^{A1}_{Ti} = 0$$

B.2.10 Ni-Ta

Phase A2

Description : Redlich-Kister [94Ans] [3.1]

$$^{0}L^{A2}_{Ni,Ta} = -36\,969 - 18.272\ T$$

$$^{1}L^{A2}_{Ni,Ta} = -55\,753$$

Phase B2, métastable

Description : (Ni,Ta) (Ni,Ta,□)[11] ou (Ni,Ta,□) (Ni,Ta,□) [3.4]

$$^{\circ}G^{B2}_{Ta:Ni} - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) - {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) = \text{GBCCNI} + \text{GHSERTA} \quad L^{B2}_{Ni,Ta:Ni} = -58\,730 L^{B2}_{Ni:Ni,}$$

$$^{\circ}G^{B2}_{Ni:Ta} - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) - {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) = \text{GBCCNI} + \text{GHSERTA}$$

[11] Les paramètres n'ayant aucune signification pour ce modèle doivent être ignorés.

Phase A1

Description : Redlich-Kister [94Ans] [3.1]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni,Ta}} &= -101\,531 \\
{}^{1}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni,Ta}} &= -55\,753
\end{aligned}
$$

Phase L12, métastable

Description : $(\mathrm{Ni,Ta})_{0.75}\ (\mathrm{Ni,Ta,})_{0.25}$ [3.4]

$$
\begin{aligned}
u_{1\,\mathrm{Ni,Ta}} &= -3\,190 \\
u_{4\,\mathrm{Ni,Ta}} &= -1\,385
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ta:Ni}} - 0.25\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 0.75\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) &= 3\ u_{1\,\mathrm{Ni,Ta}} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni:Ta}} - 0.75\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 0.25\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) &= 3\ u_{1\,\mathrm{Ni,Ta}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni,Ta:Ni}} &= 6\ u_{1\,\mathrm{Ni,Ta}} \\
{}^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni,Ta:Ta}} &= 6\ u_{1\,\mathrm{Ni,Ta}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni:Ni,Ta}} &= u_{4\,\mathrm{Ni,Ta}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ta:Ni,Ta}} &= u_{4\,\mathrm{Ni,Ta}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni,Ta:Ni}} &= 3\ u_{4\,\mathrm{Ni,Ta}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni,Ta:Ta}} &= 3\ u_{4\,\mathrm{Ni,Ta}}
\end{aligned}
$$

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [94Ans] [3.1]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Ni,Ta}} &= -105\,154 \\
{}^{1}L^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Ni,Ta}} &= -\ 55\,753
\end{aligned}
$$

Phase $\mathbf{Ni_2Ta}$

Description : $(\mathrm{Ni})_2(\mathrm{Ta})_1$ [94Ans] [3.1]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\mathrm{Ni_2Ta}}_{\mathrm{Ni:Ta}} - 2.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) \\
&\quad = -108\,000 + 9.5\ T + 2.0\ \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTA}
\end{aligned}
$$

Phase $\mathbf{Ni_3Ta}$

Description : $(\mathrm{Ni})_3(\mathrm{Ta})_1$ [94Ans] [3.1]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\mathrm{Ni_3Ta}}_{\mathrm{Ni:Ta}} - 3.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) \\
&\quad = -132\,000 + 5.775\ T + 3.0\ \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTA}
\end{aligned}
$$

Phase $\mathbf{Ni_8Ta}$

Description : $(\mathrm{Ni})_8(\mathrm{Ta})_1$ [94Ans] [3.1]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\mathrm{Ni_8Ta}}_{\mathrm{Ni:Ta}} - 8.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}}(298.15K) \\
&\quad = -162\,000 + 6.771\ T + 8.0\ \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTA}
\end{aligned}
$$

Phase NiTa

Description : $(Ni)_1(Ta)_1$ [94Ans] [3.1]

$$^{\circ}G^{NiTa}_{Ni:Ta} - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) - {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K)$$
$$= -72\,000 + 6.391\ T + \text{GHSERNI} + \text{GHSERTA}$$

Phase $NiTa_2$

Description : $(Ni)_1(Ta)_2$ [94Ans] [3.1]

$$^{\circ}G^{NiTa_2}_{Ni:Ta} - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) - 2.0\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K)$$
$$= -78\,000 + 3.736\ T + \text{GHSERNI} + 2.0\ \text{GHSERTA}$$

Phase C14, métastable

Description : $(Ni,Ta)_2$ (Ni,Ta) [3.1]

$$^{\circ}G^{C14}_{Ni:Ta} - 2\ {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) - {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K)$$
$$= +130\,019 + 2\text{GHSERNI} + \text{GHSERTA}$$
$$^{\circ}G^{C14}_{Ta:Ni} - 2\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K)$$
$$= -80\,019 + 2\ \text{GHSERTA} + \text{GHSERNI}$$

Phase C15, métastable

Description : $(Ni,Ta)_2$ (Ni,Ta) [3.1]

$$^{\circ}G^{C15}_{Ni:Ta} - 2\ {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) - {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K)$$
$$= +124\,274 + 2\text{GHSERNI} + \text{GHSERTA}$$
$$^{\circ}G^{C15}_{Ta:Ni} - 2\ {}^{\circ}H^{A2}_{Ta}(298.15K) - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K)$$
$$= -74\,274 + 2\text{GHSERTA} + \text{GHSERNI}$$

B.2.11 Ni-Ti

Phase liquide

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.5]

$$^{0}L^{liq.}_{Ni,Ti} = -152\,500 + 43\ T$$
$$^{1}L^{liq.}_{Ni,Ti} = -52\,000 + 5.5\ T$$
$$^{2}L^{liq.}_{Ni,Ti} = -22\,500 + 4.125\ T$$

Phase A2

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.5]

$$^{0}L^{A2}_{Ni,Ti} = -118\,500 + 30\ T$$
$$^{1}L^{A2}_{Ni,Ti} = -40\,000$$

Phase B2

Description : (Ti,Ni) (Ni,□)[12] [92Sau] ou (Ti,Ni,□) (Ti,Ni,□) [3.5]

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti:Ni}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = -67\,800 + 6.46\,T + \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTI}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Ti}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = -67\,800 + 6.46\,T + \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTI}$$

$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni,Ti:Ni}} = -103\,000 + 32\,T$$
$$^{2}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni,Ti:Ni}} = 23\,000$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Ni,Ti}} = -103\,000 + 32\,T$$
$$^{2}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Ni,Ti}} = 23\,000$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti:Ni,\square}} = -58\,640 + 16\,T$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ti:Ni,Ti}} = 100\,000$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{\square:Ni,Ti}} = 100\,000$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni,\square:Ti}} = -58\,640 + 16\,T$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni,Ti:Ti}} = 100\,000$$
$$^{0}L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni,Ti:\square}} = 100\,000$$

