



HAL
open science

Développement d'outils de modélisation thermodynamique pour la prédiction de l'état métallurgique d'alliages à base zirconium

Paul Lafaye

► **To cite this version:**

Paul Lafaye. Développement d'outils de modélisation thermodynamique pour la prédiction de l'état métallurgique d'alliages à base zirconium. Matériaux. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1125 . tel-01789667

HAL Id: tel-01789667

<https://theses.hal.science/tel-01789667>

Submitted on 11 May 2018

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

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



UNIVERSITÉ
— PARIS-EST



THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences des matériaux

École doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

présentée et soutenue par

Paul Lafaye

Le 27 Octobre 2017

Développement d'outils de modélisation thermodynamique pour la prédiction de l'état métallurgique d'alliages à base de zirconium

Co-dirigée par

Dr. Caroline Toffolon-Masclat, Dr. Jean-Claude Crivello et Dr. Jean-Marc Joubert

Devant le Jury :

Pr. Ivan Guillot	ICMPE, Thiais (Président du Jury)
Pr. Jean-Marc Fiorani	IJL, Nancy (Rapporteur)
Dr. Olivier Dezellus	LMI, Villeurbanne (Rapporteur)
Dr. Emmanuel Clouet	CEA Saclay, Gif-sur-Yvette (Examineur)
Dr. Antoine Ambard	EDF, Moret-sur-Loing (Invité)
M. Florent Bourlier	Areva NP, Lyon (Invité)
Dr. Caroline Toffolon-Masclat	CEA Saclay, Gif-sur-Yvette (Directrice de thèse)
Dr. Jean-Claude Crivello	ICMPE, Thiais (Directeur de thèse)
Dr. Jean-Marc Joubert	ICMPE, Thiais (Directeur de thèse)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Service de Recherche en Métallurgie Appliquée (SRMA) du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) de Saclay ainsi qu'à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE) sous la direction collégiale de Jean-Marc Joubert, Caroline Toffolon-Mascllet et Jean-Claude Crivello.

Merci à Philippe Chapelot, directeur du Département des Matériaux pour le Nucléaire (DMN) et à Michel Latroche, directeur de l'ICMPE pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu se réaliser sans le soutien financier et amical d'EDF et d'Areva. Merci à Antoine Ambard et Florent Bourlier pour leur suivi et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté tout au long de ces trois années de travail.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Messieurs Jean-Marc Fiorani, professeur de l'Université de Lorraine et Olivier Dezellus, maître de conférences de l'Université de Lyon I d'avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également Messieurs Ivan Guillot, professeur de l'Université Paris-Est et Emmanuel Clouet, ingénieur de recherche au CEA de Saclay d'avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse. Je suis honoré de leur intérêt pour mes travaux.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Caroline Toffolon-Mascllet, Jean-Claude Crivello et Jean-Marc Joubert qui m'ont accordé leur confiance pour mener à bien ces travaux. Ils ont toujours été très attentifs et disponibles malgré leurs nombreuses autres charges. Ils ont consacré un temps très important à ma formation et à la relecture de ce manuscrit. Sans leur rigueur scientifique et leur clairvoyance, ce manuscrit n'aurait pu être d'une telle qualité. Les discussions que nous avons eues m'ont toujours beaucoup enrichi et les relations amicales que nous avons eues m'ont été très précieuses. Je n'oublie pas non plus que ce sont mes directeurs de thèse qui m'ont permis de préparer sereinement l'après thèse et ma nouvelle vie à Montréal.

Je remercie amicalement mes voisines de bureau Valérie Lalanne et Karine Provost pour la bonne ambiance qui a toujours régné. Merci à tous les doctorants, en particulier Natacha qui a soutenu sa thèse quelques semaines avant moi mais également Nicolas qui m'a fait découvrir la série Doctor Who.

Merci à tous les membres de l'équipe CMTR pour le cadre exceptionnel et la très bonne ambiance qui ont toujours fait partie de mes journées de travail. De même, je souhaiterais remercier les membres de l'équipe du LA2M et, en particulier, Jean-Christophe Brachet et Alexia Wu pour nos discussions très enrichissantes.

Mes remerciements vont également à Valérie Lalanne pour la synthèse de mes alliages, à Didier Hamon, Thomas Guilbert et Eric Leroy pour les analyses de microsonde. J'adresse de vifs remerciements à Eric Bouaravong pour m'avoir prêté main forte, lors de ma première année de thèse, pour la synthèse et les caractérisations de mes nombreux alliages. Ses qualités d'organisation et son impressionnante adresse pour les manipulations m'ont été très précieuses.

Puisque nos proches sont souvent impliqués dans nos travaux de thèse, je souhaiterais remercier ici Angelina, ma femme depuis plus de trois ans. Sa présence et toutes ses petites attentions du quotidien m'ont permis de traverser cette thèse avec plus de sérénité. Je souhaiterais également remercier mes parents sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Merci à mon père qui, malgré la distance, s'est toujours inquiété pour moi et m'a aidé à prendre du recul. Merci à ma mère pour m'avoir toujours guidé lors de choix difficiles et de m'avoir soutenu dans les moments de doutes.

Table des matières générale

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Contexte général.....	5
1. Contexte Environnemental et Energétique _____	7
2. L'énergie nucléaire _____	9
2.1 Généralités _____	9
2.2 Criticité _____	10
2.3 Types de réacteurs _____	11
3. Les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) _____	13
3.1 Généralités _____	13
3.2 Contrôle de la réaction _____	14
4. Le gainage combustible _____	15
4.1 Conditions de fonctionnement _____	16
4.2 Conditions accidentelles _____	18
4.3 Métallurgie des gaines combustibles _____	19
5. Modélisation thermodynamique – Méthode Calphad _____	21
5.1 Présentation _____	21
5.2 Outils de modélisation existants _____	22
6. Calculs DFT _____	23
7. Objectifs de la thèse _____	24
Chapitre II : Méthodologie.....	29
1. Techniques expérimentales _____	31
1.1 Synthèse des alliages métalliques _____	31
1.2 Caractérisation des systèmes métalliques à l'équilibre _____	31
2. Calculs Premiers Principes _____	35
2.1 Introduction _____	35
2.2 Généralités sur les méthodes de Premiers Principes _____	35
2.3 Résultats _____	44
3. Méthode Calphad _____	47
3.1 Modèles thermodynamiques _____	47
3.2 Calcul du diagramme de phases _____	57
3.3 Optimisation des paramètres thermodynamique _____	58

3.4	Méthodes d'extrapolation	59
4.	Conclusion	60

Chapitre III : Modélisation thermodynamique Systèmes binaires.....63

1.	Introduction	66
2.	Systèmes Binaires	67
2.1	Système Cr-Fe	67
2.2	Système Cr-Nb	74
2.3	Système Cr-Sn	80
2.4	Système Cr-Zr	87
2.5	Système Fe-Nb	93
2.6	Système Fe-Sn	101
2.7	Système Fe-Zr	108
2.8	Système Nb-Sn	116
2.9	Système Nb-Zr	122
2.10	Système Sn-Zr	127
3.	Conclusion	133

Chapitre IV : Modélisation thermodynamique Systèmes ternaires.....151

1.	Introduction	153
2.	Systèmes Ternaires	154
2.1	Système Cr-Fe-Nb	154
2.2	Système Cr-Fe-Sn	161
2.3	Système Cr-Fe-Zr	167
2.4	Système Cr-Nb-Sn	174
2.5	Système Cr-Nb-Zr	180
2.6	Système Cr-Sn-Zr	184
2.7	Système Fe-Nb-Sn	190
2.8	Système Fe-Nb-Zr	195
2.9	Système Fe-Sn-Zr	202
2.10	Système Nb-Sn-Zr	211
3.	Conclusion	215

Chapitre V : Applications.....223

1. Prédiction des Equilibres de phases	225
1.1 Equilibre de phases de l'Alliage Zr-1,0Sn-0,3Nb-0,3Fe-0,1Cr	225
1.2 Equilibre de phases de l'Alliage Zr-0,7Nb-0,3Sn-0,35Fe-0,25Cr	227
2. Gaines revêtues au Cr – Interface Zircaloy-4 / Cr	229
2.1 Diffusion de Fe à l'interface	229
2.2 Equilibres de phases à l'interface	232
3. Conclusion	234

Conclusions générales et perspectives.....237

Annexe A	241
Annexe B	269
Annexe C	279

Introduction générale

Dans de nombreux domaines industriels tels que la pétrochimie, l'automobile ou l'industrie nucléaire, le respect d'un cahier des charges précis peut conduire à l'utilisation de matériaux multi-alliés pouvant contenir jusqu'à une dizaine d'éléments. Pour de tels matériaux, les études expérimentales peuvent représenter un véritable défi ainsi qu'un investissement financier et temporel très important. Pis, dans certains cas, la complexité des systèmes étudiés peut rendre totalement impossible une étude expérimentale directe qui devra alors porter sur des matériaux modèles dont on espère qu'ils reproduiront fidèlement le comportement du matériau réel. Dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), les gaines combustibles subissent des sollicitations extrêmes tout en devant répondre à des critères de performances et de sûreté de plus en plus exigeants. Les équilibres de phases et la microstructure des gaines doivent donc être parfaitement contrôlés. Les matériaux utilisés pour le gainage combustible étant des matériaux multi-alliés, il peut être très intéressant de faire appel à des outils de modélisation. En effet, il serait particulièrement utile de pouvoir prédire les équilibres de phases et les évolutions microstructurales ayant lieu au sein de la gaine en fonction des variations de température et de composition chimique de l'alliage, la précipitation de phases fragiles induites par la présence des éléments d'alliage, de pouvoir calculer des paramètres thermodynamiques tels que des activités, des potentiels chimiques ou des capacités calorifiques mais aussi de tester de nouvelles compositions d'alliages.

La méthode la plus adaptée pour traiter des systèmes multi-alliés est la méthode Calphad (CALculation of Phase Diagrams). Il s'agit d'une méthode semi-empirique, consistant à décrire par des fonctions mathématiques les énergies de Gibbs (enthalpies libres) de toutes les phases constitutives d'un système en ajustant certains paramètres. Son intérêt principal est qu'elle permet de construire une modélisation thermodynamique d'un système complexe à l'aide de données relatives à ses sous-systèmes de degré inférieur. L'étude d'un système par la méthode Calphad s'appuie sur un ensemble de données expérimentales relatives aux structures cristallographiques des phases intermétalliques du système considéré, aux équilibres de phases, ainsi qu'à des mesures de paramètres thermodynamiques. Ainsi, le CEA a développé dans les années 2000 et selon la méthode Calphad une base de données centrée sur le Zirconium, la Zircobase [1].

Néanmoins, cette base présente d'importantes limitations. Ces limitations seront détaillées dans le premier chapitre (paragraphe 5.2) et sont principalement dues à l'absence d'études expérimentales de certains systèmes. De plus, la modélisation du domaine d'homogénéité des phases intermétallique repose sur des configurations ordonnées majoritairement métastables et dont les enthalpies de formation ont fait l'objet d'un ajustement empirique ou bien ont été fixées à des valeurs arbitraires dans la Zircobase.

C'est dans ce contexte que s'inscrit mon travail de thèse qui consiste à développer une nouvelle base de données thermodynamique pour les alliages de Zirconium utilisés comme matériaux de gainage combustible dans les REP. L'originalité de notre démarche réside dans l'utilisation massive et systématique de calculs DFT (Density Functional Theory) en complément de nouvelles mesures expérimentales. Le système que nous avons choisi est le système quinaire Zr-Cr-Fe-Nb-Sn, les éléments Cr, Fe, Nb et Sn étant les principaux éléments d'alliages métalliques des nuances *Zircaloy-4* (Zr-Sn-Fe-Cr) et M5[®] (Zr-Nb).

Dans une première partie, nous présentons, de la manière la plus générale possible, le contexte scientifique de la thèse. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des méthodologies que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail. Les troisième et quatrième chapitres constituent le cœur de notre travail de thèse comprenant les résultats de nos calculs, les mesures réalisées ainsi que la modélisation des vingt sous-systèmes binaires et ternaires du système quinaire d'intérêt. Enfin, le cinquième chapitre confronte les prédictions de notre base de données à des mesures réalisées sur des alliages industriels ou sur de nouveaux concepts de gaines.

Références bibliographiques

- [1] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J.C. Brachet, A thermodynamic database for zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 275 (1999) 287–295.
- [2] C. Schmetterer, A. Khvan, A. Jacob, B. Hallstedt, T. Markus, A New Theoretical Study of the Cr-Nb System, *J. Phase Equilibria Diffus.* 35 (2014) 434–444.
- [3] J.-C. Savidan, J.-M. Joubert, C. Toffolon-Masclat, An experimental study of the Fe–Sn–Zr ternary system at 900 °C, *Intermetallics.* 18 (2010) 2224–2228.
- [4] A. Jacob, C. Schmetterer, A. Khvan, A. Kondratiev, D. Ivanov, B. Hallstedt, Liquidus projection and thermodynamic modeling of the Cr-Fe-Nb ternary system, *Calphad.* 54 (2016) 1–15.
- [5] H.-J. Lu, W.-B. Wang, N. Zou, J.-Y. Shen, X.-G. Lu, Y.-L. He, Thermodynamic modeling of Cr–Nb and Zr–Cr with extension to the ternary Zr–Nb–Cr system, *Calphad.* 50 (2015) 134–143.

Chapitre 1

Contexte général

Dans ce chapitre, le sujet de thèse sera replacé dans son contexte scientifique. Nous présenterons dans la première partie le contexte environnemental et énergétique et justifierons ainsi la place de l'énergie nucléaire dans le mix énergétique français. Nous présenterons ensuite les différents types de réacteurs nucléaires, avec notamment les REP dont les différents circuits et composants seront décrits en insistant particulièrement sur le gainage combustible. Puis, nous présenterons la nécessité de modéliser thermodynamiquement les alliages utilisés comme matériaux de gainage combustible et présenterons succinctement les outils de modélisation antérieurs à cette thèse ainsi que les nouveaux outils de calculs dont nous disposons aujourd'hui. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera dédiée à la description des objectifs de la thèse.

TABLE DES MATIERES

1.	<i>Contexte Environnemental et Energétique</i>	7
2.	<i>L'énergie nucléaire</i>	9
2.1	Généralités	9
2.2	Criticité	10
2.3	Types de réacteurs	11
3.	<i>Les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP)</i>	13
3.1	Généralités	13
3.2	Contrôle de la réaction	14
4.	<i>Le gainage combustible</i>	15
4.1	Conditions de fonctionnement	16
4.2	Conditions accidentelles	18
4.3	Métallurgie des gaines combustibles	19
5.	<i>Modélisation thermodynamique – Méthode Calphad</i>	21
5.1	Présentation	21
5.2	Outils de modélisation existants	22
6.	<i>Calculs DFT</i>	23
7.	<i>Objectifs de la thèse</i>	24

1. CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL ET ENERGETIQUE

Le 2 novembre 2014, le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) a publié la synthèse du cinquième rapport sur le changement climatique [1], compilant les résultats de quelques 20 000 études scientifiques réalisées par plus de 800 chercheurs à travers le monde. Ce rapport qualifie d'extrêmement probable (degré de certitude de 95%) le lien entre l'activité humaine et les changements climatiques. En outre, ses projections sont de plus en plus pessimistes avec notamment une augmentation de 4,8 °C des températures moyennes à la surface de la planète à l'horizon 2100, un réchauffement et une acidification des océans ainsi que la fonte de la cryosphère. De plus, le GIEC prédit une élévation du niveau des mers d'environ 1 m d'ici la fin du siècle ayant pour conséquence la disparition des territoires occupés par près de 10% de la population mondiale. En Europe, les simulations de la Nasa reportent ainsi la disparition de territoires entiers tels que la Camargue comme reporté en figure 1.



Figure 1: Camargue (France) avant et après une élévation du niveau des mers de 1m.

Nous savons à présent que ces changements climatiques seront principalement dus à l'augmentation de la concentration de gaz à effet de serre (principalement le CO₂) dans l'atmosphère, liée à l'utilisation de combustibles fossiles tels que le

pétrole, le charbon et le gaz. Ces combustibles fossiles représentent plus de 80% de la production mondiale d'énergie [2].

L'augmentation de la température à la surface du globe est inéluctable, les efforts entrepris dans ce domaine consistent donc à la limiter à 2 °C à l'horizon 2100. Ainsi, de nouvelles sources d'énergie plus durables et moins émettrices de CO₂ ont fait leur apparition telles que les panneaux photovoltaïques ou l'énergie éolienne. Néanmoins, les facteurs de charge moyens de ces énergies (rapport entre l'énergie produite et celle correspondant à la puissance maximale) sont très faibles: 23 % pour les éoliennes et 13 % pour le solaire photovoltaïque [3]. En terme de puissance, ce rapport est encore plus défavorable puisqu'il n'est que de 5% pour l'éolien [3]. Ainsi, un parc éolien d'une puissance théorique de 20 GW ne délivrera en réalité que 1 GW. Ceci est principalement dû à l'intermittence des énergies renouvelables. L'une des solutions envisagées pour pallier cette intermittence serait de stocker l'électricité produite pendant les périodes excédentaires pour la restituer au moment où elle est nécessaire. Néanmoins, même en utilisant la technologie de stockage la plus performante à savoir la technologie lithium-ion, stocker l'équivalent de deux jours de la consommation électrique de la France nécessiterait l'utilisation d'une quantité de lithium équivalente à près de 10 ans de la production mondiale de ce métal [3]! Les coûts relatifs à ces nouvelles sources d'énergie sont donc encore trop importants pour imaginer des parcs éoliens ou photovoltaïques capables d'alimenter une proportion significative de la population à un coût raisonnable [3,4]. Le développement des énergies renouvelables intermittentes ne peut donc se faire qu'en parallèle de sources d'énergies « à la demande » et présentant un facteur de charge élevé telles que les centrales thermiques. C'est ainsi que l'Allemagne a fait le choix d'investir massivement dans les énergies renouvelables tout en remettant en fonctionnement des centrales à charbon et en développant l'exploitation du lignite. En 2017, la part du nucléaire en Allemagne n'est que de 13%, celle des renouvelables de 30% et celle du gaz et du charbon de 52% [4]. L'Allemagne se trouve ainsi dans une situation paradoxale en étant le pays d'Europe où la part des énergies renouvelables est la plus importante mais proposant le prix de l'électricité le plus élevé et en étant l'un des plus gros émetteurs de gaz à effet de serre dans toute l'Europe [5].