Phase C14, métastable

Description : $(\mathrm{Ni,Ti})_2$ $(\mathrm{Ni,Ti})_1$ [3.5]

$$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ni:Ti}} - 2.0\,{}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = 109\,820 - 17.4\,T + 2.0\ \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTI}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ti:Ni}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 2.0\,{}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = -79\,820 + 17.4\,T + \mathrm{GHSERNI} + 2.0\ \mathrm{GHSERTI}$$

Phase η Ni_3Ti

Description : $(\mathrm{Ni,Ti})_3$ $(\mathrm{Ni,Ti})_1$ [92Sau] [3.5]

$$^{\circ}G^{\eta}_{\mathrm{Ti:Ni}} - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 3.0\,{}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = -80\,000 + 20\,T + 3.0\ \mathrm{GHSERTI} + \mathrm{GHSERNI}$$

$$^{\circ}G^{\eta}_{\mathrm{Ni:Ti}} - 3.0\,{}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = -168\,800 + 36.6\,T + 3.0\ \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTI}$$

$$^{0}L^{\eta}_{\mathrm{Ni,Ti:Ni}} = 80\,000$$
$$^{0}L^{\eta}_{\mathrm{Ni:Ni,Ti}} = 58\,600 - 51\,T$$
$$^{2}L^{\eta}_{\mathrm{Ni:Ni,Ti}} = -24\,000 + 18\,T$$
$$^{0}L^{\eta}_{\mathrm{Ti:Ni,Ti}} = 80\,000$$
$$^{0}L^{\eta}_{\mathrm{Ni,Ti:Ti}} = 160\,000 - 68\,T$$
$$^{1}L^{\eta}_{\mathrm{Ni,Ti:Ti}} = -40\,000$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.5]

$$^{0}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni,Ti}} = -123\,085 + 30\,T$$
$$^{1}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni,Ti}} = -66\,000$$
$$^{2}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni,Ti}} = 22\,500 - 9.5\,T$$

[12] Les paramètres n'ayant aucune signifiication pour ce modèle doivent être ignorés.

Phase A3

Description : Redlich-Kister [92Sau] [3.5]

$${}^{0}L^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ni,Ti}} = -26\,300 + 10\ T$$

Phase Al_3Ti-DO_{19}, métastable

Description : $(Ni,Ti)_{.75}\ (Ni,Ti)_{0.25}$ [3.5]

$$^{\circ}G^{DO19}_{\mathrm{Ni:Ti}} - 0.75\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ni}} - 0.25\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}} = 0$$
$$^{\circ}G^{DO19}_{\mathrm{Ti:Ni}} - 0.25\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ni}} - 0.75\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}} = 0$$

Phase L21, métastable

Description : $(Ni,Ti)_{0.5}\ (Ni,Ti)_{0.5}\ (Ni,\Box)_1$ [3.5]

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Ni:Ni}} &\quad -1.5\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 0.5\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) \\
&= +0.5\ (-67\,800 + 6.46\ T + \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTI}) + \mathrm{GBCCNI} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni:Ti:Ni}} &\quad -1.5\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 0.5\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) \\
&= +0.5\ (-67\,800 + 6.46\ T + \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTI}) + \mathrm{GBCCNI} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Ti:Ni}} &\quad - {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) \\
&= -67\,800 + 6.46\ T + \mathrm{GHSERNI} + \mathrm{GHSERTI} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Ni:\Box}} &\quad - 0.5\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 0.5\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) \\
&= 80\,000 + 0.5\ \mathrm{GHSERTI} + 0.5\ \mathrm{GHSERNI} \\
{}^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni:Ti:\Box}} &\quad - 0.5\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 0.5\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) \\
&= 80\,000 + 0.5\ \mathrm{GHSERTI} + 0.5\ \mathrm{GHSERNI}
\end{aligned}$$

Phase L12, métastable

Description : $(Ni,Ti)_{0.75}\ (Ni,Ti)_{0.25}$ [3.5]

$$\begin{aligned}
u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}} &= -14\,414 + 8.55\ T \\
\alpha_{\mathrm{NiTi_3}} &= +11\,082 \\
\alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}} &= +33\,621 \\
u_{4\,\mathrm{Ni,Ti}} &= -8\,620 + 2.94\ T
\end{aligned}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ti:Ni}} - 0.25\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - 0.75\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 3\ u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}} + \alpha_{\mathrm{NiTi_3}}$$
$$^{\circ}G^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ni:Ti}} - 0.75\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - 0.25\ {}^{\circ}G^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ti}} = 3\ u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}}$$

$$\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ni,Ti:Ni}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{NiTi_3}} + 1.5\ \alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}} + 6\ u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}} \\
{}^{0}L^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ni,Ti:Ti}} &= 1.5\ \alpha_{\mathrm{NiTi_3}} + 1.5\ \alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}} + 6\ u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ni,Ti:Ni}} &= +0.5\ \alpha_{\mathrm{NiTi_3}} - 1.5\ \alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}} + 3\ u_{4\,\mathrm{Ni,Ti}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ni,Ti:Ti}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{NiTi_3}} + 1.5\ \alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}} + 3\ u_{4\,\mathrm{Ni,Ti}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ni:Ni,Ti}} &= u_{4\,\mathrm{Ni,Ti}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L1_2}}_{\mathrm{Ti:Ni,Ti}} &= u_{4\,\mathrm{Ni,Ti}}
\end{aligned}$$

Phase μ, métastable

Description : $(Ti)_{16}(Ni)_6\ (Ti)_7$ [3.5]

$$\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\mu}_{\mathrm{Ti:Ni:Ti}} - 6.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{p,A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 23.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) \\
&\quad = 6.0\ \mathrm{GHSERNI} + 23.0\ \mathrm{GHSERTI}
\end{aligned}$$

Phase $NiTi_2$

Description : $(Ni)_1$ $(Ti)_2$ [92Sau] [3.5]

$$^{\circ}G^{NiTi_2}_{Ni:Ti} - {}^{\circ}H^{p,A1}_{Ni}(298.15K) - 2\ {}^{\circ}H^{A3}_{Ti}(298.15K) = -87\,900 + 17.4\ T + \text{GHSERNI} + 2\ \text{GHSERTI}$$

B.3 Systèmes ternaires

B.3.1 Al-Co-Ni

Phase liquide

Description : Redlich-Kister Muggianu [3.2]

$$L^{liq}_{Al,Co,Ni} = +60\,000$$

Phase B2

Description : (Al,Ni,Co) (Al,Co,□) [3.2]

$$L^{B2}_{Al,Co:Ni} = -45\,130 + 25.206\ T$$
$$L^{B2}_{Al,Ni:Co} = -52\,440.88 + 11.30117\ T$$
$$L^{B2}_{Al:Co,Ni} = -31\,500 + 25.5\ T$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister Muggianu [3.2]

$$L^{A1}_{Al,Co,Ni} = 36\,500$$

Phase L12

Description : $(Al,Co,Ni)_{0.75}$ $(Al,Co,Ni)_{0.25}$ [3.2]

$$^{0}L^{L12}_{Al,Co:Ni} = 6\ u_{1\ Al,Co}$$
$$^{0}L^{L12}_{Al,Ni:Co} = 6\ u_{1\ Al,Ni}$$
$$^{0}L^{L12}_{Co,Ni:Al} = 6\ u_{1\ Co,Ni}$$
$$^{1}L^{L12}_{Al,Ni:Co} = 3\ u_{4\ Al,Ni}$$
$$^{1}L^{L12}_{Co:Al,Ni} = u_{4\ Al,Ni}$$

B.3.2 Al-Cr-Ni

Phase liquide

Description: Redlich-Kister-Muggianu [3.3]

$$^{0}L^{liq}_{Al,Cr,Ni} = 117\,000$$
$$^{1}L^{liq}_{Al,Cr,Ni} = 7\,000$$
$$^{2}L^{liq}_{Al,Cr,Ni} = -10\,400$$

Phase A2

Description: Redlich-Kister-Muggianu [3.3]

$$
\begin{aligned}
{}^0L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Cr,Ni}} &= -120\,000 \\
{}^1L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Cr,Ni}} &= -120\,000 \\
{}^2L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Cr,Ni}} &= -120\,000
\end{aligned}
$$

Phase B2

Description: (Al,Cr,Ni,□) (Al,Cr,Ni,□) [3.3]

$$
\begin{aligned}
{}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ni:Cr}} &= -52\,440.88 + 11.30117\ T \\
{}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr:Al,Ni}} &= -52\,440.88 + 11.30117\ T \\
{}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Cr,Ni:Al}} &= 76\,000 \\
{}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al:Cr,Ni}} &= 76\,000 \\
{}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Cr:Ni}} &= 27\,700 - 29.0\ T \\
{}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Al,Cr}} &= 27\,700 - 29.0\ T
\end{aligned}
$$

Phase A1

Description: Redlich-Kister-Muggianu [3.3]

$$
\begin{aligned}
{}^0L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Cr,Ni}} &= -150\,000 \\
{}^1L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Cr,Ni}} &= -6\,800 \\
{}^2L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Cr,Ni}} &= +88\,400
\end{aligned}
$$

Phase L12

Description : $(\mathrm{Al,Cr,Ni})_{0.75}\ (\mathrm{Al,Cr,Ni})_{0.25}$ [3.3]

$$\alpha_{\mathrm{AlCrNi_2}} = -18\,500 + 20.2\ T$$

$$
\begin{aligned}
L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Cr,Ni:Al}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{AlCrNi_2}} \\
L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Cr,Ni:Cr}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{AlCrNi_2}} \\
L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Cr,Ni:Ni}} &= 6\ \alpha_{\mathrm{AlCrNi_2}} \\
{}^0L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Cr:Ni}} &= 6\ u_{1\,\mathrm{Al,Cr}} \\
{}^0L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni:Cr}} &= 1.5\ \alpha_{\mathrm{AlCrNi_2}} + 6\ u_{1\,\mathrm{Al,Ni}} \\
{}^0L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Cr,Ni:Al}} &= 1.5\ \alpha_{\mathrm{AlCrNi_2}} + 6\ u_{1\,\mathrm{Cr,Ni}} \\
{}^1L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni:Cr}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{AlCrNi_2}} + 3u_{4\,\mathrm{Al,Ni}} \\
{}^1L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Cr,Ni:Al}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{AlCrNi_2}} \\
{}^1L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Cr:Al,Ni}} &= u_{4\,\mathrm{Al,Ni}}
\end{aligned}
$$

B.3.3 Al-Cr-Ta

Phase L12, métastable

Description : $(\mathrm{Al,Cr,Ta})_{0.75}\ (\mathrm{Al,Cr,Ta})_{0.25}$ [4.1]

$${}^0L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Cr:Ta}} = 6\ u_{1\,\mathrm{Al,Cr}}$$

B.3.4 Al-Cr-Ti

Phase L12, métastable

Description : $(Al,Cr,Ti)_{0.75}$ $(Al,Cr,Ti)_{0.25}$ [4.2]

$${}^{0}L^{L12}_{Al,Cr:Ti} = 6\ u_{1\,Al,Cr}$$

B.3.5 Al-Ni-Ta

Phase liquide

Description : Redlich-Kister-Muggianu [3.4]

$${}^{0}L^{liq.}_{Al,Ni,Ta} = -57\,160$$
$${}^{1}L^{liq.}_{Al,Ni,Ta} = -57\,160$$
$${}^{2}L^{liq.}_{Al,Ni,Ta} = -57\,160$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister-Muggianu [3.4]

$${}^{0}L^{A1}_{Al,Ni,Ta} = -79\,860$$
$${}^{1}L^{A1}_{Al,Ni,Ta} = -79\,860$$
$${}^{2}L^{A1}_{Al,Ni,Ta} = -79\,860$$

Phase L12

Description : $(Al,Ni,Ta)_{0.75}$ $(Al,Ni,Ta)_{0.25}$ [3.4]

$$\alpha_{AlNi_2Ta} = +31270$$

$$L^{L12}_{Al,Ni,Ta:Al} = -1.5\ \alpha_{AlNi_2Ta}$$
$$L^{L12}_{Al,Ni,Ta:Ni} = 6\ \alpha_{AlNi_2Ta}$$
$$L^{L12}_{Al,Ni,Ta:Ta} = -1.5\ \alpha_{AlNi_2Ta}$$
$${}^{0}L^{L12}_{Al,Ni:Ta} = 1.5\ \alpha_{AlNi_2Ta} + 6\ u_{1\,Al,Ni}$$
$${}^{0}L^{L12}_{Ni,Ta:Al} = 1.5\ \alpha_{AlNi_2Ta} + 6\ u_{1\,Ni,Ta}$$
$${}^{1}L^{L12}_{Al,Ni:Ta} = -1.5\ \alpha_{AlNi_2Ta} + 3\ u_{4\,Al,Ni}$$
$${}^{1}L^{L12}_{Ni,Ta:Al} = 1.5\ \alpha_{AlNi_2Ta} + 3\ u_{4\,Ni,Ta}$$
$${}^{1}L^{L12}_{Ta:Al,Ni} = u_{4\,Al,Ni}$$
$${}^{1}L^{L12}_{Al:Ni,Ta} = u_{4\,Ni,Ta}$$

Phase B2

Description : (Al,Ni,Ta) (Ni,Ta,□)[13] ou (Al,Ni,Ta,□) (Al,Ni,Ta,□) [3.4]

$${}^{0}L^{B2}_{Al,Ta:Ni} = -162\,390$$
$${}^{0}L^{B2}_{Ni:Al,Ta} = -162\,390$$

[13] Les paramètres n'ayant aucune signification pour ce modèle doivent être ignorés.