Enfin, le GIEC prévoit que la demande énergétique à l'échelle du globe aura doublé à l'horizon 2030, sous l'effet conjugué de l'augmentation de la population et de la croissance des pays émergents. Les ressources disponibles en charbon, pétrole et gaz étant en voie de raréfaction, il apparaît de plus en plus urgent d'engager une lutte efficace contre le changement climatique tout en préservant un accès à l'énergie au plus grand nombre.

Bien que la politique de production d'énergie fasse encore l'objet de débats à travers le monde, de nombreux pays tels que la Chine, les Etats-Unis, la Russie, la France ou l'Inde ont fait le choix d'investir massivement dans l'énergie nucléaire [7]. Cette source d'énergie « à la demande » semble avoir une bonne

place dans le mix énergétique [8], permettant de faire face à la demande mondiale en énergie, tout en prenant en compte les problématiques environnementales et économiques grâce à des coûts carbone extrêmement bas, des coûts financiers maîtrisés ainsi qu'un facteur de charge moyen très élevé (75%). La France contribue également à l'essor de l'énergie nucléaire de façon significative en finançant des programmes R&D en constant développement par l'intermédiaire du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) et de ses partenaires industriels EDF et AREVA. Notre travail de thèse s'insère dans le cadre de ce programme de recherche tripartite français.

2. L'ÉNERGIE NUCLEAIRE

2.1 GENERALITES

La désintégration (fission) de noyaux de matière fissile (p. ex. $^{235}_{92}\text{U}$), suite à un bombardement par des neutrons (figure 2) libère une très grande quantité d'énergie. Cette énergie qui résulte de la différence entre l'énergie de liaison du noyau initial et la somme des énergies de liaison des noyaux produits est alors récupérée sous forme de chaleur.

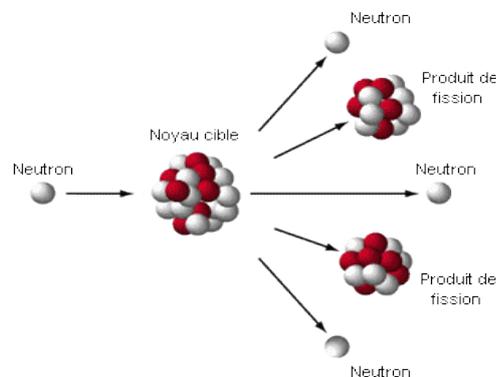
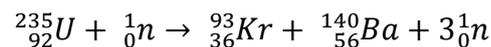


Figure 2: Réaction de fission nucléaire.

La **réaction de fission** la plus courante est la suivante:



Elle engendre la production de 3 neutrons dont l'énergie cinétique est comprise entre 0,1 MeV et 3 MeV: Ce sont des **neutrons rapides**. Leur probabilité d'interagir avec les autres noyaux de $^{235}_{92}\text{U}$ est alors très faible. Ils seront ensuite ralentis par de nombreux chocs avec le milieu **modérateur** (eau pour les réacteurs utilisés en France) et leurs énergies cinétiques seront alors de l'ordre de 0,025 eV. On les appelle **neutrons lents** ou **neutrons thermiques**. Ils

pourront interagir avec d'autres noyaux de $^{235}_{92}\text{U}$ et provoquer de nouvelles réactions de fission nucléaire qui produiront également plusieurs neutrons: c'est la **réaction en chaîne**, illustrée en figure 3.

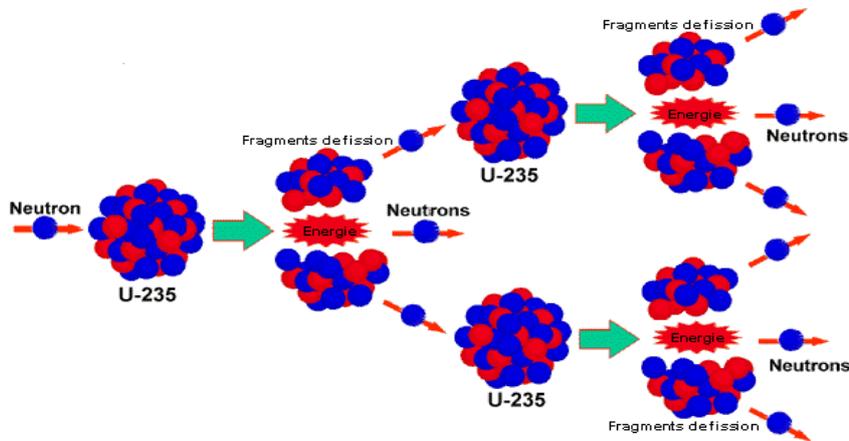


Figure 3: Réactions nucléaires en chaîne.

2.2 CRITICITE

En pratique, la figure 3 représente le cas d'un fonctionnement en mode **sur-critique**: la population de neutrons thermiques engendrant les réactions de fission nucléaires augmente exponentiellement avec le temps, ce qui correspond à un emballement du réacteur. En revanche, si les neutrons rapides ne sont pas suffisamment ralentis, la population de neutrons thermiques va diminuer et la réaction en chaîne prendra fin, c'est le mode **sous-critique**. Tout l'enjeu consiste à obtenir une population de neutrons thermiques constante en maintenant le réacteur en **mode critique** (figure 4).

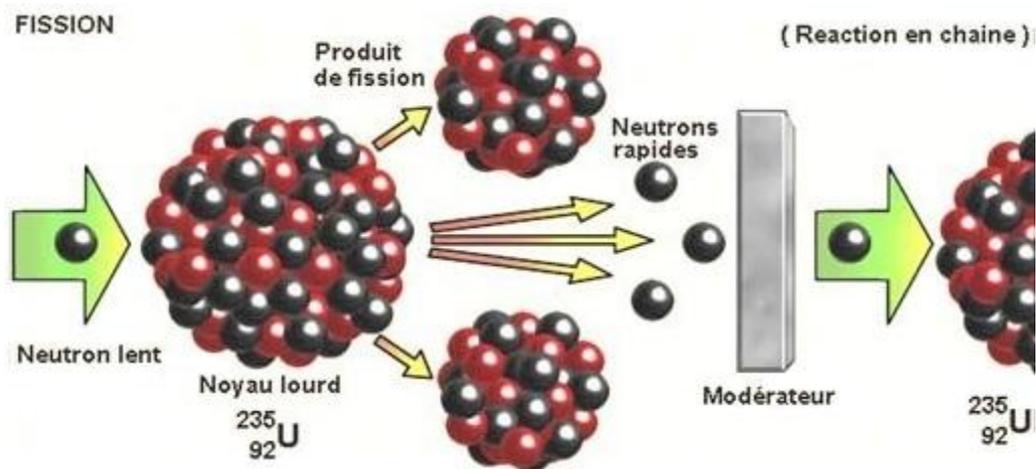


Figure 4: Mode de fonctionnement critique.

La criticité d'un réacteur dépend de plusieurs paramètres:

- La **teneur en matière fissile**: Plus la concentration en noyaux fissiles du combustible nucléaire est grande et plus la criticité est importante. La

criticité est donc très grande en début de cycle et décroît progressivement au fur et à mesure que le combustible est consommé.

- Le **modérateur**: Plus le modérateur est constitué d'atomes légers et peu capturants, plus la thermalisation des neutrons est efficace, engendrant ainsi des neutrons thermiques capables de provoquer, à leur tour, des réactions de fissions
- Les **absorbeurs de neutrons** (ou poisons neutroniques): Ils peuvent être utilisés afin de favoriser les captures stériles des neutrons thermiques et ainsi empêcher l'emballement du réacteur.
- La **géométrie du réacteur**: La géométrie du réacteur est très étudiée car elle définit les sources de fuites des neutrons. Elle permet également de calculer le coefficient thermique modérateur ou **coefficient de vide**. Ce coefficient caractérise l'évolution de la criticité du réacteur en cas de diminution de la densité du fluide caloporteur. Un coefficient de vide négatif se traduit par une diminution de la criticité en cas de diminution de la densité du fluide caloporteur.

2.3 TYPES DE REACTEURS

Ces différents paramètres ont conduit à la conception de plusieurs types de réacteurs.

Parmi ces réacteurs, on distingue:

- Les **Réacteurs à Eau Bouillante** (REB): La plupart de ces réacteurs sont dits de 1^{ère} génération, construits au cours des années 1960. On en trouve encore en fonctionnement aux Etats-Unis, en Suisse, en Allemagne, en Suède et au Japon. Ces réacteurs ne comportent qu'un unique circuit d'eau (auquel on ajoute le circuit de refroidissement) qui est porté à ébullition au contact du combustible. La turbine et l'alternateur se situent au sommet du réacteur, récupérant ainsi la vapeur générée, ce qui produit de l'électricité. Les puissances électriques obtenues s'étendent de 570 à 1300 MWe.
Plus récemment, de nouveaux concepts de REB ont été développés par Areva. Il s'agit des réacteurs KERENA dont l'architecture a été entièrement repensée afin d'atteindre les critères de sûreté actuels ainsi qu'une production énergétique maximisée avec notamment des arrêts de tranche plus courts.
- Les **Réacteurs à Eau Pressurisée** (REP): Ce sont les réacteurs de 2^{ème} génération qui sont actuellement les plus répandus dans le monde. Leur fonctionnement repose sur l'utilisation d'eau pressurisée à 155 bar comme fluide caloporteur permettant de transférer la chaleur produite par le combustible vers un générateur de vapeur. Les REP atteignent des puissances électriques de l'ordre de 900 à 1600 MWe. Les réacteurs

pressurisés européens (EPR) sont les réacteurs de 3^{ème} génération bien qu'ils reposent en grande partie sur les REP.

- Les **Réacteurs à Neutrons Rapides** (RNR): Ce sont une des solutions retenues pour les réacteurs de 4^{ème} génération. Leur principal intérêt consiste à pouvoir utiliser tout type d'uranium. En effet, les réacteurs de génération 1 à 3 ne peuvent utiliser que du $^{235}_{92}\text{U}$ qui ne représente que 0,7% de l'uranium naturel, les 99,3% restants étant du $^{238}_{92}\text{U}$ non fissile. Dans les réacteurs à neutrons rapides, le $^{238}_{92}\text{U}$ est transmuté en plutonium qui sera fissionné par les neutrons rapides. Ceci permet d'accroître la matière fissile disponible, passant d'un peu plus de 100 ans actuellement (en utilisant le $^{235}_{92}\text{U}$) à plusieurs dizaines de millénaires (avec l'uranium naturel). En outre, ces réacteurs offrent la possibilité de transmuter certains actinides mineurs qui sont les principaux contributeurs de l'émission de chaleur des colis vitrifiés et de la radiotoxicité résiduelle à long terme des déchets nucléaires [9].

Aujourd'hui le CEA pilote la construction d'ASTRID, un réacteur à neutrons rapides dont l'avant projet détaillé est prévu pour 2019. ASTRID sera en rupture technologique pour que son niveau de sûreté dépasse celui de tous les autres réacteurs ayant existé jusqu'ici, avec en particulier un coefficient de vide négatif.

Bien que les réacteurs à neutrons rapides présentent de nombreux avantages, leur développement commercial n'est pas prévu avant une quarantaine d'années. En outre, les REP actuellement en service dans le monde sont utilisés depuis une trentaine d'année en moyenne et se situent donc à la moitié de leur « espérance de vie ». Enfin, près de 90 % des réacteurs en construction dans le monde (61 réacteurs sur 68 en construction) [10] sont des REP qui seront exploités pendant près de 60 ans. Dans un contexte post-Fukushima, de nombreux travaux sont dédiés à l'amélioration de la sûreté des centrales électronucléaires, en particulier des REP, et des gaines de combustibles qui constituent la première barrière de confinement du combustible nucléaire.

Dans la section suivante, nous détaillerons le fonctionnement d'un REP, les différentes manières de contrôler les réactions de fission et présenterons le rôle crucial des gaines combustibles dans la sûreté nucléaire.

3. LES REACTEURS A EAU PRESSURISEE (REP)

Les descriptions données dans ce paragraphe ne concernent que le parc nucléaire français.

3.1 GENERALITES

Le parc nucléaire français est constitué de 58 réacteurs à eau pressurisée en fonctionnement, répartis entre 19 centrales. 12 réacteurs sont à l'arrêt dont 9 en cours de démantèlement. On compte 34 REP de 900 MWe, 20 REP de 1 300 MWe et 4 REP de 1 450 MWe, ce qui représente une capacité totale de 63,4 GWe. Un réacteur de 1 650 MWe est également en cours de construction à Flamanville.

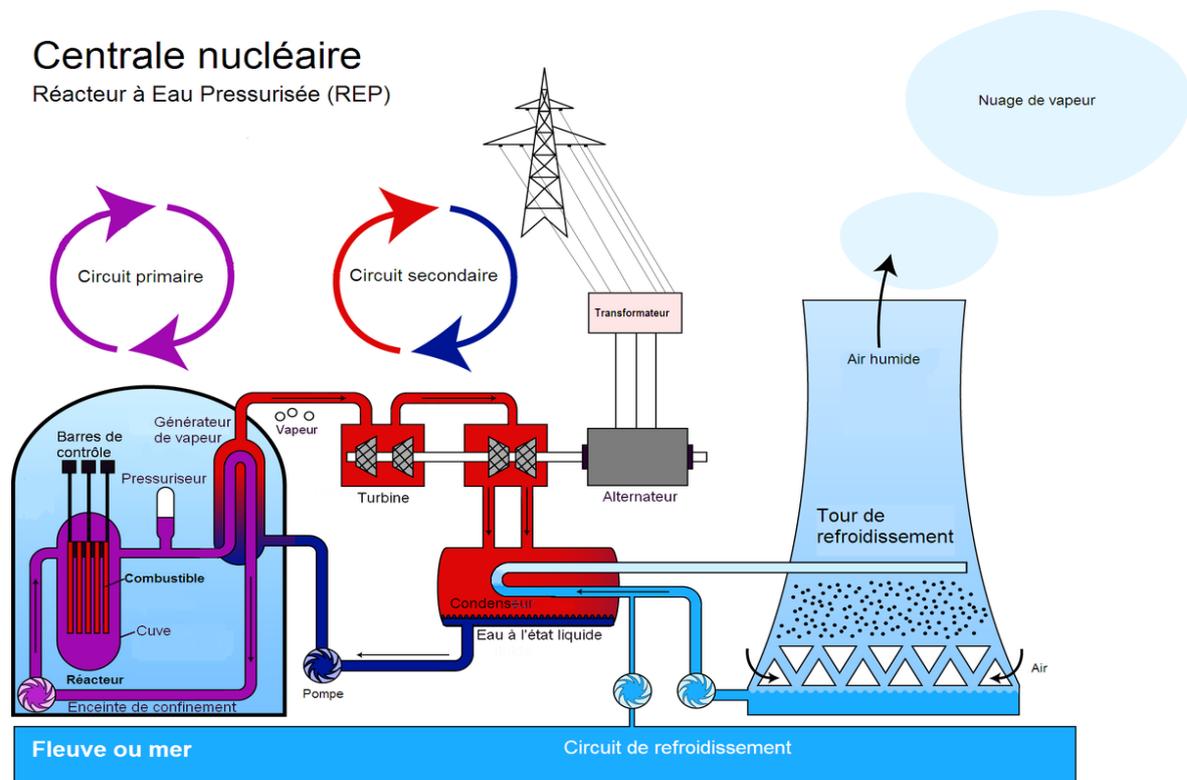


Figure 5: Schéma de principe d'un REP.

La figure 5 schématise un REP. On distingue trois circuits indépendants. Le circuit primaire (à gauche) contient de l'eau liquide pressurisée à 155 bar et maintenue à une température d'environ 310 °C. Le rôle de l'eau du circuit primaire est double puisqu'elle est à la fois modérateur (thermalisation des neutrons) et fluide caloporteur. Elle est mise en mouvement à l'aide d'une pompe (en bas, à gauche) et traverse le réacteur de bas en haut permettant ainsi de transférer l'énergie libérée par les réactions de fission jusqu'à un échangeur de chaleur qui alimente le circuit secondaire (au centre). Notons qu'en entrée de l'échangeur, l'eau est dite « chaude » avec une température d'environ 330 °C,

tandis qu'en sortie l'eau est considérée comme « froide » puisque sa température est d'environ 290 °C « seulement ».

Contrairement au circuit primaire dans lequel l'eau n'est présente que sous forme liquide, le circuit secondaire contient de l'eau liquide et de la vapeur d'eau. Cette vapeur est maintenue, dans la partie « haute pression », à une pression d'environ 55 bar et alimente une turbine et un alternateur afin de produire de l'électricité. En sortie de la turbine, la vapeur d'eau entre en contact avec le circuit de refroidissement (à droite) et condense avant d'être renvoyée vers l'échangeur de chaleur.

Dans le cœur du réacteur, le principal combustible nucléaire utilisé pour chauffer l'eau est du dioxyde d'uranium (UO_2) fourni par les usines AREVA-ANF située à Lingen en Allemagne et AREVA NP à Romans dans la Drôme. L'uranium utilisé a été enrichi en isotope $^{235}_{92}\text{U}$ à hauteur de 4,5 % à 5 % [11] car, comme nous l'avons vu, le $^{238}_{92}\text{U}$ n'est pas utilisable dans les REP puisque non fissile. Durant son utilisation, l'uranium ainsi enrichi s'appauvrit jusqu'à ce que sa concentration en isotope $^{235}_{92}\text{U}$ soit de l'ordre de 1% [12]. Ce combustible usé sera alors recyclé à hauteur de 96 % [13] afin de former deux nouveaux combustibles, appelé MOX (pour Mélange d'Oxyde de plutonium et d'Oxyde d'uranium) ou l'URE (Uranium issu du Retraitement) qui a été ré-enrichi pour entrer à nouveau dans le cycle du combustible. Actuellement, 24 réacteurs de 900 MWe peuvent recevoir du MOX [13]. Le renouvellement du combustible (MOX ou UO_2) s'effectue tous les 12 à 24 mois par rechargement d'une fraction du cœur (20 % à 50 %) et en redistribuant le combustible déjà utilisé de façon homogène.