Phase π

Description : $(\mathrm{Ni})_6\ (\mathrm{Al})_1\ (\mathrm{Ta})_1$ [3.4]

$$
\begin{aligned}
&{}^{\circ}G^{\pi}_{\mathrm{Ni:Al:Ta}} - 6.0\ {}^{\circ}H^{p,\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}} - 1.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}} - 1.0\ {}^{\circ}H^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ta}} \\
&\quad = 8\ (-44\,026.305 + 4.106938\ T\ ) + 6\ \mathrm{GHSERNI} + \ \mathrm{GHSERTA} + \ \mathrm{GHSERAL}
\end{aligned}
$$

B.3.6 Al-Ni-Ti

Phase liquide

Description : Redlich-Kister-Muggianu [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} &= -93\,870 \\
{}^{1}L^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} &= -34\,870 \\
{}^{2}L^{\mathrm{liq.}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} &= -24\,890
\end{aligned}
$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister-Muggianu [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} &= \ \ 77\,090 \\
{}^{1}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} &= \ \ 0 \\
{}^{2}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} &= -250\,830
\end{aligned}
$$

Phase A2

Description : Redlich-Kister-Muggianu [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} &= -95\,720 \\
{}^{1}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} &= -95\,720 \\
{}^{2}L^{\mathrm{A2}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti}} &= -95\,720
\end{aligned}
$$

Phase L12

Description : $(\mathrm{Al,Ni,Ti})_{0.75}\ (\mathrm{Al,Ni,Ti})_{0.25}$ [3.5]

$$\alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}} = 33\,396 - 1.86\ T$$

$$
\begin{aligned}
L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti:Al}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}} \\
L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti:Ni}} &= 6\ \alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}} + \ \alpha_{\mathrm{NiTi_3}} - 1.5\ \alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}} \\
L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti:Ti}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}} - 1.5\ \alpha_{\mathrm{NiTi_3}} - 1.5\ \alpha_{\mathrm{Ni_2Ti_2}} \\
{}^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni:Ti}} &= 1.5\ \alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}} + 6\ u_{1\,\mathrm{Al,Ni}} \\
{}^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ti:Ni}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{NiTi_3}} \\
{}^{0}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni,Ti:Al}} &= 1.5\ \alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}} + 6\ u_{1\,\mathrm{Ni,Ti}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ni:Ti}} &= -1.5\ \alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}} + 3\ u_{4\,\mathrm{Al,Ni}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al,Ti:Ni}} &= 0.5\ \alpha_{\mathrm{NiTi_3}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ni,Ti:Al}} &= 1.5\ \alpha_{\mathrm{AlNi_2Ti}} + 3\ u_{4\,\mathrm{Ni,Ti}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Ti:Al,Ni}} &= u_{4\,\mathrm{Al,Ni}} \\
{}^{1}L^{\mathrm{L12}}_{\mathrm{Al:Ni,Ti}} &= u_{4\,\mathrm{Ni,Ti}}
\end{aligned}
$$

Phase B2

Description : (Al,Ni,Ti,□) (Al,Ni,Ti,□) [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Al,Ti}} &= -75\,846 + 29.7\ T \\
{}^1L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Ni:Al,Ti}} &= -1\,020 \\
{}^0L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ti:Ni}} &= -75\,846 + 29.7\ T \\
{}^1L^{\mathrm{B2}}_{\mathrm{Al,Ti:Ni}} &= -1\,020
\end{aligned}
$$

Phase η Ni_3Ti

Description : $(Al,Ni,Ti)_3$ (Al,Ni,Ti) [3.5]

$$
{}^0L^{\eta}_{\mathrm{Ni:Al,Ti}} = -22\,973
$$

Phase μ

Description : $(Al,Ti)_{16}$ $(Ni)_6$ $(Ti)_7$ [3.5]

$$
\begin{aligned}
&{}^\circ G^{\mu}_{\mathrm{Al:Ni:Ti}} - 16\ {}^\circ H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 6\ {}^\circ H^{p,\mathrm{A1}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 7\ {}^\circ H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) \\
&\quad = 29\ (-45\,106\ ) + 16\ \mathrm{GHSERAL} + 6\ \mathrm{GHSERNI} + 7\ \mathrm{GHSERTI} \\
&{}^0L^{\mu}_{\mathrm{Al,Ti:Ni:Ti}} = 29\ (-39\,730\ )
\end{aligned}
$$

Phase C14

Description : $(Al,Ni,Ti)_2$ $(Al,Ni,Ti)_1$ [3.5]

$$
\begin{aligned}
{}^0L^{C14}_{\mathrm{Al,Ti:Ni}} &= -454\,000 + 208.5\ T \\
{}^0L^{C14}_{\mathrm{Al:Ni,Ti}} &= -188\,200
\end{aligned}
$$

Phase Al_3Ti-DO_{19}, métastable

Description : $(Al,Ni,Ti)_{.75}$ $(Al,Ni,Ti)_{0.25}$ [3.5]

$$
\begin{aligned}
L^{\mathrm{DO19}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti:Al}} &= -9\,225 \\
L^{\mathrm{DO19}}_{\mathrm{Al,Ni,Ti:Ti}} &= 9\,225 \\
{}^0L^{\mathrm{DO19}}_{\mathrm{Ni,Ti:Al}} &= 5\,535 \\
{}^0L^{\mathrm{DO19}}_{\mathrm{Al,Ti:Ni}} &= -28\,302 \\
{}^0L^{\mathrm{DO19}}_{\mathrm{Al,Ni:Ti}} &= -5\,535 \\
{}^1L^{\mathrm{DO19}}_{\mathrm{Ni,Ti:Al}} &= -1\,845 \\
{}^1L^{\mathrm{DO19}}_{\mathrm{Al,Ti:Ni}} &= 7\,500 - 4.8\ T \\
{}^1L^{\mathrm{DO19}}_{\mathrm{Ni:Al,Ti}} &= 2\,500 - 1.6\ T \\
{}^1L^{\mathrm{DO19}}_{\mathrm{Al,Ni:Ti}} &= -1\,845
\end{aligned}
$$

Phase $NiTi_2$

Description : $(Ni)_1$ $(Al,Ti)_2$ [92Sau] [3.5]

$$
{}^0L^{NiTi_2}_{\mathrm{Ni:Ti}} = -869\,600 + 367\ T
$$

Phase L21

Description : (Al,Ni,Ti)$_{0.5}$ (Al,Ni,Ti)$_{0.5}$ (Ni,□)$_1$ [3.5]

$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Ti:Ni}} - 0.5\ ^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 1.0\ ^{\circ}H^{p,\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 0.5\ ^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = -160\,940 + 37.1\ T + 0.5\ \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GBCCNI} + 0.5\ \mathrm{GBCCTI}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Al:Ni}} - 0.5\ ^{\circ}H^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Al}}(298.15K) - 1.5\ ^{\circ}H^{p,\mathrm{A2}}_{\mathrm{Ni}}(298.15K) - 0.5\ ^{\circ}H^{\mathrm{A3}}_{\mathrm{Ti}}(298.15K) = -160\,940 + 37.1\ T + 0.5\ \mathrm{GBCCAL} + \mathrm{GBCCNI} + 0.5\ \mathrm{GBCCTI}$$

$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al,Ti:Al:Ni}} = 19\,013 - 10.35\ T$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al,Ti:Al,Ti:Ni}} = 50\,000$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Al,Ti:Ni}} = 19\,013 - 10.35\ T$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ni,Ti:Al:Ni}} = 26\,510 - 42.0\ T$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Al,Ni:Ni}} = -68\,190 + 20.0\ T$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Al,Ti:Ni}} = 38\,814 - 24.1\ T$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Ti:Al:Ni,\square}} = -88\,377 + 0.51\ T$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Ni,Ti:Ni}} = 26\,510 - 42.0\ T$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al,Ni:Ti:Ni}} = -68\,190 + 20.0\ T$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al,Ti:Ti:Ni}} = 38\,814 - 24.1\ T$$
$$^{0}L^{\mathrm{L21}}_{\mathrm{Al:Ti:Ni,\square}} = -88\,377 + 0.51\ T$$

B.3.7 Cr-Ni-Ta

Phase liquide

Description : Redlich-Kister-Muggianu [3.1]

$$^{0}L^{liq}_{\mathrm{Cr,Ni,Ta}} = -289\,800 + 96.6\ T$$
$$^{1}L^{liq}_{\mathrm{Cr,Ni,Ta}} = +72\,000 - 24.0\ T$$
$$^{2}L^{liq}_{\mathrm{Cr,Ni,Ta}} = -363\,600 + 121.2\ T$$

Phase A1

Description : Redlich-Kister-Muggianu [3.1]

$$^{0}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr,Ni,Ta}} = -247\,800 + 82.6\ T$$
$$^{1}L^{\mathrm{A1}}_{\mathrm{Cr,Ni,Ta}} = +42\,600 - 14.2\ T$$

Phase C14

Description : (Cr,Ni,Ta)$_2$ (Cr,Ni,Ta) [3.1]

$$^{0}L^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Ni:Cr,Ta}} = -43\,197$$
$$^{0}L^{\mathrm{C14}}_{\mathrm{Cr,Ni:Ta}} = -24\,612$$

Phase C15

Description : (Cr,Ni,Ta)$_2$ (Cr,Ni,Ta) [3.1]

Phase L12, métastable

Description : $(Cr,Ni,Ta)_{0.75}$ $(Cr,Ni,Ta)_{0.25}$ [4.1]

$$
\begin{aligned}
{}^{0}L^{L12}_{Cr,Ni:Ta} &= \ 6.0\ u_{1\,Cr,Ni} \\
{}^{0}L^{L12}_{Ni,Ta:Cr} &= \ 6.0\ u_{1\,Ni,Ta} \\
{}^{1}L^{L12}_{Ni,Ta:Cr} &= \ 3.0\ u_{4\,Ni,Ta} \\
{}^{1}L^{L12}_{Cr:Ni,Ta} &= \ u_{4\,Ni,Ta}
\end{aligned}
$$

B.3.8 Cr-Ni-Ti

Phase L12, métastable

Description : $(Cr,Ni,Ti)_{0.75}$ $(Cr,Ni,Ti)_{0.25}$ [4.2]

$$
\begin{aligned}
L^{L12}_{Cr,Ni,Ti:Ni} &= \ \alpha_{NiTi_3} - 1.5\ \alpha_{Ni_2Ti_2} \\
L^{L12}_{Cr,Ni,Ti:Ti} &= -1.5\ \alpha_{NiTi_3} - 1.5\ \alpha_{Ni_2Ti_2} \\
{}^{0}L^{L12}_{Cr,Ni:Ti} &= \ 6.0\ u_{1\,Cr,Ni} \\
{}^{0}L^{L12}_{Cr,Ti:Ni} &= -1.5\ \alpha_{NiTi_3} \\
{}^{0}L^{L12}_{Ni,Ti:Cr} &= \ 6.0\ u_{1\,Ni,Ti} \\
{}^{1}L^{L12}_{Cr,Ti:Ni} &= \ 0.5\ \alpha_{NiTi_3} \\
{}^{1}L^{L12}_{Ni,Ti:Cr} &= 3.0\ u_{4\,Ni,Ti} \\
{}^{1}L^{L12}_{Cr:Ni,Ti} &= \ u_{4\,Ni,Ti}
\end{aligned}
$$

B.4 Systèmes quaternaires

B.4.1 Al-Cr-Ni-Ta

Phase L12

Description : $(Al,Cr,Ni,Ta)_{0.75}$ $(Al,Cr,Ni,Ta)_{0.25}$ [4.2]

$$
\begin{aligned}
L^{L12}_{Al,Cr,Ni:Ta} &= -1.5\ \alpha_{AlNi_2Ta} \\
L^{L12}_{Al,Cr,Ta:Ni} &= \ 0 \\
L^{L12}_{Al,Ni,Ta:Cr} &= -1.5\ \alpha_{AlCrNi_2} \\
L^{L12}_{Cr,Ni,Ta:Al} &= -1.5\ \alpha_{AlCrNi_2} - 1.5\ \alpha_{AlNi_2Ta}
\end{aligned}
$$