3.2 CONTROLE DE LA REACTION

Comme nous l'avons expliqué, lorsqu'une part importante du réacteur est constituée de combustible neuf, cela conduit à une criticité très élevée en début de cycle, du fait de la forte concentration en isotope fissile. La population de neutrons thermiques doit donc être parfaitement maîtrisée. Dans les REP, ce contrôle s'effectue de trois façons différentes:

- **Par contrôle chimique:** en introduisant des poisons neutroniques tels que le **bore** qui présente une section efficace d'absorption des neutrons thermiques très grande. Il est ajouté à l'eau du circuit primaire sous forme d'**acide borique** ce qui permet une distribution uniforme dans le cœur du réacteur. Néanmoins, une trop grande concentration en acide borique peut conduire à une corrosion accélérée du circuit primaire. En outre, il n'est pas possible de faire varier la concentration de bore dans l'eau du circuit primaire suffisamment rapidement pour faire face à des situations transitoires. La concentration de bore dans l'eau du circuit primaire a donc été optimisée et suit une évolution lente permettant de compenser l'épuisement du combustible [14].

- **Par grappe de contrôle:** Ce sont des tubes remplis d'un alliage argent-indium-cadmium ($Ag_{0,8}In_{0,15}Cd_{0,05}$). En effet, le Cd est un poison neutronique et les autres éléments permettent de compenser la consommation du Cd au cours du temps. On peut également remplir les tubes par des pastilles de carbure de bore (B_4C). Ces tubes sont reliés ensemble par un système mécanique appelé **araignée** (figure 6) qui est suspendu au couvercle de la cuve du réacteur. Les REP français sont dotés de deux types de grappes, dites *noires* et *grises*. Les grappes noires sont très absorbantes contrairement aux grappes grises. Ces dernières servent à réguler la criticité du réacteur par abaissement progressif. En revanche, les grappes noires ne sont utilisées que dans des situations accidentelles. Elles chutent par gravité et arrêtent instantanément les réactions nucléaires.

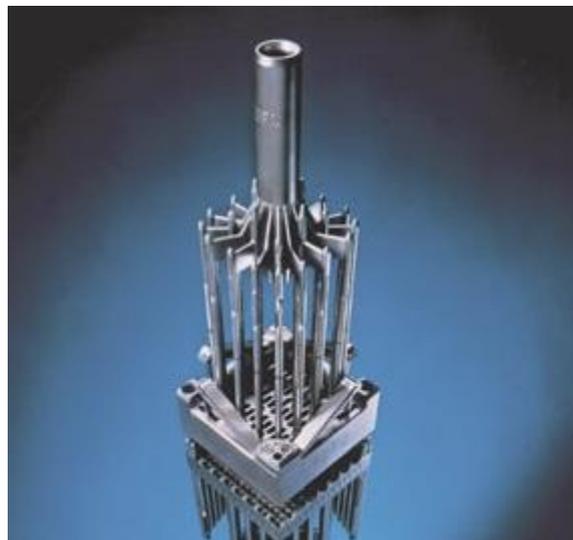


Figure 6: Grappes de contrôles suspendus par une araignée.

4. LE GAINAGE COMBUSTIBLE

Les grappes de contrôles sont placées symétriquement au niveau des **assemblages combustibles** (figure 7). Un assemblage combustible est un ensemble de 264 tubes métalliques de 4,06 à 4,5 m de longueur, d'environ 1 cm de diamètre et d'une épaisseur de 570 μm que l'on appelle gaines combustibles, regroupées parallèlement par l'intermédiaire de grilles et de tubes guides. Dans ces gaines sera introduit le combustible nucléaire sous forme de **pastilles** de 8,5 mm de diamètre et de 13 mm de hauteur. Une pastille ne pèse que 10,5 g et va libérer autant d'énergie qu'une tonne de charbon [15]. Chaque gaine en contient environ 200 ! Une fois que les 200 pastilles de UO_2 ou de MOX ont été empilées dans les gaines, des bouchons métalliques sont soudés à leurs

extrémités. Au total, un assemblage combustible peut contenir près de 500 kg de matière fissile. Selon les modèles de réacteurs à eau pressurisée, entre 120 et 250 assemblages combustibles seront chargés et constitueront ainsi le **cœur du réacteur**.

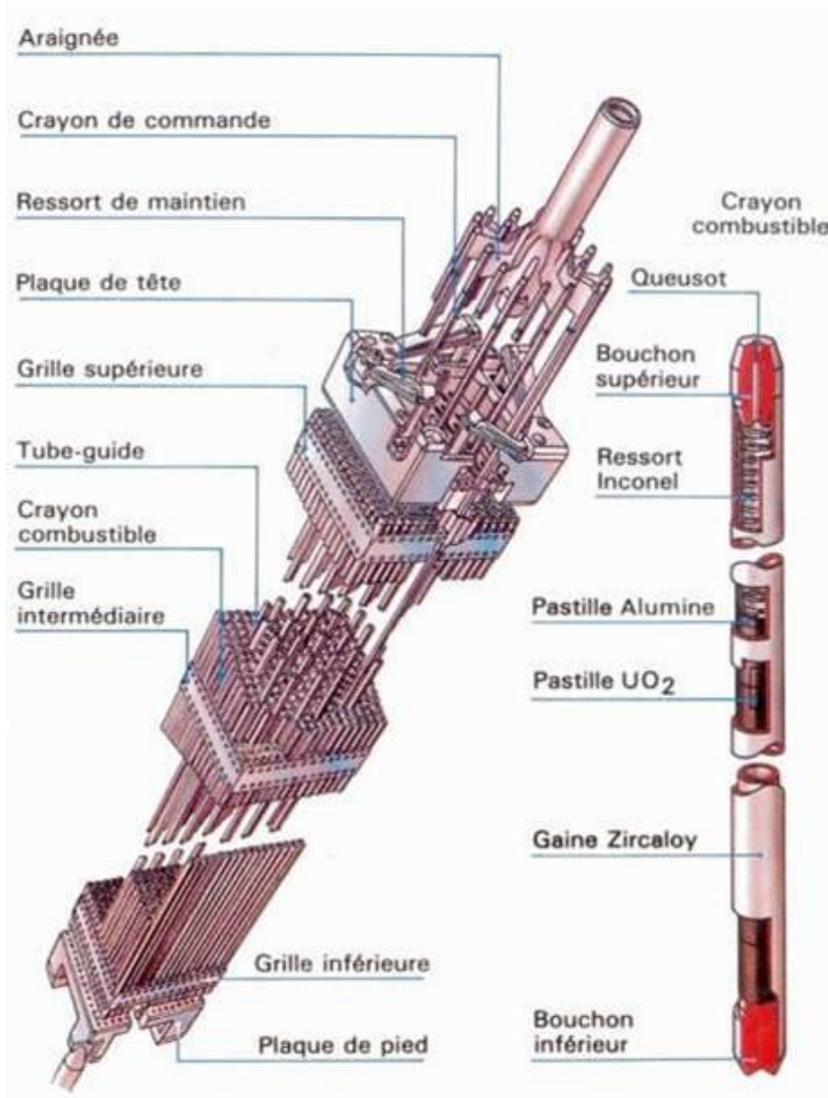


Figure 7: Assemblage combustible des REP.

4.1 CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT

Les gaines combustibles ont un rôle crucial puisqu'elles constituent la première barrière de confinement vis-à-vis du combustible nucléaire et des produits de fission. Ces gaines sont utilisées dans un milieu extrême et vont subir des nombreuses contraintes [16,17]:

- **Contraintes thermiques:** En conditions normales, la face externe des gaines a une température égale à celle de l'eau du circuit primaire (290 -

330 °C) tandis que la face interne en contact avec les pastilles de combustible a une température légèrement supérieure (de l'ordre de 340 - 390 °C).

- **Contraintes mécaniques:** La gaine est soumise en face externe à la pression extérieure du circuit primaire (155 bar), contrebalancée en partie par la pression interne d'hélium et des gaz de fission. En effet, lors de l'introduction des pastilles de combustibles, de l'hélium est également introduit à une pression d'environ 15 à 30 bar à température ambiante. En outre, la pression interne de la gaine va augmenter sous l'effet du relâchement des gaz de fission créés au fur et à mesure de la fission du combustible. La pression interne peut ainsi atteindre 120 bar [18]. Enfin, suivant les cycles du réacteur, les pastilles de combustible vont gonfler jusqu'à entrer en contact avec la face interne de la gaine et ainsi la déformer, c'est l'**interaction pastille-gaine**.
- **Contraintes chimiques:** La face externe de la gaine est en contact avec l'eau du circuit primaire ce qui entraîne son **oxydation**. La couche d'oxyde dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs dizaines de microns constitue une barrière thermique ce qui entraîne une augmentation du gradient thermique radial. En outre, la réaction d'oxydation libre, par dissociation des molécules d'eau, de l'hydrogène dont une partie se combine en dihydrogène et une autre (5 à 20%) pénètre dans la gaine. C'est le phénomène d'**hydruration** qui est très fragilisant pour la gaine, notamment du fait de la formation d'hydrures à basses températures.
- **Contraintes d'irradiation:** Le cœur du réacteur est traversé en permanence par un flux de neutrons résultant des réactions de fissions. Une partie de ces neutrons interagit de manière balistique avec les atomes composants la gaine, ce qui entraîne le déplacement de ces atomes par rapport à leur position d'équilibre dans le réseau cristallin. Le déplacement d'un atome va induire des déplacements de proche en proche à un très grand nombre d'atomes voisins formant ainsi une cascade de déplacements. Selon le temps de séjour de la gaine en réacteur, chaque atome aura ainsi subi jusqu'à une vingtaine de déplacements dont les conséquences sont nombreuses: déstructuration par dommage balistique des précipités, formation de boucles de dislocations lacunaires entraînant l'allongement de la gaine, augmentation de la concentration de boucles de dislocations interstitielles se traduisant par un durcissement de la gaine, fluage d'irradiation...

Notons enfin qu'il existe un effet « cocktail » à ces différentes contraintes. En effet, les températures de travail relativement élevées favoriseront les contraintes chimiques par augmentation des cinétiques d'oxydation et d'hydruration. De même, les effets conjugués de l'interaction pastille-gaine et de la présence d'iode produit par les réactions de fission peuvent entraîner de la corrosion assistée sous contrainte en face interne des gaines et dont la cinétique est d'autant plus élevée que les températures de travail le sont. Enfin, le changement de

microstructure des gaines dû aux fortes irradiations influencent leurs propriétés mécaniques et électrochimiques.

4.2 CONDITIONS ACCIDENTELLES

L'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP) est l'une des situations de référence utilisées dans les études de dimensionnement et de sûreté des REP. Dans un scénario d'APRP, une brèche sur le circuit primaire entraîne la disparition d'une partie du fluide caloporteur. S'en suit une étape appelée **transitoire d'APRP**, reporté en figure 8, au cours de laquelle le cœur du réacteur suit une succession d'étapes critiques. Selon l'emplacement et la taille de la brèche, la durée du transitoire d'APRP peut varier de 2 à 30 minutes. Ce transitoire s'achèvera avec le renoyage du cœur du réacteur.

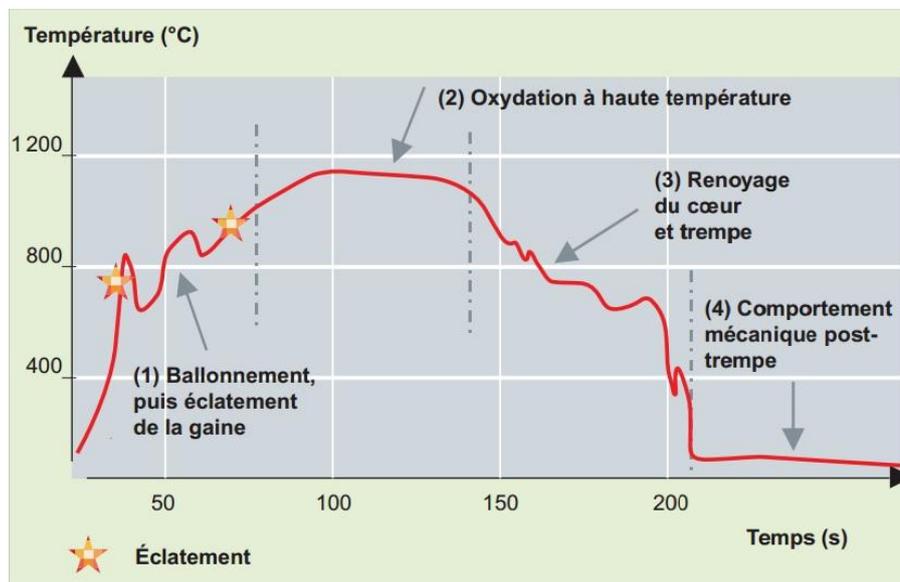


Figure 8: Transitoire de température de la gaine lors d'un accident par perte de réfrigérant primaire.

Le transitoire d'APRP se décompose en trois phases:

- **Gonflement et Rupture:** La perte de fluide caloporteur entraîne une dépressurisation brutale du circuit primaire jusqu'à 1 à 2 bar. Les gaines combustibles ne peuvent plus évacuer la chaleur produite par les réactions de fissions ce qui provoque une augmentation brutale de la température qui peut atteindre 1200 °C [19] ainsi que de la pression à l'intérieure de la gaine qui peut atteindre 360 bar [18]. Cette surpression interne n'étant plus compensée par la pression du circuit primaire, les gaines gonflent et fluent. Lorsque ce gonflement est localisé, on parle d'un **phénomène de ballonnement** qui peut conduire à la rupture des gaines. La baisse brutale de la pression du circuit primaire déclenche en moins d'une seconde la chute des barres de contrôle qui arrêtent les réactions

de fission. Parallèlement à cela, des réservoirs d'eau se déchargent dans le cœur du réacteur. Bien qu'une partie de cette eau soit perdue du fait de la brèche, cela permet de stabiliser la température du cœur entre 700 °C et 1200 °C mais génère beaucoup de vapeur d'eau.

- **Oxydation à haute température:** La vapeur d'eau du circuit primaire est à l'origine d'une oxydation massive des gaines. Comme nous l'avons vu, ce phénomène provoque la formation de dihydrogène, qui doit être réabsorbé dans des résines appelées recombineurs d'hydrogène. En outre, la réaction d'oxydation étant exothermique, différents systèmes de secours injectent de l'eau avec un débit permettant de compenser toutes les fuites afin de maintenir une température constante dans le réacteur.
- **Renoyage:** Consiste à remplir progressivement l'enceinte contenant la cuve du réacteur. Le renoyage provoque ainsi la trempe des assemblages combustibles.

Aussi, afin de garantir l'intégrité du gainage durant son séjour en réacteur, il est nécessaire d'utiliser des alliages présentant des propriétés mécaniques et électrochimiques adaptées à ces conditions.

4.3 METALLURGIE DES GAINES COMBUSTIBLES

Le zirconium est le matériau de choix pour les gaines combustible mais également pour les éléments de structures des assemblages combustibles des REP puisqu'il a une faible section efficace d'absorption des neutrons thermiques. Le zirconium présente également d'autres avantages tels qu'un point de fusion relativement élevé (1854 °C), une bonne tenue mécanique à des températures voisines des températures de travail ainsi qu'une relative stabilité de ses propriétés sous irradiation [20,21]. Enfin, le zirconium présente une bonne résistance à la corrosion à des pressions de vapeurs relativement faibles (quelques dizaines de millibar) [22]. En revanche, pour des hautes pressions de vapeurs (centaine de bar) le comportement à l'oxydation du zirconium est catastrophique puisque la couche d'oxyde desquame très rapidement [23]. Ainsi, de nombreux alliages à base de zirconium ont été développés afin d'améliorer la résistance à la corrosion à haute pression de vapeur ainsi que la tenue mécanique. A titre d'exemple, citons le Zircaloy-1 initialement développé pour des applications militaires (sous-marin nucléaire Nautilus) [24], puis les Zircaloy-2 et 3 pour les REB et enfin le Zircaloy-4 et l'alliage M5[®] pour les REP. Les compositions en éléments d'alliage métalliques de ces deux derniers ont été reportées en pourcentage massique dans le tableau 1.

Tableau 1: Composition en éléments d'alliage métalliques du Zy-4 et M5[®].

	Zircaloy-4 (pds.%)	M5 [®] (pds.%)
Cr	0,1	0
Fe	0,2	<0,05
Nb	0	1
Sn	1.3	0

L'ajout des certains éléments d'alliage a ainsi permis une spectaculaire amélioration de la résistance à l'oxydation. En effet, pour des faibles pressions de vapeur, le comportement en oxydation du zirconium pur et du Zircaloy-4 est identique. En revanche, pour des hautes pressions de vapeurs, la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 reste analogue à celle à faible pression [23]. De même, l'alliage M5[®] présente, par rapport au Zircaloy-4, un comportement identique en conditions accidentelles, mais fortement amélioré en conditions nominales grâce à des cinétiques d'oxydation et d'hydruration plus faibles [25].

Ces différences de réactivité des alliages Zircaloy-4 et M5[®] par rapport au zirconium pur montrent le rôle crucial des éléments d'addition. Ces éléments tels que le Fe ou le Cr, sont à l'origine de la formation de précipités $Zr(Cr,Fe)_2$ dans le cas du Zircaloy-4 ou de solution solide (Zr,Nb) dans le cas de l'alliage M5[®] qui garantissent une meilleure résistance à la corrosion [26]. C'est finalement une optimisation de la **microstructure** et des **équilibres de phases** qui va permettre d'améliorer les propriétés du matériau, en particulier les propriétés mécaniques et électrochimiques.

Une autre piste d'innovation consiste à améliorer la résistance à la corrosion en conditions nominales mais surtout accidentelles par le biais d'un revêtement *ad hoc*. Ainsi, des revêtements de chrome pur sur des gaines de Zircaloy-4 sont actuellement à l'étude. La **microstructure** et les **équilibres de phases** au niveau de l'interface entre la gaine et le revêtement semblent jouer un rôle très important dans l'amélioration de la résistance à la corrosion en condition d'APRP.

Les matériaux de choix pour le gainage combustible sont donc des matériaux mutli-alliés relativement complexes. Ainsi, il apparaît très utile de contrôler, d'optimiser et de prévoir leurs microstructures à l'aide d'outils de modélisation thermodynamique.

5. MODELISATION THERMODYNAMIQUE – METHODE CALPHAD

5.1 PRESENTATION

Comme nous venons de l'expliquer, les alliages de zirconium sont utilisés comme matériaux de gainage des combustibles dans les réacteurs à eau pressurisée. Ces gaines sont utilisées dans un milieu extrêmement radiatif et corrosif, elles peuvent dans certains cas être le siège de fortes variations de température. En outre, elles doivent répondre à des sollicitations mécaniques importantes, que ce soit en conditions de service ou accidentelles. Dans un tel contexte, il serait particulièrement utile de pouvoir prédire les équilibres de phases et les évolutions microstructurales ayant lieu au sein de la gaine en fonction des variations de température et de composition chimique de l'alliage, la précipitation de phases fragiles induites par la présence des éléments d'alliages et de pouvoir calculer des paramètres thermodynamiques.

La méthode la plus adaptée pour traiter des systèmes multi-alliés est la méthode Calphad [27]. Le terme Calphad, acronyme anglais de « CALculation of PHase Diagrams » signifie calculer des diagrammes de phases à partir de modèles thermodynamiques. En connaissant un même potentiel thermodynamique pour chacune des phases constitutives d'un système, il est possible de décrire l'équilibre du système ainsi que toutes ses propriétés thermodynamiques telles que les activités, potentiels chimiques, capacités calorifiques, coefficient de dilatation thermique, module de compressibilité... En outre, nous disposons d'un large éventail de potentiels thermodynamiques (énergie libre, enthalpie libre, grand potentiel...) permettant de tenir compte des spécificités de chaque système. Ainsi, lorsque l'on travaille à pression constante il est plus avantageux d'utiliser l'enthalpie libre également appelée énergie de Gibbs. En effet, la différentielle de l'énergie de Gibbs fait intervenir la différentielle de la pression qui est donc nulle à pression constante, ce qui simplifie l'expression de l'énergie de Gibbs. Pour les systèmes métalliques étudiés dans le cadre de cette thèse, nous travaillons à pression constante. La méthode Calphad consiste donc à décrire, à l'aide de fonctions mathématiques, les énergies de Gibbs de toutes les phases constitutives d'un système. Les paramètres des équations des énergies de Gibbs seront optimisés à partir de valeurs mesurées ou calculées [28]. Il s'agit donc d'une méthode semi-empirique offrant de nombreux avantages comme la rationalisation d'un plan d'expériences (limitation du nombre d'expériences et de leurs coûts) mais surtout de permettre l'étude de systèmes complexes par extrapolation de ses sous-systèmes simples. La création d'une base de données thermodynamique par la méthode Calphad représente couramment plusieurs années de travail de modélisation et permet une extraordinaire synthèse du travail effectué par des dizaines voire des centaines de chercheurs couvrant des périodes de plusieurs décennies.

Nous venons ainsi de définir les deux types d'utilisation de la méthode Calphad. D'une part, certains utilisateurs de la méthode Calphad vont recourir aux bases de données existantes afin de calculer des diagrammes de phases ou des paramètres thermodynamiques. D'autre part, d'autres utilisateurs s'emploieront à créer les bases de données en modélisant des systèmes choisis. La création de base de données par la méthode Calphad repose en tout premier lieu sur la compilation de toutes les données expérimentales ou calculées de la littérature. Ces données peuvent être:

- Des diagrammes de phases: invariants réactionnels, liquidus, solidus, solvus.
- Des mesures de paramètres thermodynamiques: activités, chaleurs spécifiques, potentiel chimique, enthalpie de formation, de mélange ou de transformation
- Des calculs: Calculs *ab-initio* d'enthalpies de formation, ou de mélange par exemple.

A chacune de ces données seront attribués une incertitude et un poids qui dépendront de nombreux critères tels que la technique utilisée, la pureté des éléments, l'appareillage, les conditions de mesures, la réputation de l'expérimentateur et la cohérence avec les données existantes. Remarquons de plus qu'il n'est pas possible de prendre en compte des jeux de données contradictoires, un choix devra obligatoirement être fait. Si la crédibilité de ces jeux de données semble identique et qu'aucun choix clair ne s'impose, l'optimisation du système en utilisant l'un puis l'autre de ces jeux de données devrait permettre de les sélectionner. Le choix des modèles thermodynamiques est également central. En effet, différents modèles thermodynamiques ont été développés afin de décrire les composés stœchiométriques, les solutions solides de substitution ou bien les composés non stœchiométriques [29]. Ces différents modèles seront exposés au chapitre II. Nous ferons simplement remarquer ici la nécessité d'utiliser les mêmes modèles pour tous les sous-systèmes du système d'intérêt, afin de pouvoir combiner leurs descriptions thermodynamiques. Enfin, la modélisation thermodynamique à proprement parler, consiste à optimiser les différents paramètres des modèles utilisés afin de reproduire au mieux les données sélectionnées de la littérature.

5.2 OUTILS DE MODELISATION EXISTANTS

Le CEA a développé dans les années 2000 et selon la méthode Calphad une base de données centrée sur le zirconium, la Zircobase [30].

Néanmoins, cette base a été élaborée alors que de nombreux systèmes n'avaient pas été étudiés expérimentalement. Citons à titre d'exemple les systèmes Cr-Nb-Sn, Cr-Fe-Sn, Cr-Sn-Zr et Fe-Nb-Sn. En outre, certains systèmes n'ont été réétudiés que très récemment tels que les systèmes

Cr-Nb [31], Fe-Sn-Zr [32], Cr-Fe-Nb [33] et Cr-Nb-Zr [34] et n'ont, par conséquent, pas pu être inclus dans la Zircobase. De plus, un certain nombre de paramètres thermodynamiques ne peut pas être mesuré. En effet, afin de modéliser la non-stœchiométrie des phases intermétalliques, on utilise le modèle en sous-réseaux [35] qui demande des configurations ordonnées appelées *end-members*, pour lesquels une description de l'énergie de Gibbs doit être donnée. Le nombre de *end-member* augmente exponentiellement avec le nombre d'éléments considérés et le nombre de sites cristallographiques de la phase dont on veut modéliser le domaine d'homogénéité [29]. A titre d'exemple, nous avons utilisé 125 *end-members* pour décrire la phase de Laves de type C14 dont seulement un est stable et peut donc faire l'objet de mesures expérimentales. Dans la Zircobase, les enthalpies libres des *end-members* non stables ont fait l'objet d'un ajustement empirique ou bien ont été fixées à des valeurs arbitraires. Enfin, la méthode Calphad décrit les propriétés des solutions solides avec leurs enthalpies de mélange définies dans tout le domaine de composition, bien qu'elles puissent être très peu étendues expérimentalement, voire métastables, et donc inaccessibles expérimentalement. Dans la Zircobase, les enthalpies de mélange des solutions solides ont été optimisées selon les données d'équilibre de phases.

Jusqu'ici nous avons traité séparément le cas des enthalpies de formations et des enthalpies de mélange. Néanmoins, des interdépendances existent entre ces deux grandeurs qui seront illustrées dans le chapitre III de ce manuscrit. Nous dirons simplement ici que l'utilisation de valeurs arbitraires d'enthalpies de formation des *end-members* métastables peut affecter les paramètres de nombreuses phases.

Aujourd'hui, de nouvelles méthodes de calculs sont relativement accessibles et permettent de calculer les enthalpies de formations de composés métastables ainsi que les enthalpies de mélange des solutions solides dans tout leur domaine de composition.

6. CALCULS DFT

Les propriétés physiques des matériaux peuvent, en principe, être prédites par la détermination de leur structure électronique, celle-ci pouvant être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Néanmoins, les solutions analytiques de cette équation ne sont pas connues au-delà de l'atome d'hydrogène. C'est pourquoi des méthodes approchées de résolution des équations de la mécanique quantique ont été développées. Ces différentes méthodes seront exposées dans le chapitre II. Citons simplement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui repose sur l'utilisation de la densité électronique et qui ne dépend que de 3 variables spatiales et d'une éventuelle variable de spin [36,37]. A l'aide d'approximations additionnelles telles que la condition périodique aux limites (approximation BVK), il est alors possible d'étudier les propriétés physiques de

l'état fondamental de systèmes comportant un nombre élevé d'électrons tels que les solides cristallins.

Couplée à la méthode Calphad, la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de calculer les enthalpies de formation des *end-members* stables et métastables. D'autre part, un calcul DFT sur des mailles quasi-aléatoires obtenues selon la méthode SQS (Special Quasirandom Structures) permet de calculer l'enthalpie de mélange des solutions solides stables et métastables dans tout le domaine de composition [38].

7. OBJECTIFS DE LA THESE

Dans ce chapitre, nous avons montré que les alliages de zirconium sont utilisés comme matériaux de gainage des combustibles dans les réacteurs à eau pressurisée et constituent la première barrière de confinement du combustible. Ces gaines sont utilisées dans un milieu extrêmement radiatif et corrosif et sont soumises aux effets conjugués de la pression extérieure du circuit primaire, du gonflement des pastilles de combustible, des dilatations différentielles pastille-gaine suivant les cycles du réacteur ainsi que du relâchement des gaz de fission. En outre, les gaines de combustibles doivent répondre à des critères de performances de plus en plus exigeants, se traduisant par une augmentation du temps de séjour en réacteur ainsi que de leur fiabilité. Dans un tel contexte, il est impératif de pouvoir prédire les transformations de phases ayant lieu au sein de la gaine en fonction des variations de température et de composition chimique de l'alliage, la précipitation de phases fragiles induites par la présence des éléments d'alliages, mais aussi de tester de nouvelles compositions d'alliages. Pour cela, le CEA a développé une base de données thermodynamique, la Zircobase selon la méthode Calphad. Néanmoins, cette base présente quelques limitations. En effet, cette base a été développée alors que de nombreux systèmes n'avaient pas été déterminés expérimentalement. De plus, tous les *end-members* métastables avaient été fixés à des valeurs arbitraires ou ajustés empiriquement. C'est dans ce contexte que s'inscrit mon travail de thèse qui consiste à développer une nouvelle base de données thermodynamique pour les alliages de zirconium utilisés comme matériaux de gainage combustible dans les REP. Le système que nous avons choisi est le système quinaire Zr-Cr-Fe-Nb-Sn, les éléments Cr, Fe, Nb et Sn étant les principaux éléments d'alliages métalliques des nuances *Zircaloy-4* (Zr-Sn-Fe-Cr) et M5[®] (Zr-Nb).

Cette étude sera développée en quatre chapitres:

- **Le premier et présent chapitre** est dédié à la présentation générale du contexte scientifique de la thèse.
- **Le second chapitre** sera consacré aux méthodes expérimentales, aux méthodes de calculs ainsi qu'à la méthode Calphad.
- Dans **le troisième chapitre**, nous présenterons de la manière la plus concise possible et pour chaque système binaire, la revue bibliographique,

les résultats de nos calculs DFT sur des mailles ordonnées et mailles SQS ainsi que le résultat de notre modélisation Calphad.

- **Le quatrième chapitre** sera consacré à la modélisation thermodynamique des dix sous-systèmes ternaires du système quinaire d'intérêt
- Enfin, **la dernière partie** de ce manuscrit sera consacrée à des comparaisons entre les prédictions de notre base de données avec des mesures expérimentales sur des alliages industriels.

Références bibliographiques

- [1] Intergovernmental Panel On Climate Change, Fifth Synthesis Report on Climate Change, 2014.
- [2] International Energy Agency, Key World Energy Statistics, 2016.
- [3] S. Candel, Y. Bréchet, E. Brézin, M. Fontecave, J.C. André, R. Balian, S. Balibar, Y. Bamberger, C. Césarsky, V. Courtillot, J.C. Duplessy, P. Encrenaz, R. Guillaumont, P. Joliot, G. Laval, O. Pironneau, M. Pouchard, P.H. Rebut, D. Roux, J.M. Tarascon, La question de la transition énergétique est elle bien posée dans les débats actuels ?, Institut de France - Académie des Sciences
- [4] G. Dagorn, En Allemagne, le charbon n'a pas remplacé le nucléaire, Le Monde.fr. (2017).
- [5] C. Pietralunga, Les énergéticiens allemands, plus gros pollueurs d'Europe, Le Monde.fr. (2015).
- [6] B. Barré, Pourquoi le nucléaire, DeBoeck Supérieur, 2017.
- [7] M. Dégremont, Qui sont les champions du nucléaire civil en 2016 ?, La Tribune. (2016).
- [8] LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte, 2015.
- [9] CEA, Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire électrogène, CEA Découvrir Comprendre (2015).
- [10] Parc nucléaire mondial (production d'électricité), Connaiss. Énerg. (2012).
- [11] L'enrichissement : augmenter la proportion d'uranium 235 - AREVA
- [12] L. Tran, Le cycle du combustible nucléaire, EDF, 2012.
- [13] Le combustible MOX en France, IRSN
- [14] J. Jourdan, Étude expérimentale et thermodynamique des systèmes erbium-oxygène-zirconium et gadolinium-oxygène-zirconium, UPEC, 2009.
- [15] La fabrication des assemblages de combustible - AREVA

- [16] A. Barbu, J.P. Massoud, Comportement des matériaux dans le cœur des REP., Techniques de l'ingénieur, bn3790, 2008.
- [17] J.-P. Mardon, D. Charquet, J. Senevat, Influence of Composition and Fabrication Process on Out-of-Pile and In-Pile Properties of M5 Alloy, (2000).
- [18] D. Jacquemain, Les accidents de fusion du cœur des réacteurs nucléaires de puissance, EDP sciences, IRSN, 2013.
- [19] M. He, Caractérisation du comportement à rupture des alliages de zirconium de la gaine du crayon combustible des centrales nucléaires dans la phase posttrempe d'un APRP Accident de Perte de Réfrigérant Primaire), Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [20] C. Lemaignan, A.T. Motta, zirconium Alloys in Nuclear Applications, in: Mater. Sci. Technol., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [21] J.-P. Mardon, Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée, Techniques de l'ingénieur, bn3700, 2008.
- [22] M. Tupin, Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium: Zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants, Thèse de Doctorat, École nationale supérieure des mines, 2014
- [23] P. Barberis, E. Ahlberg, N. Simic, D. Charquet, C. Lemaignan, G. Wikmark, M. Dahlbäck, M. Limbäck, P. Tätgström, B. Lehtinen, Role of the Second-Phase Particles in zirconium Binary Alloys, (2002).
- [24] G. Trégo, Comportement en fluage à haute température dans le domaine biphasé ($\alpha + \beta$) de l'alliage M5®, Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines
- [25] A. Stern, Comportements métallurgique et mécanique des matériaux de gainage du combustible REP oxydés à haute température, 2008.
- [26] Y. Dali, Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes, phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [27] L. Kaufman, CALPHAD — Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Pergamon Oxf. (1977).
- [28] F. Tang, B. Hallstedt, Using the PARROT module of Thermo-Calc with the Cr–Ni system as example, Calphad. 55, Part 2 (2016) 260–269.

- [29] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics - The Calphad Method*, Cambridge University Press, 2007.
- [30] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J.C. Brachet, A thermodynamic database for zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 275 (1999)
- [31] C. Schmetterer, A. Khvan, A. Jacob, B. Hallstedt, T. Markus, A New Theoretical Study of the Cr-Nb System, *J. Phase Equilibria Diffus.* 35 (2014)
- [32] J.-C. Savidan, J.-M. Joubert, C. Toffolon-Masclat, An experimental study of the Fe-Sn-Zr ternary system at 900 °C, *Intermetallics.* 18 (2010) 2224–2228.
- [33] A. Jacob, C. Schmetterer, A. Khvan, A. Kondratiev, D. Ivanov, B. Hallstedt, Liquidus projection and thermodynamic modeling of the Cr-Fe-Nb ternary system, *Calphad.* 54 (2016) 1–15.
- [34] H.-J. Lu, W.-B. Wang, N. Zou, J.-Y. Shen, X.-G. Lu, Y.-L. He, Thermodynamic modeling of Cr-Nb and Zr-Cr with extension to the ternary Zr-Nb-Cr system, *Calphad.* 50 (2015) 134–143.
- [35] A.D. Pelton, A database and sublattice model for molten salts, *Calphad.* 12 (1988) 127–142.
- [36] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 11169–11186.
- [37] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 1758–1775.
- [38] A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, Special quasirandom structures, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353–356.

Chapitre 2

Méthodologie

La première partie de ce chapitre est dédiée à la description des techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation utilisées dans le cadre de la thèse. Dans une seconde partie nous présenterons la méthodologie des calculs DFT et SQS. Nous présenterons également en seconde partie les résultats de nos calculs pour les éléments purs. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la méthode Calphad et aux modèles utilisés dans le cadre de la thèse.

TABLE DES MATIERES

1.	<i>Techniques expérimentales</i>	31
1.1	Synthèse des alliages métalliques	31
1.2	Caractérisation des systèmes métalliques à l'équilibre	31
1.2.1	Diffraction des rayons X	31
1.2.2	Microsonde de Castaing	34
2.	<i>Calculs Premiers Principes</i>	35
2.1	Introduction	35
2.2	Généralités sur les méthodes de Premiers Principes	35
2.2.1	Description quantique d'un solide	35
2.2.2	Approximation de Born-Oppenheimer	36
2.2.3	Méthode de Hartree et de Hartree-Fock	36
2.2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	38
2.2.5	Calcul des enthalpies de formation	43
2.2.6	Calcul des enthalpies de mélange	43
2.2.7	Paramètres de calculs	44
2.3	Résultats	44
2.3.1	Les éléments purs	44
2.3.2	Calculs effectués	46
3.	<i>Méthode Calphad</i>	47
3.1	Modèles thermodynamiques	47
3.1.1	Description des éléments purs	47
3.1.2	Description des composés stœchiométriques	48
3.1.3	Description des solutions de substitution	49
3.1.4	Description des composés non stœchiométriques – Modèle en sous-réseaux	51
3.2	Calcul du diagramme de phases	57
3.3	Optimisation des paramètres thermodynamique	58
3.4	Méthodes d'extrapolation	59
4.	<i>Conclusion</i>	60

1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous allons décrire dans ce chapitre les techniques de synthèse et de caractérisations utilisées dans le cadre de cette étude.