B.4.2 Al-Cr-Ni-Ti

Phase L12

Description : $(Al,Cr,Ni,Ti)_{0.75}$ $(Al,Cr,Ni,Ti)_{0.25}$ [4.2]

$$
\begin{aligned}
L^{L12}_{Al,Cr,Ni:Ti} &= -1.5\ \alpha_{AlNi_2Ti} \\
L^{L12}_{Al,Cr,Ti:Ni} &= \ \alpha_{NiTi_3} \\
L^{L12}_{Al,Ni,Ti:Cr} &= -1.5\ \alpha_{AlCrNi_2} \\
L^{L12}_{Cr,Ni,Ti:Al} &= -1.5\ \alpha_{AlCrNi_2} - 1.5\ \alpha_{AlNi_2Ti}
\end{aligned}
$$

Table des matières

1 Modélisation thermodynamique des phases **5**

1.1 Phases de composition fixe 5

1.1.1 Eléments purs 5

1.1.2 Composés stœchiométriques 7

1.2 Solutions de substitution 8

1.2.1 Systèmes binaires 8

1.2.2 Systèmes ternaires 9

1.2.3 Systèmes d'ordre supérieur 11

1.3 Composés non-stœchiométriques 12

1.3.1 Présentation du modèle en sous-réseaux 12

1.3.2 Substitution sur un seul sous-réseau 16

1.3.3 Substitution sur deux sous-réseaux 21

1.4 Phases ordonnées cubiques à faces centrées 34

1.4.1 Transition ordre-désordre de la structure c.f.c. 34

1.4.2 Description de la phase $L1_2$ par deux sous-réseaux 36

1.4.3 Description de la phase $L1_2$ par quatre sous-réseaux 44

1.4.4 Séparation des contributions dues à la mise en ordre et au désordre 50

2 Evaluation thermodynamique des systèmes binaires **53**

2.1 Cr-Ta 55

2.1.1 Données expérimentales 55

2.1.2 Modélisation thermodynamique des phases 56

2.1.3 Optimisation et résultats 58

2.1.4 Conclusion 61

2.2 Al-Co 64

2.2.1 Données expérimentales 64

2.2.2 Modélisation thermodynamique des phases 68

2.2.3 Hypothèses d'optimisation 69

2.2.4 Procédure d'optimisation et résultats 71

2.2.5 Conclusion 75

2.3 Al-Ni 76

2.3.1 Données expérimentales 76

2.3.2 Evaluations thermodynamiques antérieures 80

2.3.3 Modélisation thermodynamique des phases 80

2.3.4 Procédure d'optimisation 83

2.3.5 Résultats et discussion 85

2.3.6 Conclusion 94

3 Evaluation thermodynamique des systèmes ternaires 95
3.1 Cr-Ni-Ta . . . 96
3.1.1 Données expérimentales . . . 96
3.1.2 Modélisation thermodynamique des phases . . . 99
3.1.3 Résultats . . . 103
3.2 Al-Co-Ni . . . 109
3.2.1 Données expérimentales . . . 109
3.2.2 Modélisation thermodynamique des phases . . . 111
3.2.3 Résultats . . . 113
3.3 Al-Cr-Ni . . . 117
3.3.1 Données expérimentales . . . 117
3.3.2 Description thermodynamique des phases . . . 119
3.3.3 Optimisation . . . 121
3.3.4 Résultats . . . 123
3.4 Al-Ni-Ta . . . 130
3.4.1 Données expérimentales . . . 130
3.4.2 Modélisation thermodynamique des phases . . . 131
3.4.3 Résultats et discussion . . . 134
3.4.4 Conclusion . . . 140
3.5 Al-Ni-Ti . . . 141
3.5.1 Données expérimentales . . . 141
3.5.2 Modélisation thermodynamique des phases . . . 143
3.5.3 Processus d'optimisation . . . 151
3.5.4 Résultats . . . 153
3.6 Cr-Ni-Ti . . . 159
3.6.1 Données expérimentales . . . 159
3.6.2 Modélisation thermodynamique des phases . . . 159
3.6.3 Résultats . . . 161

4 Evaluation thermodynamique des systèmes quaternaires 163
4.1 Al-Cr-Ni-Ta . . . 163
4.2 Al-Cr-Ni-Ti . . . 166
4.3 Conclusion . . . 169

A Contraintes pour modéliser les phases ordonnées avec deux sous-réseaux 187
A.1 Contraintes imposées par un extremum de G pour la phase désordonnée décrite par deux sous-réseaux . . . 187
A.1.1 Cas d'un système binaire . . . 187
A.1.2 Cas d'un système ternaire . . . 190
A.2 Contraintes imposées au modèle à deux sous-réseaux par le modèle à quatre sous-réseaux . . . 198
A.2.1 Cas d'un système binaire . . . 198
A.2.2 Cas d'un système ternaire . . . 201
A.2.3 Cas d'un système quaternaire . . . 206

B Description thermodynamique des phases **211**
B.1 Eléments purs . . . 211
B.1.1 Aluminium . . . 211
B.1.2 Cobalt . . . 213
B.1.3 Chrome . . . 214
B.1.4 Nickel . . . 216
B.1.5 Titane . . . 218
B.1.6 Tantale . . . 220
B.2 Systèmes binaires . . . 221
B.2.1 Al-Co . . . 222
B.2.2 Al-Cr . . . 223
B.2.3 Al-Ni . . . 225
B.2.4 Al-Ta . . . 228
B.2.5 Al-Ti . . . 230
B.2.6 Co-Ni . . . 232
B.2.7 Cr-Ni . . . 233
B.2.8 Cr-Ta . . . 235
B.2.9 Cr-Ti . . . 237
B.2.10 Ni-Ta . . . 238
B.2.11 Ni-Ti . . . 240
B.3 Systèmes ternaires . . . 243
B.3.1 Al-Co-Ni . . . 243
B.3.2 Al-Cr-Ni . . . 243
B.3.3 Al-Cr-Ta . . . 244
B.3.4 Al-Cr-Ti . . . 245
B.3.5 Al-Ni-Ta . . . 245
B.3.6 Al-Ni-Ti . . . 246
B.3.7 Cr-Ni-Ta . . . 248
B.3.8 Cr-Ni-Ti . . . 249
B.4 Systèmes quaternaires . . . 249
B.4.1 Al-Cr-Ni-Ta . . . 249
B.4.2 Al-Cr-Ni-Ti . . . 249