1.1 SYNTHÈSE DES ALLIAGES METALLIQUES

Les alliages synthétisés ont été obtenus à partir de poudres élémentaires ou de morceaux massifs (pour le Zr uniquement) dont les origines et la pureté sont données dans le tableau 1.

Tableau 1: Provenance des poudres élémentaires utilisées.

Elément	Pureté	Provenance
Cr	99,99 %	Cerac
Fe	99,99 %	Neyco
Nb	99,99 %	Alfa Aesar
Sn	99,8 %	Alfa Aesar
Zr	99.999 % (Van Arkel)	Fourni par le CEA

Les poudres sont pesées afin d'obtenir la nuance d'alliage choisie puis soumises à une pression de 600 MPa afin de former des pastilles de 8 mm de diamètre. Les pastilles sont alors placées dans un four à arc où a lieu la synthèse par cinq fusions successives. Entre chaque fusion, le bouton formé par la fusion de la pastille est retourné de façon à obtenir la meilleure homogénéité possible. Le bouton est ensuite enveloppé dans une feuille de tantale ou de molybdène et placé dans une ampoule de silice scellée sous atmosphère d'argon pour subir un traitement thermique dont les températures et durées dépendent de chaque alliage. L'ampoule de silice est ensuite trempée dans de l'eau directement en sortie du four, les boutons sont récupérés et préparés pour les caractérisations.

1.2 CARACTÉRISATION DES SYSTÈMES METALLIQUES À L'ÉQUILIBRE

1.2.1 Diffraction des rayons X

Principes généraux

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive permettant de déterminer, entre autres, les paramètres structuraux des phases cristallines d'un matériau. Considérons un échantillon irradié par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ . Une partie du faisceau va subir une diffusion dite de Thomson: l'onde électromagnétique

incidente induit l'oscillation des électrons qu'elle rencontre, qui vont ainsi réémettre le rayonnement X à la même longueur d'onde λ . Dans un cristal, chaque atome peut être considéré comme un diffuseur Thomson. Les rayons diffusés interfèrent et sont observables lorsque les interférences sont constructives: la différence de distance parcourue entre les faisceaux diffusés par différents plans atomiques est alors un multiple de la longueur d'onde λ . Cette condition de diffraction, illustrée en figure 1, est connue sous le nom de loi de Bragg [1]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

avec

- d la distance entre deux plans réticulaires (Å)
- θ l'angle entre les rayons X incidents et le plan réticulaire (°)
- n un entier naturel correspondant à l'ordre de la réflexion
- λ la longueur d'onde des rayons X incidents (Å)

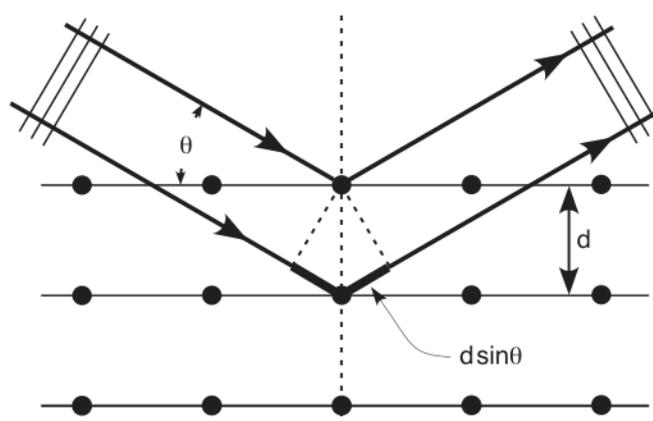


Figure 1: Illustration de la loi de Bragg.

D'après cette loi, il n'y aura diffusion constructive des rayons X que pour des valeurs particulières d'angle θ . Ces angles sont caractéristiques de la structure du matériau analysé.

Analyse des diffractogrammes

Afin d'identifier les phases à l'équilibre dans un alliage donné, le diffractogramme expérimental est comparé à la base de données PDF2 éditée par l'ICDD (International Center for Diffraction Data). Cette comparaison a été effectuée à l'aide du logiciel Eva.

Un affinement par la méthode de Rietveld [2] est également effectué afin de préciser les paramètres de mailles des phases cristallines. La méthode de Rietveld consiste à comparer le diffractogramme expérimental à un diffractogramme théorique calculé à partir du modèle structural des phases cristallines identifiées grâce à Eva, par la méthode des moindres carrés:

$$M = \sum_i \omega_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$$

avec

- ω_i facteur de pondération donné par l'inverse de l'intensité calculée
- y_i^{calc} l'intensité calculée au point i du diffractogramme
- y_i^{obs} l'intensité observée au point i du diffractogramme

L'intensité calculée au point i du diffractogramme y_i^{calc} correspond à la somme du fond continu et des réflexions de Bragg et selon l'équation:

$$y_i^{calc} = y_{bi} + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k j_{\varphi k} Lp_{\varphi k} |F_{\varphi k}|^2 \Omega_{i\varphi k}$$

avec

- y_{bi} la contribution du fond continu
- S_{φ} le facteur d'échelle de la phase φ
- $j_{\varphi k}$ la multiplicité de la réflexion k
- $Lp_{\varphi k}$ le facteur de Lorentz-Polarisation
- $F_{\varphi k}$ le facteur de structure de la réflexion
- $\Omega_{i\varphi k}$ la fonction de profil qui décrit la forme du pic k

Nous avons utilisé la fonction pseudo Voigt comme fonction de profil. Elle résulte de la combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une lorentzienne:

$$\Omega = \eta L + (1 - \eta)G$$

avec

- η le facteur de mélange
- L la composante lorentzienne
- G la composante gaussienne

Le diffractogramme théorique est alors affiné en faisant varier les paramètres cristallins des phases du modèle jusqu'à obtenir la meilleure superposition possible des diffractogrammes théorique et expérimental. Le χ^2 est le test statistique de l'affinement. Il correspond donc à un facteur de qualité et doit tendre vers 1. Cette analyse a été réalisée à l'aide du logiciel Fullprof [3].

Préparation des échantillons

Un morceau de l'échantillon est réduit en poudre dans un mortier en agate. La poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon en plexiglas préalablement recouvert d'un ruban adhésif double-face.

Dans le cas du système Cr-Sn, les alliages synthétisés sont tellement ductiles que la réduction en poudre aurait conduit à un écrouissage très important et aurait pu provoquer un fort élargissement des raies. Les analyses par DRX ont donc été réalisées sur une face de l'échantillon préparée par polissage.

Instrumentation

Dans le cadre de cette étude, l'appareil utilisé est un diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano en configuration « θ - θ » de marque Brüker (modèle D8 monochromateur). La radiation utilisée est celle du cuivre (K_{α}). Un monochromateur arrière permet d'éliminer la fluorescence de l'échantillon.

1.2.2 Microsonde de Castaing

Principes généraux

La microsonde de Castaing (EPMA pour Electron Probe Microanalyser en anglais) est une technique non destructive de microanalyse chimique. Le principe de fonctionnement de la microsonde est très proche de celui d'un microscope électronique à balayage (MEB). Il consiste en effet à analyser le spectre de rayons X émis par un échantillon lorsque ce dernier est bombardé d'électrons. Néanmoins, là où le MEB va analyser un spectre unique contenant toutes les énergies détectées, la microsonde de Castaing va discriminer les longueurs d'ondes des rayons X reçus, caractéristiques de chaque élément. Ceci est possible grâce à l'utilisation de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersion Spectrometer) munis d'un monochromateur. L'analyse quantitative est obtenue en comparant l'intensité du signal mesuré pour chaque élément à des standards (éléments purs).

La microsonde de Castaing permet également de détecter les électrons rétrodiffusés par le matériau (back-scattered electrons ou BSE). Les électrons primaires peuvent interagir de façon élastique avec les noyaux des atomes de la cible et être ainsi réémis dans une direction proche de la direction incidente avec une faible perte d'énergie. La probabilité de choc élastique est d'autant plus grande que les atomes sont lourds ce qui conduit à de forts contrastes pour les éléments lourds qui apparaîtront en clair sur les images BSE. En raison de leur énergie importante, ces électrons proviennent d'une profondeur pouvant aller jusqu'à 2 μm selon les matériaux.

Préparation des échantillons

Un morceau de l'échantillon est enrobé dans de l'alliage de Wood puis poli sur du papier abrasif de granulométrie décroissante. La finition est réalisée avec un drap recouvert de pâte diamantée de granulométrie $\frac{1}{4}$ μm .

Instrumentation

Dans cette étude les échantillons ont été analysés avec une microsonde CAMECA modèle SX 100.

2. CALCULS PREMIERS PRINCIPES

2.1 INTRODUCTION

Les propriétés physiques des matériaux et plus généralement de la matière condensée peuvent, en principe, être prédites par la détermination de leur structure électronique, celle-ci pouvant être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, pour des systèmes comportant plusieurs particules, les solutions analytiques de cette équation ne sont pas connues. Ceci est la conséquence de l'incapacité d'exprimer l'énergie cinétique de particules en interactions. C'est pourquoi ont été développées des méthodes de calcul dites de premiers principes, qui consistent à résoudre de manière approchée les équations de la mécanique quantique, en utilisant le moins de paramètres empiriques possible. Parmi ces méthodes, nous distinguerons les méthodes de Hartree et de Hartree-Fock qui consistent en une réécriture des fonctions d'onde à N particules en utilisant des spin-orbitales monoélectroniques, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui repose sur l'utilisation de la densité électronique, et qui ne dépend que de 3 variables spatiales (en négligeant celle de spin).

2.2 GENERALITES SUR LES METHODES DE PREMIERS PRINCIPES

2.2.1 Description quantique d'un solide

Soit un solide, vu comme un ensemble de particules (N noyaux, N_e électrons) en interaction coulombienne, d'énergie totale E_T . L'étude microscopique d'un tel système repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi_T = E_T \cdot \Psi_T \quad (1)$$

Où Ψ_T , \hat{H} et E_T sont respectivement la fonction d'onde, l'hamiltonien et l'énergie de cet ensemble de particules.

Pour un ensemble de N noyaux, de coordonnées \vec{R}_I associées à un ensemble de N_e électrons, de coordonnées \vec{r}_i , de quantités de mouvements \vec{p}_i , et en notant Δ l'opérateur laplacien vecteur, l'hamiltonien a pour expression:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{I=1}^N \Delta_I - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2)$$

Notons que la fonction d'onde Ψ_T du système dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, mais également des variables de spin. Pour plus de clarté, ces dernières n'ont pas été explicitées.

L'équation (1) ne peut être résolue analytiquement et des solutions approchées ne pourront être obtenues qu'au prix d'un certain nombre d'approximations.

2.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Etant donné le rapport entre les masses d'un électron et d'un noyau ($\sim 1/2000$), il en résulte une grande différence d'échelle de temps entre les mouvements des électrons et celui des noyaux. Il devient alors possible de découpler les contributions électroniques et nucléaires de l'hamiltonien du système, et de résoudre ainsi l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux à des positions fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. L'hamiltonien du système électronique devient alors:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3)$$

où nous identifions les contributions dues à l'énergie cinétique, des termes monoélectroniques associés au potentiel électrostatique électrons-noyaux, ainsi que des termes biélectroniques associés à la répulsion coulombienne électron-électron.

Il en résulte que la fonction d'onde du système dépend uniquement des électrons. De plus, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie et la fonction d'onde du système ne sont calculées que pour une position donnée des noyaux, à une constante près.

Toutes les méthodes de calculs de premiers principes introduites dans ce manuscrit reposent sur cette approximation.

2.2.3 Méthode de Hartree et de Hartree-Fock

Considérons un système poly-électronique (N_e électrons) dans lequel les électrons sont indépendants. L'hamiltonien d'un tel système, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, s'écrit comme la somme d'hamiltoniens monoélectroniques:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i \quad (4)$$

où \hat{h}_i est l'hamiltonien monoélectronique de l'électron i . La répulsion électron-électron y est prise en compte d'une manière différente de celle de l'équation (3). En effet, le mouvement des électrons se réduit ici à la dynamique d'une particule évoluant dans le champ électrostatique attractif engendré par les N noyaux d'une part, et par le champ électrostatique dû aux $N_e - 1$ autres électrons d'autre part. Cette dernière contribution est obtenue dans l'approximation du champ moyen, et l'hamiltonien monoélectronique s'écrit finalement:

$$\hat{h}_i^H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{j \neq i}^{N_e} \int \frac{e^2 |\chi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j \quad (5)$$

où $\chi_i(\vec{r}_i)$ est la spin-orbitale monoélectronique de l'électron i . L'opérateur \hat{h}_i^H est également appelé opérateur de Hartree de l'électron i .

L'équation de Schrödinger de l'électron i est une équation aux fonctions propres χ_i et aux valeurs propres ε_i de l'opérateur de Hartree:

$$\hat{h}_i^H \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (6)$$

Notons que le jeu de fonctions propres est commun à tous les opérateurs \hat{h}_i du fait de l'indiscernabilité des électrons. De plus, puisque l'Hamiltonien du système est la somme des Hamiltoniens monoélectroniques, la fonction d'onde Ψ s'écrit simplement comme le produit des spin-orbitales χ_i , fonctions propres de l'Hamiltonien du système:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \chi_i(\vec{r}_i) \quad (7)$$

L'état fondamental du système est obtenu en appliquant le principe variationnel à chaque spin-orbitale monoélectronique; c'est-à-dire en cherchant χ_i telle que:

$$\begin{cases} \frac{\partial \langle \chi_i | \hat{h}_i^H | \chi_i \rangle}{\partial \chi_i} = 0 \\ \langle \chi_i | \hat{h}_i^H | \chi_i \rangle = \varepsilon_i^0 \end{cases} \quad (8)$$

Dans l'approximation de Hartree, les électrons sont considérés comme décorrélés or, les électrons sont des fermions et sont donc soumis au principe d'exclusion de Pauli: deux électrons ne peuvent se trouver simultanément dans le même état quantique. Les électrons de même spin sont donc corrélés. Mathématiquement, l'application du principe de Pauli impose l'antisymétrie de la fonction d'onde Ψ dans l'échange de deux électrons quelconques. Ψ peut donc être écrite comme un déterminant de matrice de Slater:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \dots & \chi_1(\vec{r}_{N_e}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{N_e}(\vec{r}_1) & \dots & \chi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Le calcul de l'énergie totale et l'application du principe variationnel à une fonction d'onde écrite comme un déterminant de Slater conduit à la résolution des N_e équations intégral-différentielles couplées dites de Hartree-Fock:

$$\hat{h}_i^{HF} \chi_i = \varepsilon_i \cdot \chi_i \quad (10)$$

Avec

$$\hat{h}_i^{HF} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2 |\chi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{j \neq i}^{N_e} \chi_i^* \chi_j \frac{e^2 |\chi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (11)$$

où nous reconnaissons les termes associés à l'énergie cinétique de l'électron i , des termes dus aux interactions électrostatiques électron-noyaux et électron-électron dans l'approximation du champ moyen, ainsi qu'un terme dit d'échange qui n'a pas d'équivalent classique et qui résulte du principe d'exclusion de Pauli.

Il convient de noter ici que contrairement à la méthode de Hartree, l'énergie totale du système n'est pas égale à la somme des énergies monoélectroniques ε_i . Il faut en effet retrancher à cette somme les termes coulombiens et d'échange comptés deux fois. L'énergie obtenue avec la méthode de Hartree-Fock est supérieure à l'énergie expérimentale. La différence est appelée énergie de corrélation.

$$E_{\text{corrélation}} = |E_{HF} - E_{\text{expérimentale}}| \quad (12)$$

2.2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Ainsi, alors que les méthodes de Hartree et de Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , définie dans l'espace des configurations à $3N$ dimensions, l'observable densité électronique ρ n'est définie « que » dans l'espace physique R^3 , permettant ainsi la réduction du nombre de variables de $3N$ à 3 (en négligeant le spin).

Cette théorie repose sur les théorèmes développés par P. Hohenberg, W. Kohn et L.J. Sham [4,5].

Introduction

Soit un système comportant N_e électrons dans un potentiel extérieur V_{ext} . L'hamiltonien de ce système est la somme de l'énergie cinétique, de l'énergie d'interaction électrostatique répulsive électron-électron et attractive électron-noyau.

Le premier théorème de la théorie de la fonctionnelle de la densité établit que l'énergie totale d'un tel système est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ .

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{el-el}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}).d\vec{r} \quad (13)$$

La somme de l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction électron-électron constitue une fonctionnelle universelle et indépendante de V_{ext} , dite fonctionnelle de Hohenberg et Kohn et notée $F^{HK}(\rho)$.

Principe variationnel

Le second théorème de la théorie de la fonctionnelle de la densité consiste en une réécriture du principe variationnel, exprimé pour des énergies fonctionnelles de la densité électronique $E[\rho]$: la fonctionnelle présente un minimum relatif à la variation de la densité électronique, pour la valeur de la densité à l'équilibre:

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (14)$$

Il suffit à présent que l'expression de $F^{HK}(\rho)$ soit connue pour pouvoir minimiser l'énergie et obtenir ainsi l'état fondamental du système. En approximant le système réel par un système fictif d'électrons sans interactions, il est possible d'exprimer l'énergie coulombienne électron-électron comme la somme de l'énergie coulombienne de Hartree et de l'énergie d'échange et de corrélation. Ainsi, l'expression de l'énergie totale, fonctionnelle de la densité électronique est donnée par:

$$E[\rho] = T[\rho] + E^H[\rho] + E^{XC}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}).d\vec{r} \quad (15)$$

Le potentiel effectif auquel est soumis un électron est donc égal à la somme du potentiel extérieur, du potentiel de Hartree et du potentiel d'échange et de corrélation. Seules les fonctionnelles énergie cinétique et énergie d'échange et de corrélation ne sont pas connues. Pour un système de N_e électrons, l'application du principe variationnel conduit à la résolution des N_e équations integro-différentielles couplées dites de Kohn et Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta(\rho(\vec{r})\epsilon^{XC}(\rho(\vec{r})))}{\delta\rho(\vec{r})} \right) \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (16)$$

Approximation de la densité locale – LDA

Pour des systèmes présentant des variations douces de la densité électronique, W. Kohn et L.J. Sham [5,6] ont déterminé des expressions approchées des fonctionnelles énergie cinétique et énergie d'échange et de corrélations en utilisant les expressions correspondantes pour un gaz d'électrons homogène, ayant la même densité locale au point considéré. Ainsi, en notant χ_i la fonction d'onde monoélectronique de l'électron i , la densité électronique s'écrit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\chi_i(\vec{r})|^2 \quad (17)$$

L'énergie d'échange et de corrélation a donc pour expression:

$$E^{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot \epsilon^{XC}(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (18)$$

Où ϵ^{XC} est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène. On en déduit l'expression de l'énergie cinétique du système de particules sans interaction:

$$T[\rho] = \sum_i \int \chi_i^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \chi_i d^3r \quad (19)$$

L'approximation de la densité locale est souvent une approximation très efficace, même lorsque la densité électronique fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle présente quelques inconvénients, tels qu'une sous-estimation systématique des paramètres de mailles et une surestimation de l'énergie de cohésion [7].

Approximation des gradients généralisés - GGA

Afin d'améliorer les prédictions des énergies de cohésion et des paramètres de mailles de systèmes présentant de fortes inhomogénéités de la densité électronique, des termes dépendant du gradient de la densité ont été ajoutés [8]. En général, l'approximation des gradients généralisés permet d'améliorer les prédictions par rapport à la LDA, mais surcorrige parfois la LDA. Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons systématiquement la GGA, avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [8].

Pseudopotentiels, méthodes PAW

La méthode des pseudopotentiels repose sur le fait que les électrons de valence contribuent majoritairement aux interactions interatomiques et sont uniquement considérés dans le calcul. Les états de cœur ne sont donc pas pris en compte. Le potentiel réel dans le cristal est remplacé par un potentiel présentant des variations douces, incluant l'interaction attractive électron-noyau et répulsive avec les électrons de cœur. Proche des noyaux ce pseudo-potential n'est pas représentatif des états de cœur. En revanche, à plus grande distance des noyaux atomiques, le pseudopotential est identique au potentiel réel. On définit donc un rayon de coupure (r_{cut}) et une énergie de coupure (E_{cut}) à partir desquels le pseudopotential est rigoureusement identique au potentiel réel. Cependant, notons que les électrons de cœur ont toujours un rôle implicite sur les électrons de valence, ne serait-ce que par l'orthogonalité imposée entre toutes les fonctions d'onde. La méthode des pseudopotentiels permet ainsi de considérer les électrons de valence tout en conservant l'information de la présence des électrons de cœur, comme illustré en figure 2.

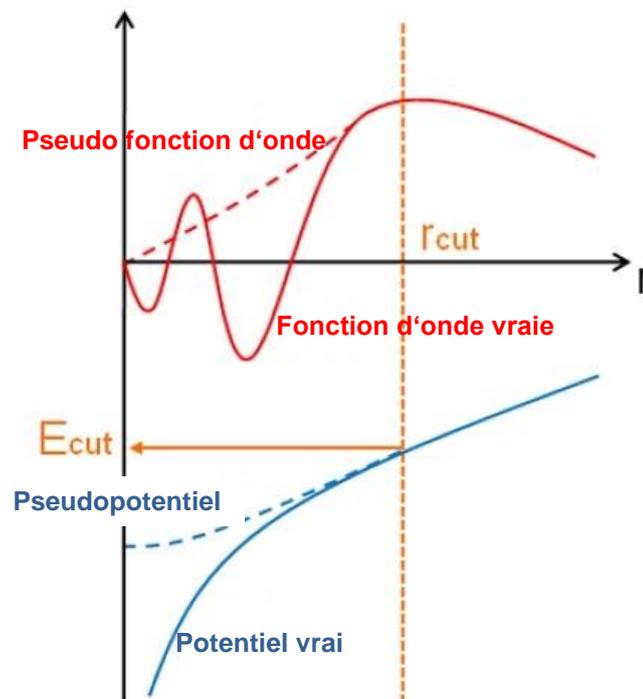


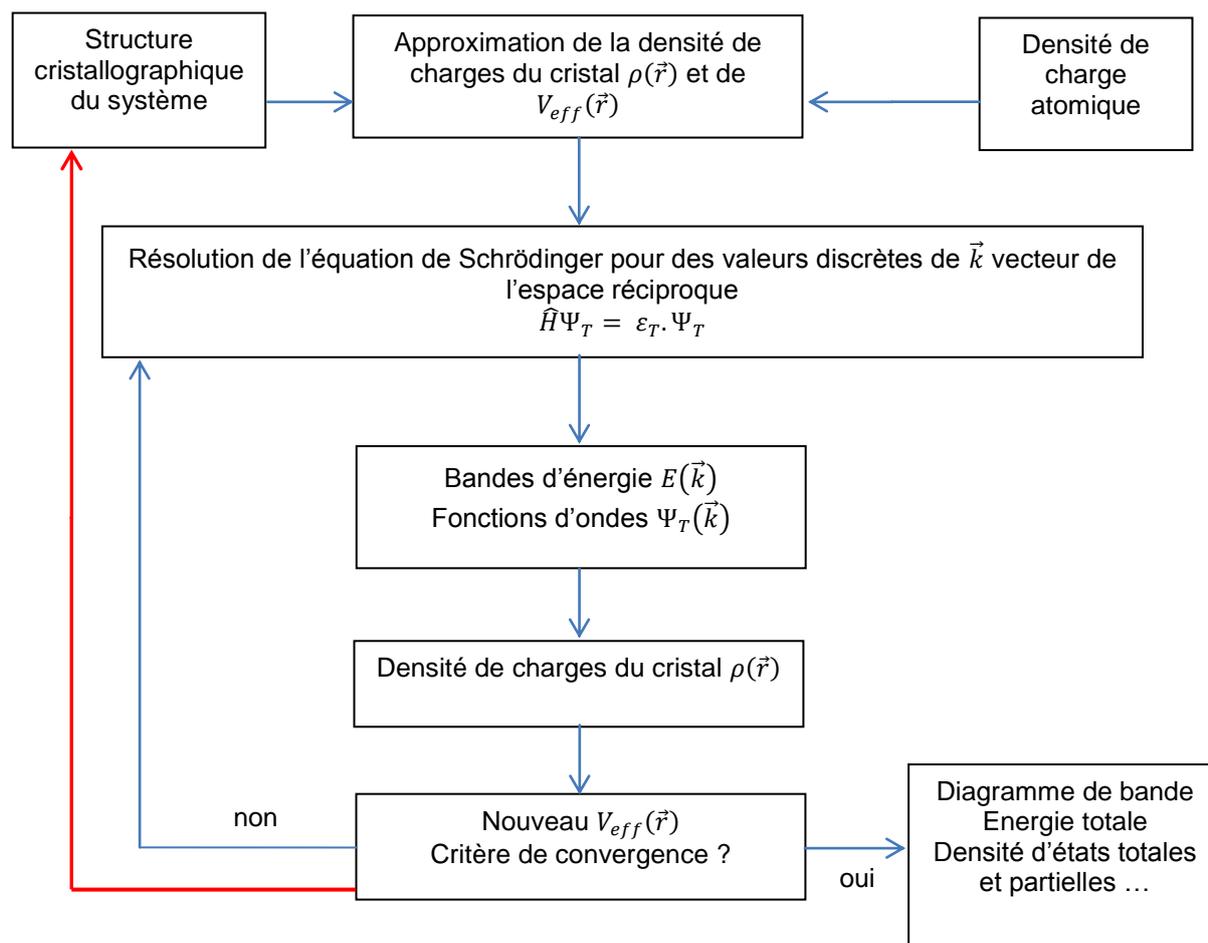
Figure 2: Fonction d'onde et potentiels vrais comparés à une pseudo-fonction d'onde et un pseudopotential.

La méthode PAW (Projected Augmented Wave), développée par P. Blöchl [9] repose sur l'utilisation d'une combinaison linéaire d'ondes planes. Avec l'approche des pseudopotentiels, qui simplifie la description proche du cœur de l'atome, la base de fonctions d'ondes nécessaire au calcul est considérablement réduite. La méthode PAW apporte donc la précision des méthodes « tout-électrons », avec la rapidité et la facilité d'utilisation des pseudopotentiels [10].

Organisation des calculs – Résolution autocohérente

Les équations intégréo-différentielles de Kohn et Sham font intervenir la densité électronique qui dépend de la solution recherchée et donc de l'énergie du système. Ce jeu d'équations peut être résolu par la méthode autocohérente (self-consistent field method), dont l'organigramme de la figure 3 résume les étapes principales.

Figure 3: Résolution par méthode autocohérente des équations de Kohn et Sham pour un cristal.



Le calcul autocohérent débute en considérant un jeu de fonctions monoélectroniques approchées. Il est alors possible de trouver l'expression de la densité électronique des états occupés et ainsi d'en déduire un nouveau jeu de fonctions d'ondes monoélectroniques de manière itérative. La boucle d'opérations est réitérée jusqu'à l'obtention de la convergence de la solution, selon un critère choisi.

Cette solution entre ensuite dans une seconde boucle de relaxation (en rouge sur l'organigramme). L'application du théorème de Hellmann-Feynman permet d'évaluer les forces en jeu sur les atomes à la fin du calcul électronique de la maille cristallographique donnée. Si celles-ci sont supérieures à une certaine

valeur de consigne, le volume de la maille ainsi que les positions des atomes peuvent être modifiés afin d'atteindre la relaxation complète du cristal, qui sera alors à l'équilibre. L'étape finale du calcul consiste en une correction appelée correction linéaire du tétraèdre ou correction de Blöchl [11].

2.2.5 Calcul des enthalpies de formation

Les calculs DFT donnent l'énergie totale d'un composé. L'enthalpie de formation à 0 K du composé s'obtient alors comme par différence des énergies totales:

$$\Delta H_{A_x B_{1-x}}^{f,j} = E_{A_x B_{1-x}}^j - x E_{SER}(A) - (1-x) E_{SER}(B) \quad (20)$$

Avec $E_{A_x B_{1-x}}^j$ l'énergie totale du composé $A_x B_{1-x}$ dans la phase j , x la fraction molaire de l'élément A dans le composé AB et $E_{SER}(A)$ et $E_{SER}(B)$ l'énergie des éléments A et B respectivement, dans leur structure la plus stable (état SER: *Stable Element Reference*).

2.2.6 Calcul des enthalpies de mélange

L'utilisation des calculs DFT nous a permis en outre de déterminer les chaleurs de mélange des solutions solides binaires. Pour ce faire, nous avons utilisé, en complément de la DFT, la méthode SQS (*Special Quasirandom Structure*) [12]. Cette méthode consiste à créer une série de configurations « spéciales », qui simulent le désordre aléatoire d'une solution solide avec un nombre limité d'atomes par maille, et qui doivent couvrir tout le domaine de composition à étudier. La qualité de la configuration « spéciale » est évaluée par comparaison à une fonction de corrélation d'un état parfaitement désordonné ; état pour lequel chaque atome constituant la solution a une probabilité d'occupation des nœuds du réseau égal à sa fraction molaire. L'intérêt principal de cette méthode est de reproduire, avec une excellente précision, les fonctions de corrélation des atomes premiers voisins d'un état parfaitement désordonné, avec des cellules de taille très réduite (dès 8 atomes pour une maille fcc). L'enthalpie de mélange à 0 K de la solution solide s'obtient alors à partir de l'énergie totale de la solution comme suit:

$$\Delta H_{A_x B_{1-x}}^{mix,j} = E_{A_x B_{1-x}}^j - x E_A^j - (1-x) E_B^j \quad (21)$$

Avec $E_{A_x B_{1-x}}^j$ l'énergie totale de la solution $A-B$ en structure j , x la fraction molaire de l'élément A dans la solution $A-B$ et E_A^j l'énergie de l'élément A dans la structure j , $(1-x)$ la fraction molaire de l'élément B dans la solution $A-B$ et E_B^j l'énergie de l'élément B dans la structure j .

Les calculs SQS que nous avons effectués ont été réalisés sur des mailles fcc [13], bcc [14] et hcp [15] de 16 atomes aux compositions $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$. Pour simuler une dilution faible, des mailles de composition 0,06 at.% et 0,94 at.% ont également été considérées.

2.2.7 Paramètres de calculs

Les calculs DFT ont été réalisés grâce au code de calcul VASP (Vienna *ab initio* package). La fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation est obtenue dans le cadre de l'approximation des gradients généralisés (GGA) avec la fonctionnelle Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). Nous avons de plus utilisé la méthode PAW (Projected Augmented Wave) pour générer le jeu de fonctions d'onde. La base d'ondes planes a été définie avec une énergie de coupure de 600 eV pour les composés ordonnés, et de 400 eV pour le calcul des solutions solides. Toutes les mailles ont été relaxées avec un critère sur les forces impliquant une différence d'énergie entre deux cycles de relaxation inférieure à $\Delta E = 10^{-4}$ eV. Le Tableau 1 résume pour les éléments purs, le nombre d'électrons de valence, et d'électrons de pseudo-cœur.

De plus, remarquons que les éléments Fe et Cr présentent des états magnétiques de référence ferromagnétique et antiferromagnétique respectivement. Par conséquent, dès lors que des calculs DFT porteront sur des mailles contenant l'un ou l'autre de ces éléments, la polarisation de spin sera prise en compte. Les calculs en polarisation de spin consistent à autoriser la structure à discriminer la population de spin *up* et *down*, ce qui peut conduire *in fine* à l'apparition d'un moment magnétique. Les calculs réalisés en polarisation de spin seront indiqués par l'abréviation SP (*spin polarized*).

Tableau 1: Electrons de valence et de pseudo cœur des éléments purs.

ELEMENT	ELECTRONS DE PSEUDO-COEUR	ELECTRONS DE VALENCE
Cr	18	6
Fe	18	8
Nb	30	11
Sn	46	4
Zr	28	12

2.3 RESULTATS

2.3.1 Les éléments purs

En figures 4 et 5 sont reportées respectivement les valeurs des énergies totales et les *lattice stability* des éléments purs Cr, Fe, Nb, Sn et Zr en structure fcc, bcc, hcp et A5 (β -Sn) que nous avons calculées par DFT.

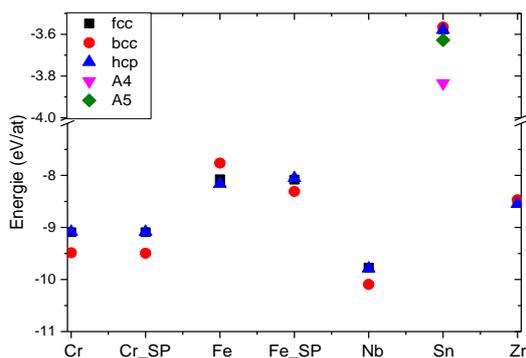
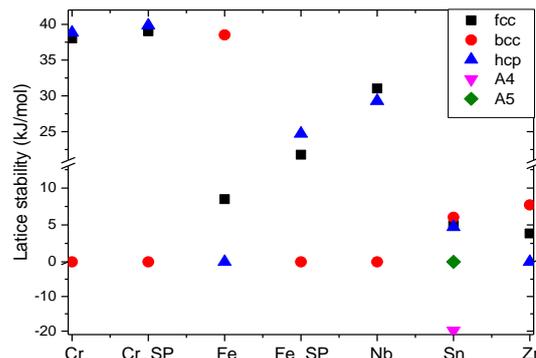


Figure 4: Energies totales des éléments purs.

Figure 5: *Lattice Stabilities* des éléments purs.

Dans le Tableau 2 sont reportés les paramètres de maille, le volume de maille et le moment magnétique calculés par DFT des éléments purs Cr, Fe, Nb, Sn et Zr en structure fcc, bcc et hcp. Précisons que bien que Sn cristallise à 0 K en structure A4, nous considérons la structure A5 comme état de référence de façon à être homogène aux bases thermodynamiques qui fixent l'état de référence à 298 K.

Tableau 2: Paramètres de mailles, volume de maille, moment magnétique des éléments purs.

	a (Å) et c/a (hcp)			Volume/at (Å ³)			$\bar{\mu}$		
	fcc	bcc	hcp	fcc	bcc	hcp	fcc	bcc	hcp
Cr	3,61	2,84	2,47 1,796	11,74	11,40	11,78	0,000	0,000	0,000
Cr_{sp}	3,61	2,84	2,47 1,796	11,74	11,40	11,78	0,000	± 1,055	0,000
Fe	3,45	2,76	2,46 1,581	10,23	10,46	10,16	0,000	0,000	0,000
Fe_{sp}	3,63	2,83	2,52 1,736	12,00	11,36	12,01	2,568	2,200	2,550
Nb	4,23	3,32	2,88 1,822	18,96	18,34	18,80	0,000	0,000	0,000
Sn	4,82	3,81	3,38 1,659	27,94	27,62	27,64	0,000	0,000	0,000
Zr	4,53	3,58	3,24 1,600	23,30	22,92	23,53	0,000	0,000	0,000

2.3.2 Calculs effectués

Les calculs que nous avons menés sur les dix sous-systèmes binaires du système quinaire d'intérêt concernent d'une part le calcul des enthalpies de mélange des solutions solides en structure fcc, bcc et hcp, et d'autre part le calcul des enthalpies de formation des phases intermétalliques du système quinaire.