Liste des figures

1.1 Relations entre la composition dans un système ternaire et les compositions définies par le modèle de Muggianu [85Mug] dans les systèmes binaires constitutifs. 10
1.2 Ensemble des compositions décrit par le modèle (A,C) B_2. 16
1.3 Enthalpie libre molaire d'un composé décrit par $(A,B)_{\frac{1}{3}}B_{\frac{2}{3}}$ à 1000K . . . 18
1.4 Enthalpies libres molaires d'une phase modélisée $(A,\Box)_a$ B_b 20
1.5 Ensemble des compositions définies par le modèle (A,C) $(B,D)_2$. 22
1.6 Représentation de l'ensemble des répartitions de site possibles pour le modèle $(A,C)_a$ $(B,D)_b$. 22
1.7 Enthalpie libre molaire de référence ${}^{ref}G^{\varphi}$ d'un composé décrit par $(A,C)_a$ $(B,D)_b$ en fonction de la répartition sur les sous-réseaux 23
1.8 Enthalpie libre molaire idéale ${}^{id}G^{\varphi}$ d'un composé décrit par $(A,C)_a$ $(B,D)_b$ en fonction de la répartition sur les sous-réseaux pour a=1 et b=2, à 1000K, en kJ/mol. 24
1.9 Enthalpie libre molaire ${}^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi}$, en kJ/mol, à 1000K, pour un composé décrit par $(A,C)_a$ $(B,D)_b$ avec a=1, b=2, en fonction de la répartition sur les sous-réseaux 25
1.10 Ensemble des répartions de site définies par le modèle $(A,B)_a$ $(A,B)_b$. . . 27
1.11 Enthalpie libre molaire d'un composé décrit par le modèle $(A,B)_a(A,B)_b$ en fonction de sa composition globale. 27
1.12 Enthalpie libre molaire ${}^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi}$, en kJ/mol, à 1000K, en fonction de la répartition sur les sous-réseaux pour $(A,B)_a(A,B)_b$ avec a=1, b=2 . . . 28
1.13 Représentation schématique des structures A2 et B2. 31
1.14 Ensemble des répartitions de site décrit par le modèle $(A,B)_a$ $(B,\Box)_b$. . . 32
1.15 Représentation schématique des structures des phases A1 et $L1_2$. 34
1.16 Représentation schématique de la structure $L1_0$. 35
1.17 Ensemble des répartitions de site décrit par le modèle $(A,B)_a$ $(A,B)_b$ . . . 37
1.18 ${}^{ref}G^{ord}$ et ${}^{id}G^{ord}$, en kJ/mol d'atomes, à 1000K, d'une phase ordonnée . 40
1.19 ${}^{ex}G^{ord}$ et G_m^{ord}, en kJ/mol d'atomes, à 1000K, d'une phase ordonnée . . 41
1.20 G_m^{ord}, à composition constante, en fonction de la répartition sur les sites, . 42
1.21 G_m^{ord}, à composition constante, en fonction de la répartition sur les sites, . 43

2.1 Système Cr-Ta. Diagramme de phases calculé 61
2.2 Système Cr-Ta. Détail du diagramme de phases calculé avec les différents modèles comparé à quelques points expérimentaux □ [69Rud], ◯ [87Ven] 62
2.3 Système Cr-Ta. Activité du Cr à 1472K. 63
2.4 Système Al-Co. Diagramme de phases calculé et points expérimentaux. . 64
2.5 Système Al-Co. Enthalpies de formation expérimentales d'alliages solides. 68
2.6 Système Al-Co. Réactions invariantes. 72

2.7 Système Al-Co. Enthalpie libre partielle de l'aluminium dans la phase liquide calculée à 1950K et 1873K 73
2.8 Système Al-Co. Enthalpie de mélange calculée à 1100K. 73
2.9 Système Al-Co. Enthalpie libre partielle de l'aluminium calculée à 1273K 74
2.10 Système Al-Ni. Données expérimentales du diagramme de phase. 77
2.11 Système Al-Ni. Diagramme de phases calculé [88Ans] 81
2.12 Système Al-Ni. Réactions eutectique et péritectique impliquant la phase γ' [88Ans]. 81
2.13 Système Al-Ni. Diagramme de phases calculé et points expérimentaux. . 86
2.14 Système Al-Ni. Réactions eutectique et péritectique calculées. 86
2.15 Système Al-Ni. Enthalpie de formation d'alliages calculée à 1800K référée aux éléments liquides, comparée aux résultats expérimentaux disponibles. 87
2.16 Système Al-Ni. Enthalpies libres partielles dans la phase liquide calculées à 2000K référées aux éléments liquides, comparées aux données expérimentales disponibles. 88
2.17 Système Al-Ni. Enthalpie de formation des phases solides calculée à 1100K 89
2.18 Système Al-Ni. Enthalpies libres partielles calculées à 1273K (—) et 1600K (– – –) référées au nickel c.f.c. A1 et à l'aluminium liquide. 89
2.19 Système Al-Ni. Capacité calorifique d'un alliage à 76 % at. de Ni. . . . 90
2.20 Influence des paramètres du modèle à quatre sous-réseaux. 93

3.1 Système Cr-Ni-Ta. Résultats expérimentaux obtenus par Nash et Schnitty. 97
3.2 Système Cr-Ni. Diagramme calculé [SGTE]. 100
3.3 Système Ni-Ta. Diagramme calculé [94Ans]. 100
3.4 Système Cr-Ni-Ta. Section isotherme à 1273 K. 104
3.5 Système Cr-Ni-Ta. Section isotherme à 1453 K. 104
3.6 Système Cr-Ni-Ta. Isoplèthe à 30 % at. en Cr. 105
3.7 Système Cr-Ni-Ta. Isoplèthe à 10 % at. en Ta. 105
3.8 Système Cr-Ni-Ta. Projection des lignes monovariantes du liquidus. . . 106
3.9 Système Cr-Ni-Ta. Isothermes du liquidus. 106
3.10 Système Cr-Ni-Ta. Projection des lignes monovariantes du solidus. . . 107
3.11 Système Cr-Ni-Ta. Schéma réactionnel de solidification. 108
3.12 Comparaison des points expérimentaux de Schramm [41Sch1,41Sch2] avec les diagrammes de phases calculés pour les systèmes binaires Al-Co et Al-Ni. 109
3.13 Système Al-Co-Ni. Points expérimentaux de Schramm [41Sch3] et de Jia *et al.* [94Jia] à 1273 et 1473 K. 110
3.14 Système Ni-Co. Diagramme calculé [SGTE]. 111
3.15 Système Al-Co-Ni. Sections isoplèthes calculées comparées aux points expérimentaux de Schramm [41Sch3]. 114
3.16 Système Al-Co-Ni. Sections isothermes calculées comparées aux points expérimentaux de Schramm [41Sch3] et Jia *et al.* [94Jia]. 115
3.17 Système Al-Co-Ni. Enthalpie de formation de la phase γ' calculée comparée aux valeurs expérimentales de Kek *et al.* [90Kek]. 116
3.18 Système Al-Ni. Comparaison des résultats de différents auteurs avec les équilibres liquide/γ calculés. 119
3.19 Système Al-Cr. Diagramme calculé [92Sau]. 120