- **Concernant le calcul des enthalpies de mélanges**, le choix des structures fcc, bcc et hcp repose sur les structures cristallographiques des éléments purs. Nous avons volontairement omis de calculer les solutions solides de structures *A4* et *A5* (structures cristallographiques de Sn) puisque la solubilité des autres éléments du système quinaire dans Sn *A4* et *A5* est extrêmement faible.
- **Concernant le calcul des enthalpies de formation**, une modélisation en sous-réseaux a été considérée et sera détaillée dans la partie 3 de ce chapitre. Précisons simplement que les phases de Laves *C14*, *C15* et *C36* sont fréquemment observées dans les sous-systèmes du système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr, et ont donc fait l'objet de calculs systématiques dans le système quinaire.

3. METHODE CALPHAD

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la méthode Calphad est une méthode semi-empirique qui consiste à décrire les énergies de Gibbs de toutes les phases constitutives d'un système par ajustement de certains paramètres. Nous avons également remarqué qu'il existe deux utilisations différentes de la méthode Calphad. La première consiste à utiliser les bases de données existantes afin de calculer des diagrammes de phases ou des paramètres thermodynamiques tandis que la seconde consiste à créer des bases de données. La création de bases de données repose sur une analyse critique des données de la littérature, sur le choix des modèles permettant de définir des paramètres ajustables puis l'ajustement de ces paramètres. Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons le formalisme mathématique d'un certain nombre de modèles utilisés dans la méthode Calphad.

3.1 MODELES THERMODYNAMIQUES

Cette partie sera consacrée à la description des modèles mathématiques utilisés dans le cas des éléments purs, des composés stœchiométriques, des solutions solides de substitution et enfin dans le cas des phases ordonnées non stœchiométriques. Cette partie est très largement inspirée de *Computational Thermodynamics: The Calphad Method* de Lukas *et al.* [16].

3.1.1 Description des éléments purs

La description des éléments purs dans leur structure stable a été définie par Dinsdale [17] et le SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*).

En négligeant la dépendance en pression, l'enthalpie libre molaire $G_i^\varphi(T)$ de l'élément i dans la structure φ à la température T est référée à l'enthalpie de cet élément dans son état SER. L'état SER (*Standard Element Reference State*) est l'état de référence à une température de 298,15 K, sous une pression de 10^5 Pa. $G_i^\varphi(T)$ s'écrit:

$$G_i^\varphi(T) - H_i^{SER} = a_0 + a_1T + a_2T \ln(T) + \sum_n a_n T^n \quad (22)$$

avec

$G_i^\varphi(T)$ l'enthalpie libre molaire de l'élément i dans la structure φ à la température T

H_i^{SER} l'enthalpie molaire de l'élément i dans son état SER

n entier positif ou négatif, souvent égal à 2, 3, 7, -1 ou -9.

Nous pouvons ainsi remarquer qu'il est tout à fait possible d'évaluer l'enthalpie libre d'un élément pur dans des structures φ non stables. Ces valeurs d'enthalpie correspondent aux stabilités de réseau, ou *lattice stability* d'un élément pur et permettent de décrire leurs transformations allotropiques. Notons également que les *lattice stability* définies par le SGTE ne sont pas celles calculées par DFT. Remarquons enfin que l'état SER ne prend pas en compte les contributions magnétiques. Pour les matériaux ferromagnétiques, l'état SER est donc paramagnétique. La contribution magnétique G_{mag} doit donc être ajoutée à l'enthalpie molaire de l'élément magnétique dans l'état de référence. Cette contribution a été définie par Hillert *et al.* [18] comme:

$$G_{mag}(T) = nRT \ln(\beta + 1) \cdot f\left(\frac{T}{T_c}, p\right) \quad (23)$$

avec

- $G_{mag}(T)$ la contribution magnétique à la température T
- n nombre d'atomes par unité formulaire ayant pour moment magnétique moyen β
- β le moment magnétique moyen par atome (en μ_B)
- $f\left(\frac{T}{T_c}, p\right)$ fraction de l'enthalpie magnétique totale dépendant de la structure (p) et de la température de Curie (T_c)

Dans le cas des matériaux antiferromagnétiques, la température de Curie est simplement remplacée par la température de Néel.

3.1.2 Description des composés stœchiométriques

Certaines phases n'existent qu'à une composition unique. L'enthalpie libre de telles phases ne dépend que de la température. En outre, nous faisons l'hypothèse que la capacité calorifique d'un composé est la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs: c'est l'approximation de Kopp-Neumann. Cette approximation implique que l'enthalpie de formation ne change pas avec la température et autorise donc l'utilisation, à toute température, des calculs DFT des enthalpies de formation à 0K. Dans ce cadre, l'enthalpie libre molaire $G^{comp}(T)$ d'un composé stœchiométrique est définie par:

$$G^{comp}(T) - \sum_i x_i H_i^{SER}(298.15 \text{ K}) = a_0 - a_1 T + \sum_i x_i G_i^{SER} \quad (24)$$

avec

x_i la fraction molaire de l'élément i dans une mole de composé

H_i^{SER} l'enthalpie d'un mélange mécanique des éléments purs dans leurs états SER pour obtenir le composé

Dans cette expression, $a_0 - a_1T$ est l'enthalpie libre de formation du composé stœchiométrique formé à partir des éléments purs dans leurs états SER. Ainsi, les coefficients a_0 et a_1 correspondent respectivement à l'enthalpie et à l'entropie de formation du composé stœchiométrique.

3.1.3 Description des solutions de substitution

La description de l'énergie de Gibbs des solutions solides de substitution est très différente de celle des phases de composition fixe et fait intervenir une somme de trois termes (en négligeant le magnétisme). En effet, l'énergie de Gibbs molaire G_m^α d'une solution solide A - B de structure α s'exprime en fonction de la fraction molaire x_i^α du constituant i par:

$$G_m^\alpha = {}^{ref}G_m^\alpha + {}^{id}G_m^\alpha + {}^{ex}G_m^\alpha \quad (25)$$

avec

$${}^{ref}G_m^\alpha = \sum_{i=A,B} x_i^\alpha G_i^\alpha \quad (26)$$

$${}^{id}G_m^\alpha = RT \sum_{i=A,B} x_i^\alpha \ln(x_i^\alpha) \quad (27)$$

$${}^{ex}G_m^\alpha = x_A^\alpha x_B^\alpha L_{A,B}^\alpha \quad (28)$$

${}^{ref}G_m^\alpha$ est le terme de référence. Sa valeur est égale à la moyenne des enthalpies libres molaires des éléments purs en structure α , pondérée par leurs fractions molaires. Notons que la structure α n'est pas forcément la structure stable pour les deux composants, d'où la nécessité des stabilités de réseaux (ou *lattice stability*).

${}^{id}G_m^\alpha$ est l'enthalpie libre de mélange idéal. Elle est liée à l'entropie configurationnelle de la distribution de Boltzmann des éléments A et B .

${}^{ex}G_m^\alpha$ est l'enthalpie libre d'excès qui dépend du terme d'interaction $L_{A,B}^\alpha$. Ce terme s'écrit comme un polynôme de Redlich-Kister:

$$L_{A,B}^{\alpha} = \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{A,B}^{\alpha} (x_A^{\alpha} - x_B^{\alpha})^{\nu} \quad (29)$$

En figure 6 sont reportées les différentes contributions à l'enthalpie libre molaire G_m^{α} définie aux équations 25 à 28. La figure 6a correspond au terme de référence de l'énergie de Gibbs. La figure 6b illustre le cas d'un mélange idéal stabilisé par l'entropie configurationnelle. La figure 6c représente différentes courbes d'enthalpie libre d'excès selon l'ordre du paramètre d'interaction utilisé. La figure 6d met en évidence l'influence du signe du paramètre d'interaction d'ordre 0 sur l'enthalpie libre totale.

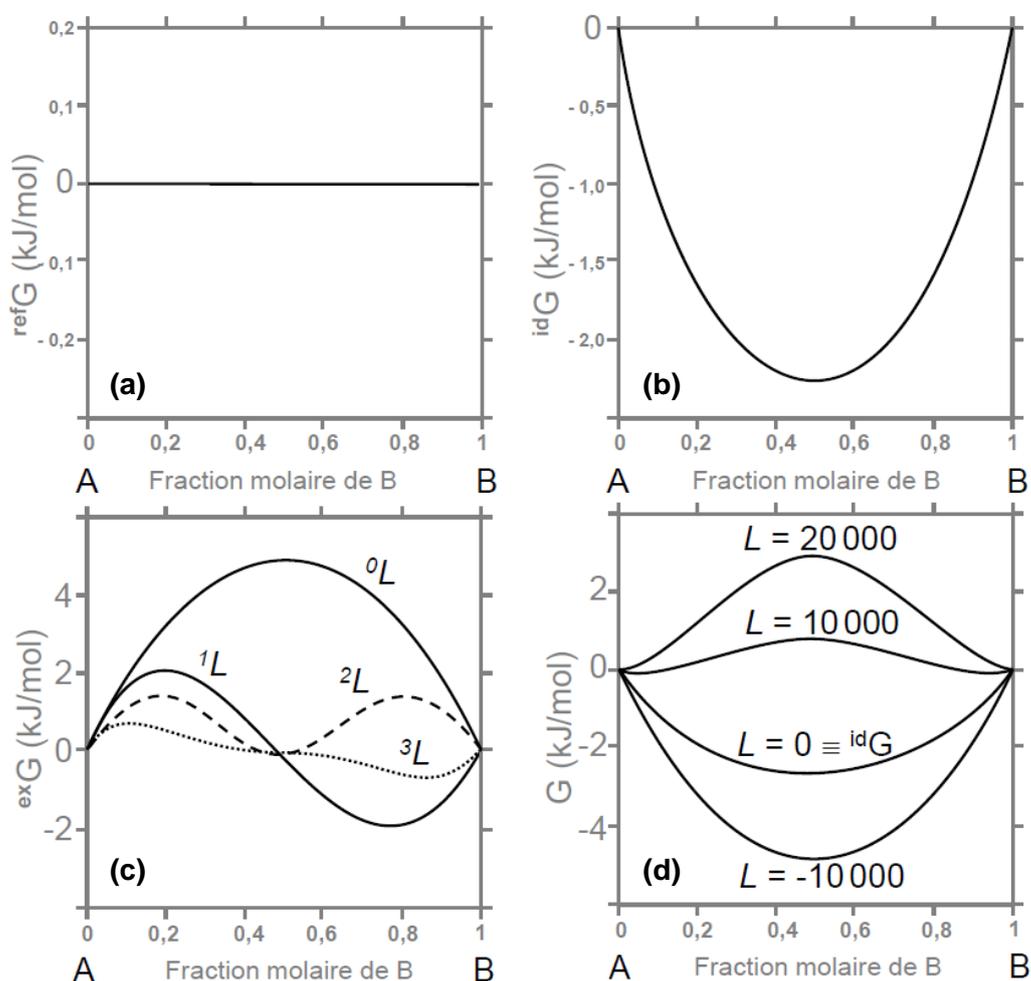


Figure 6: Energie de référence (a), enthalpie libre de mélange idéal (b), enthalpie libre d'excès pour un paramètre d'interaction d'ordre 0 à 3 (c) et (d) enthalpie libre d'excès pour différentes valeurs du paramètre d'interaction d'ordre 0.

D'un point de vue physique, l'hypothèse faite dans le cas d'un mélange idéal (figure 6b) est que les constituants de la solution n'interagissent pas entre eux. Néanmoins, dans une phase condensée il y a toujours une différence d'énergie entre les liaisons selon qu'elles aient lieu entre éléments identiques ou différents.

Une telle différence d'énergie de liaison induit une déviation de l'idéalité qui est prise en compte grâce au paramètre d'interaction. Qualitativement, lorsque $L_{A,B}^\alpha$ est négatif, les atomes A et B ont tendance à s'attirer mutuellement. Les atomes A s'entourent d'atomes B et inversement. En revanche lorsque $L_{A,B}^\alpha$ est positif, le mélange AB est répulsif et les atomes A et B auront tendance à ségréger, comme reporté en figure 7.

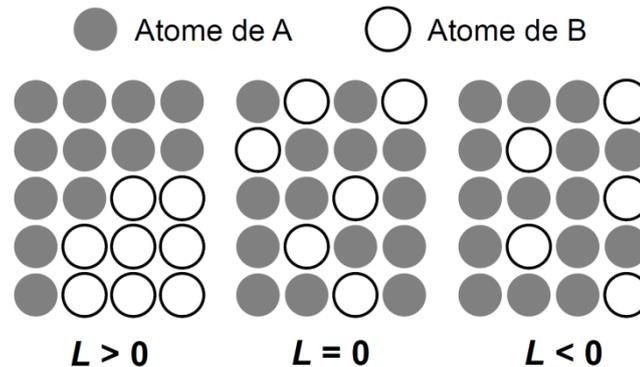


Figure 7: Répartition des atomes d'une solution solide selon le terme d'interaction.

Comme nous l'avons vu, lorsque $L_{A,B}^\alpha$ est nul, la solution est idéale. Lorsque le paramètre d'interaction ne varie pas avec la composition (ordre 0), il est d'usage de parler de solution régulière. Pour des paramètres d'ordre supérieur, on parlera de solution sous-régulière, etc.

Notons enfin que le modèle que nous venons de décrire est tout à fait utilisable dans le cas d'un liquide métallique. Néanmoins, d'autres modèles de description de la phase liquide existent comme le modèle du liquide associé qui permet de prendre en compte une mise en ordre à courte distance autour de compositions précises ou le modèle quasi-chimique utilisé lorsque la mise en ordre est due à un transfert de charges électroniques. Dans le cadre de cette thèse nous n'utiliserons pas ces modèles et ne détaillerons donc pas leurs formalismes.

3.1.4 Description des composés non stœchiométriques – Modèle en sous-réseaux

Le modèle que nous venons de décrire est bien adapté lorsque les solutions sont désordonnées, c'est-à-dire lorsque les sites de la structure cristallographique de la solution présentent tous les mêmes taux d'occupation. En revanche, lorsque le composé étudié présente plusieurs sites cristallographiques dont les taux d'occupation sont différents, il est dit ordonné et un autre modèle doit être utilisé. Un de ces modèles est le modèle en sous-réseaux qui a été développé par Sundman et Ågren [19] en généralisant le modèle des solutions solides de substitution à chacun des sites de la structure autorisant un mélange d'atomes. Ce modèle permet de décrire non seulement la non-stœchiométrie des

composés intermétalliques mais également les solutions solides d'insertion et les transitions ordre / désordre.

Ce modèle consiste à utiliser des configurations limites, appelées *end-members* pour lesquels les sites cristallographiques considérés équivalents du composé sont occupés par un seul type d'atomes. Considérons à titre d'exemple le cas de trois atomes A , B et C à répartir sur deux sous-réseaux de multiplicité a_1 et a_2 . Le mélange des trois atomes sur les deux sous-réseau s'écrit comme suit: $(A,B,C)_{a_1} \cdot (A,B,C)_{a_2}$ et conduit à considérer $3^2=9$ *end-members*. En effet, lorsque l'on a x éléments à répartir sur n sous-réseaux, cela génère x^n *end-members*. L'enthalpie libre d'une telle phase non stœchiométrique a donc pour expression:

$$G_m^\alpha = {}^{ref}G_m^\alpha + {}^{id}G_m^\alpha + {}^{ex}G_m^\alpha \quad (30)$$

avec

$$\begin{aligned} {}^{ref}G_m^\alpha = & y_A^{(1)} y_A^{(2)} H_{A:A}^{SER,\alpha} - T * S_{A:A} + y_A^{(1)} y_B^{(2)} H_{A:B}^{SER,\alpha} - T * S_{A:B} + y_A^{(1)} y_C^{(2)} H_{A:C}^{SER,\alpha} \\ & - T * S_{A:C} + y_B^{(1)} y_A^{(2)} H_{B:A}^{SER,\alpha} - T * S_{B:A} + y_B^{(1)} y_B^{(2)} H_{B:B}^{SER,\alpha} - T \\ & * S_{B:B} + y_B^{(1)} y_C^{(2)} H_{B:C}^{SER,\alpha} - T * S_{B:C} + y_C^{(1)} y_A^{(2)} H_{C:A}^{SER,\alpha} - T * S_{C:A} \\ & + y_C^{(1)} y_B^{(2)} H_{C:B}^{SER,\alpha} - T * S_{C:B} + y_C^{(1)} y_C^{(2)} H_{C:C}^{SER,\alpha} - T * S_{C:C} \end{aligned} \quad (31)$$

$${}^{id}G_m^\alpha = RT \sum_{s=1}^{s=2} a_s \sum_i y_i^{(s)} \ln(y_i^{(s)}) \quad (32)$$

$$\begin{aligned} {}^E G_m^\alpha = & y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_C^{(2)} L_{A,B:C}^\alpha + y_A^{(1)} y_B^{(2)} y_C^{(2)} L_{A:B,C}^\alpha + y_A^{(1)} y_B^{(2)} y_C^{(1)} L_{A,C:B}^\alpha + \\ & y_A^{(2)} y_B^{(1)} y_C^{(1)} L_{B,C:A}^\alpha + y_A^{(2)} y_B^{(1)} y_C^{(2)} L_{B:A,C}^\alpha + y_A^{(2)} y_B^{(2)} y_C^{(1)} L_{C:A,B}^\alpha \end{aligned} \quad (33)$$

$y_A^{(1)}$ est le taux d'occupation de l'élément A dans le sous-réseau (1), c'est donc le rapport entre le nombre de site du sous-réseau (1) occupé par les atomes A et le nombre de site total du sous-réseau (1).

$H_{A:B}^{SER,\alpha}$ est l'enthalpie de formation du *end-member* pour lequel l'élément A est sur le premier sous-réseau et l'élément B sur le second.

$S_{A:B}$ est l'entropie de formation du *end-member* pour lequel l'élément A est sur le premier sous-réseau et l'élément B sur le second.

a_s est la multiplicité du sous-réseau s

$L_{A,B:C}^\alpha$ est le paramètre d'interaction relatif au mélange des éléments A et B sur le sous-réseau (1).