3.20 Système Al-Cr-Ni. (a): comparaison des lignes monovariantes du liquidus calculées et des résultats de David [90Dav] et de Kornilov [53Kor]. (b): isothermes calculées du liquidus. 124
3.21 Système Al-Cr-Ni. Isoplèthe x_{Cr}= 5% comparée aux températures de liquidus mesurées par David [90Dav] pour cette section. 125
3.22 Système Al-Cr-Ni. Isoplèthe $x_{Al} = x_{Ni}$ comparée à la section expérimentale de Bagaryatskiy [58Bag2]. 126
3.23 Système Al-Cr-Ni. sections isothermes (a): à 1423 K (b): à 1123 K. . . . 127
3.24 Système Al-Ta. Diagramme de phases calculé [90Kat]. 131
3.25 Système Al-Ni-Ta. (a): comparaison des lignes monovariantes du liquidus calculées et des résultats de Willemin [86Wil]. (b): indexation des équilibres invariants. 134
3.26 Système Al-Ni-Ta. (a): isothermes du liquidus. (b): conodes liquide/γ calculées comparées aux résultats de Willemin [86Wil] et Lacaze [85Lac]. 137
3.27 Système Al-Ni-Ta. Isoplèthe $x_{\mathrm{Ni}} = 75\%$ 137
3.28 Système Al-Ni-Ta. Section isotherme à 1523K 139
3.29 Système Al-Ni-Ta. Section isotherme à 1300K 139
3.30 Système Al-Ti. Diagramme calculé [90Sau]. 144
3.31 Système Ni-Ti. Diagramme calculé [90Sau]. 145
3.32 Système Al-Ni-Ti. (a): comparaison des lignes monovariantes du liquidus calculées avec les points expérimentaux de Nash et West[85Nas], Willemin [86Wil] et Simonsson [90Sim]. (b): indexation des équilibres invariants calculés. 154
3.33 Système Al-Ni-Ti. Isoplèthe calculée pour $x_{\mathrm{Ni}} = 50\%$ 156
3.34 Système Al-Ni-Ti. Isoplèthe calculée pour $x_{\mathrm{Ti}} = 6\%$ 156
3.35 Système Al-Ni-Ti. (a): isothermes calculées de la nappe liquidus dans le domaine riche en nickel. (b): conodes liquide/γ calculées comparées aux résultats de Willemin [86wil] 157
3.36 Système Al-Ni-Ti. Section isotherme à 1523K. 158
3.37 Système Al-Ni-Ti. Section isotherme calculée à 1173 K. 158
3.38 Système Cr-Ti. Diagramme calculé [92Sau]. 160
3.39 Système Cr-Ni-Ti. Sections isothermes calculées à 1023 et 1273 K comparées aux points expérimentaux de Taylor [51Tay]. 162
3.40 Système Cr-Ni-Ti. (a): Section isotherme calculée à 1423 K comparée aux points expérimentaux de Taylor[51Tay]. (b): Isoplèthe à 20 % de chrome en poids comparée aux résultats de Kornilov [55Kor2]. 162

4.1 Système Al-Cr-Ni-Ta. Section isotherme à 1523K et 1273K à fraction atomique constante en nickel $x_{\mathrm{Ni}} = 75\%$ (—) et 76% (– – –). 165
4.2 Système Al-Cr-Ni-Ti. Section isotherme calculée (—) à 1523K à fraction atomique constante en nickel $x_{\mathrm{Ni}} = 75\%$ comparée aux résultats expérimentaux de David [90Dav] (– – –). 168

Liste des tableaux

2.1 Système Cr-Ta. Données expérimentales utilisées. 55
2.2 Système Cr-Ta. Enthalpie de formation de Cr_2Ta(LT) à 1693K. 63
2.3 Système Al-Co. Données expérimentales du diagramme de phases. 66
2.4 Système Al-Co. Données thermodynamiques expérimentales. 67
2.5 Phases stables dans le système Al-Ni 76
2.6 Système Al-Ni. Données expérimentales d'enthalpie de formation et d'enthalpie partielle. 78
2.7 Système Al-Ni. Données expérimentales d'activité. 79
2.8 Système Al-Ni. Réactions invariantes calculées. 87
2.9 Propriétés thermodynamiques de la phase γ' (Ni_3Al). 90

3.1 Système Cr-Ni-Ta. Données expérimentales utilisées. 98
3.2 Composés intermétalliques stables dans le système Ni-Ta 101
3.3 Système Al-Co-Ni. Equilibre invariant $liq. = \gamma + \gamma' + \beta$ 113
3.4 Système Al-Cr-Ni. Données expérimentales. 118
3.5 Phases stables dans le système Al-Cr 120
3.6 Système Al-Cr-Ni. Données expérimentales utilisées lors de l'optimisation. 124
3.7 Système Al-Cr-Ni. Réactions invariantes calculées 128
3.8 Système Al-Cr-Ni. Enthalpies libres molaires de formation des phases participant aux équilibres triphasés à 1423K, référées à l'aluminium liquide, au chrome c.c. et au nickel c.f.c. à 1423K. 128
3.9 Système Al-Cr-Ni. Enthalpies molaires de formation d'alliages solides, référées à l'aluminium c.f.c., au chrome c.c. et au nickel c.f.c. à 298.15K. 129
3.10 Composés intermétalliques stables dans le système Al-Ta 132
3.11 Système Al-Ni-Ta. Réactions invariantes du liquidus calculées 135
3.12 Système Al-Ni-Ta. Réactions invariantes du liquidus calculées 136
3.13 Composés intermétalliques stables dans le système Al-Ti 144
3.14 Composés intermétalliques stables dans le système Ni-Ti 145
3.15 Système Al-Ni-Ti. Réactions invariantes du liquidus calculées 154
3.16 Système Al-Ni-Ti. Réactions invariantes du liquidus calculées 155

4.1 Système Al-Cr-Ni-Ta. Composition de l'alliage "quaternaire" étudié par Dharwadkar *et al.* [92Dha] 165
4.2 Système Al-Cr-Ni-Ta. Solvus et solidus calculés et expérimentaux [92Dha] pour un alliage contenant en p% 15.20 Cr, 4.90 Al et 3.11 Ta 165
4.3 Système Al-Cr-Ni-Ti. Comparaison des liquidus calculés avec les résultats de David [90Dav] 167
4.4 Système Al-Cr-Ni-Ti. Comparaison des équilibres biphasés γ/γ' calculés à 1123K avec les résultats de Dreshfield *et al.* [74Dre] 169