Le choix du modèle en sous-réseau est donc tout à fait crucial. En effet, en première approximation, le nombre de sous-réseaux et leurs multiplicités devront correspondre à la structure cristallographique de la phase considérée. Néanmoins, le nombre de *end-members* augmente exponentiellement avec le nombre d'éléments et de sous-réseaux. A titre d'exemple, nous pouvons citer le cas de la phase σ , stable dans le système binaire Cr-Fe et qui présente cinq sites cristallographiques. Une modélisation à cinq sous-réseaux conduirait à générer $5^5=3125$ *end-members* dans le système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr ! Il peut donc être utile, voire indispensable, de regrouper des sites cristallographiques en un seul sous-réseau lorsque les substitutions se produisent indifféremment sur l'un ou l'autre de ces sites, c'est-à-dire lorsque leurs taux d'occupation sont similaires. Une manière relativement simple (mais non générale) de parvenir à simplifier le modèle en sous-réseau d'une phase consiste donc à regrouper les sites dont les nombres de coordinence sont égaux. Ainsi, dans le cas de la phase σ , cela conduirait à l'utilisation de trois sous-réseaux, par regroupement des sites de coordinences 12, 14 et 15, générant $5^3=125$ *end-members* dans le système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr. Enfin, des études spécifiques sur les taux d'occupation des sites cristallographiques de certaines phases dans différents systèmes peuvent conduire à simplifier encore davantage le modèle en sous-réseaux. Ainsi, Joubert [20] a montré que les sites de nombre de coordinence 14 et 15 de la phase σ présentent des taux d'occupation comparables. Le modèle pouvant être adopté est donc un modèle simplifié à deux sous-réseaux générant $5^2=25$ *end-members* dans le système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr.

Le deuxième point à considérer est la nature et le nombre des éléments entrant sur chaque sous-réseaux. Reprenons l'exemple de la phase σ qui, rappelons-le, est stable dans le système binaire Cr-Fe. Pour cette phase, nous avons considéré que seuls les éléments Cr, Fe et Nb peuvent se substituer sur les deux sous-réseaux considérés. En effet, comme nous le verrons au chapitre IV, Kaloev *et al.* [21] a reporté un domaine d'homogénéité de la phase σ relativement étendu dans le système Cr-Fe-Nb, tandis que cette phase ne s'étend pas dans les systèmes ternaires Cr-Fe-Sn et Cr-Fe-Zr [22]. Le modèle que nous adopté pour la phase σ est donc un modèle à deux sous-réseaux dans le système ternaire Cr-Fe-Nb générant $3^2=9$ *end-members*. Ces différentes considérations nous ont donc permis de réduire le nombre de *end-members* de la phase σ , passant de 3125 *a priori* à 9 *a posteriori* comme reporté dans le tableau 3. Un autre exemple intéressant est celui de la phase μ . A partir de l'analyse des taux d'occupation des cinq sites cristallographiques de cette phase, Joubert *et al.* [23] ont suggéré un modèle à quatre sous-réseaux en regroupant les sites de coordinence 15 et 16 et en ne considérant aucune substitution sur ce sous-réseau. De plus, Joubert *et al.* [23] ont montré qu'il était nécessaire de distinguer les deux sites de coordinence 12 (sites 3a et 18h) puisque leurs taux d'occupation peuvent être significativement différents. Le modèle en sous-réseaux de la phase μ est reporté dans le tableau 3.

Attardons nous à présent sur les phases de Laves C14, C15 et C36. Comme nous le verrons dans les chapitre III à V, ces phases sont stables dans de nombreux systèmes binaires et ternaires ainsi que dans certains alliages quaternaires [24]. Ainsi, ces phases de Laves ont été considérées comme des phases quaternaires, c'est-à-dire que les cinq éléments Cr, Fe, Nb, Sn et Zr peuvent se substituer sur les sous-réseaux de ces phases. Pour les phases de Laves C14 et C15, nous avons choisi un modèle en sous-réseaux correspondant à la cristallographie de ces phases, sans regrouper aucun site. Ainsi, nous avons adopté un modèle à deux sous-réseaux pour la phase C15 et à trois sous-réseaux pour la phase C14, dont les multiplicités sont reportées dans le tableau 3. En revanche, le cas de la phase C36 est différent puisque cette phase comporte cinq sites cristallographiques. Une modélisation à cinq sous-réseaux conduirait à générer $5^5=3125$ *end-members* dans le système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr ! Nous avons donc regroupé les trois sites de coordinence 12 en un seul sous-réseau et distingué les deux sites de coordinence 16 en deux sous-réseaux. Les multiplicités de ces sous-réseaux sont reportées dans le tableau 3. En résumé, nous avons reporté en figure 8 les compositions des *end-members* des phases de Laves dans un système ternaire.

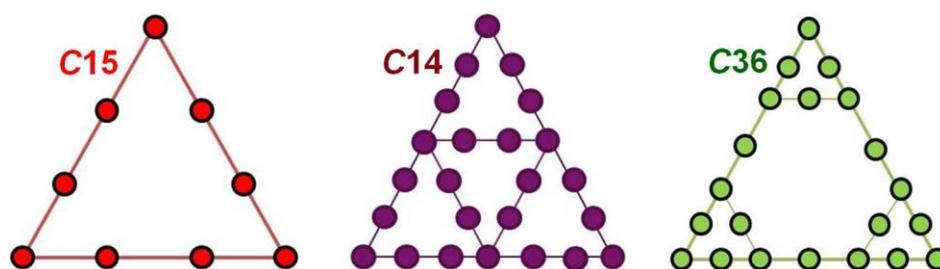


Figure 8: Composition des *end-members* des phases de Laves dans un système ternaire.

La phase A15 a, quant à elle, été considérée comme une phase ternaire du système Nb-Sn-Zr, vu son absence ou très faible solubilité dans les autres systèmes ternaires. Cette phase a été modélisée avec deux sous-réseaux dont les multiplicités sont reportées dans le tableau 3.

Enfin, remarquons qu'une description des enthalpies libres doit être donnée pour chaque *end-members*, bien qu'ils puissent être métastables. A titre d'exemple, reprenons le cas des phases de Laves C14 et C36 modélisées avec trois sous-réseaux, générant $5^3=125$ *end-members* dans le système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr. Parmi ces 125 *end-members*, un seul est stable pour la phase C14 et seulement deux le sont pour la phase C36. C'est pourquoi plusieurs auteurs [25,26] recommandent l'utilisation de calculs DFT en complément de la méthode Calphad afin de pouvoir calculer les enthalpies libres à 0 K de tous les *end-members* métastables.

Le tableau 3 résume l'ensemble des phases intermétalliques non stœchiométriques du système Cr-Fe-Nb-Sn-Zr, leur description cristallographique, le modèle en sous-réseaux choisi pour chacune de ces phases ainsi que les systèmes dans lesquels ces phases ont été calculées. Notons simplement que par soucis de concision, les composés Fe_5Sn_3 , Fe_3Sn_2 , FeSn , Nb_6Sn_5 , NbSn_2 , Sn_2Zr ainsi que les composés ternaires du système Fe-Sn-Zr n'ont pas été reportés dans le tableau 3 car ils ont été considérés comme stœchiométriques.

Tableau 3: Phases intermétalliques non stœchiométriques du système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr.

Phase	Groupe d'espace	Position Wyckoff (CN)	Prototype	Nbr. de sites	Nbr. de sous-réseaux de composition variable	Nbr. de configurations	Systèmes	Modèle en sous-réseaux
C15	<i>Fd-3m</i> (227)	8a (16); 16d (12)	MgCu ₂	2	2	25	Cr-Fe-Nb-Sn-Zr	(Cr,Fe,Nb,Sn,Zr) ₁ (Cr,Fe,Nb,Sn,Zr) ₂
C14	<i>P6₃/mmc</i> (194)	2a (12); 4f (16); 6h (12)	MgZn ₂	3	3	125	Cr-Fe-Nb-Sn-Zr	(Cr,Fe,Nb,Sn,Zr) ₂ (Cr,Fe,Nb,Sn,Zr) ₄ (Cr,Fe,Nb,Sn,Zr) ₆
C36	<i>P6₃/mmc</i> (194)	4e (16); 4f (16); 4f (12); 6g (12); 6h (12)	MgNi ₂	5	3	125	Cr-Fe-Nb-Sn-Zr	(Cr,Fe,Nb,Sn,Zr) ₄ (Cr,Fe,Nb,Sn,Zr) ₄ (Cr,Fe,Nb,Sn,Zr) ₁₆
C16	<i>I4/mcm</i> (140)	4a (10); 8h (15)	Al ₂ Cu	2	2	9	Fe-Sn-Zr	(Fe,Sn,Zr) ₁ (Fe,Sn,Zr) ₂
μ	<i>R-3m</i> (166)	3a (12) ; 6c (15); 6c (16); 6c (14); 18h (12)	W ₆ Fe ₇	5	3	27	Cr-Fe-Nb	(Cr,Fe,Nb) ₁ (Nb) ₄ (Cr,Fe,Nb) ₂ (Cr,Fe,Nb) ₆
σ	<i>P4₂/mnm</i> (136)	2a (12); 8i (12); 4f (15); 8i (14); 8j (14)	Cr _{0.49} Fe _{0.51}	5	2	9	Cr-Fe-Nb	(Cr,Fe,Nb) ₁₀ (Cr,Fe,Nb) ₂₀
A15	<i>Pm-3n</i> (223)	2a (12); 6c (14)	Zr ₄ Sn	2	2	9	Nb-Sn-Zr	(Nb,Sn,Zr) ₁ (Nb,Sn,Zr) ₃
η	<i>P6₃/mmc</i> (193)	4d (14); 6g (14); 6g (7); 2b (13);	Zr ₅ Sn ₄	4	1	2	Sn-Zr	(Zr) ₅ (Sn) ₃ (Sn,Va) ₁
E1 _a	<i>Cmcm</i> (63)	4c (11) ; 4c (15); 8f (14)	Re ₃ B	3	2	4	Fe-Zr	(Fe,Zr) ₁ (Fe,Zr) ₃

3.2 CALCUL DU DIAGRAMME DE PHASES

La construction du diagramme de phases d'un système multiconstitué s'obtient en minimisant, pour chaque composition et température, l'enthalpie libre totale du système qui est égale à la somme des enthalpies libres de chacune des phases constitutives du système, pondérée par leur fraction molaire:

$$G = \sum_i^{n_p} n_i G_i^\varphi \quad (34)$$

n_p le nombre total de phases du système

n_i la quantité de matière de la phase φ

G_i^φ l'enthalpie libre de la phase φ

avec

Dans le cas d'un système binaire, les enthalpies libres sont de dimension deux et la construction de la tangente commune donne les potentiels chimiques des éléments purs au niveau de l'intersection des éléments purs avec la tangente, comme illustré en figure 9. Plus généralement, pour un système à N éléments, les potentiels chimiques des éléments du système appartiennent au plan de dimension N tangent aux surfaces des enthalpies libres des phases stables à l'équilibre thermodynamique.

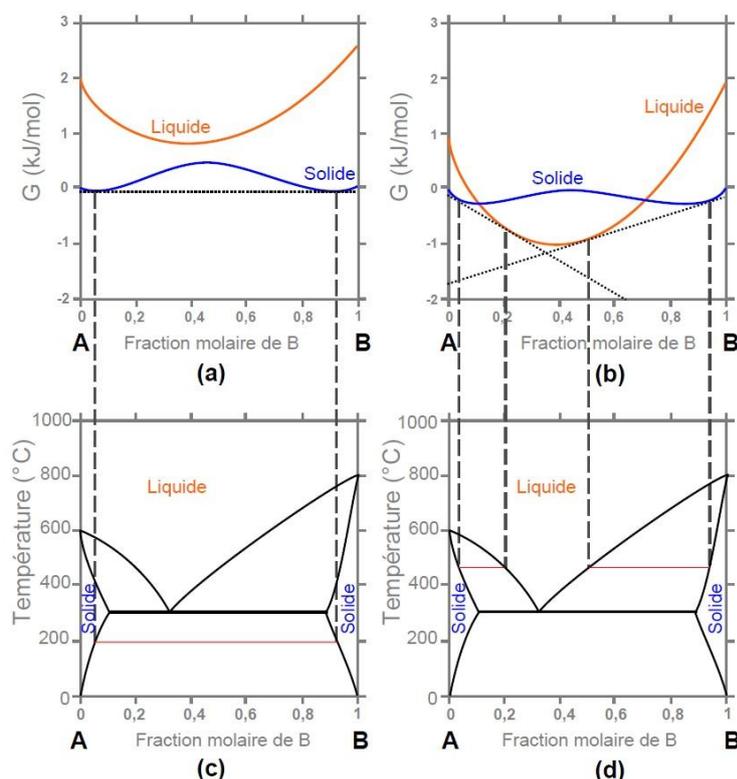


Figure 9: Système binaire A-B. Enthalpie libre des phases solide et liquide à 200 °C (a) et à 480 °C (b), construction de la tangente commune permettant de déterminer les équilibres de phases à 200 °C (c) et à 480 °C (d).

L'intérêt des calculs thermodynamiques est donc double. D'une part il est possible de déterminer les équilibres stables d'un système donné par la construction de la tangente commune. D'autre part, il est possible de suspendre certaines phases stables afin de calculer des équilibres métastables.

3.3 OPTIMISATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUE

La procédure d'optimisation consiste à ajuster la valeur des paramètres définis par les modèles thermodynamiques afin de reproduire les données expérimentales et/ou calculées. Remarquons que lors de cette procédure, une estimation de l'erreur doit être donnée pour chaque mesure ou calcul. De plus, un poids doit être attribué à chaque donnée, ce qui permet de distinguer les données jugées plus précises ou plus importantes des autres. Il existe donc une infinité d'optimisations possibles d'un système donné, celles-ci étant dépendantes, entre autres, du jeu de données expérimentales choisi et du poids accordé à ces données, mais aussi des modèles thermodynamiques choisis. L'optimisation d'un système (et l'exécution de calculs) s'opère par le biais de modules spécialisés de logiciels commerciaux. Au cours de ce travail, nous avons utilisé le module Parrot du logiciel Thermocalc [27].

De manière générale, l'optimisation d'un système doit mettre en jeu le minimum de paramètres tout en décrivant, le mieux possible, toutes les données expérimentales sélectionnées.

3.4 METHODES D'EXTRAPOLATION

Lorsque plusieurs systèmes ont été optimisés, on peut combiner leurs descriptions thermodynamique afin de réaliser des prédictions dans des systèmes d'ordres supérieurs. Ainsi, la combinaison des systèmes binaires A-B, A-C et B-C autorise des calculs dans le système ternaire A-B-C, par extrapolation des trois sous-systèmes binaires.

Plusieurs modèles d'extrapolation des énergies de Gibbs des solutions ternaires à partir des énergies de Gibbs binaires existent. Trois sont symétriques, il s'agit des modèles de Muggianu [28], Kohler [29] et Colinet [30]. Le modèle de Toop [31] est asymétrique puisque l'un des éléments a une pondération différente des deux autres, comme reporté en figure 10.

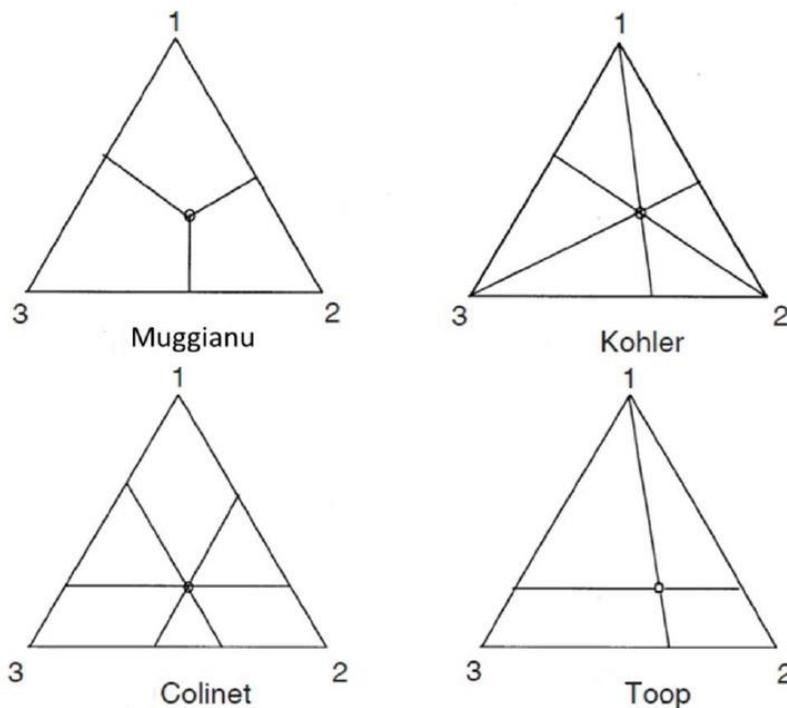


Figure 10: Différents modèles d'extrapolation.

Dans le cadre de la thèse, le modèle d'extrapolation de Muggianu a été utilisé.

Remarquons enfin que l'on considère généralement que les calculs effectués à partir des extrapolations des systèmes binaires et ternaires sont suffisantes pour décrire n'importe quel système multiconstitué (les interactions d'ordre quatre devenant négligeables).

4. CONCLUSION

Les méthodes expérimentales décrites dans ce chapitre permettent la synthèse et la caractérisation des échantillons concernant notamment la composition (Microsonde de Castaing) et la cristallographie des phases à l'équilibre (Diffraction des rayons X). Ces méthodes sont très complémentaires et sont bien indiquées pour déterminer les équilibres de phases.

Ce chapitre nous a également permis de décrire une méthode de modélisation thermodynamique avec l'approche Calphad. Cette méthode permet de calculer des diagrammes de phases poly-constitués, mais également de modéliser des systèmes par optimisations de certains paramètres. Nous avons donc vu la nécessité d'une recherche bibliographique poussée. En outre, nous avons vu que l'utilisation du modèle en sous-réseaux permettant de décrire le domaine d'homogénéité des phases intermétalliques engendre des configurations ordonnées, appelées *end-members*, souvent métastables, pour lesquelles une description de l'énergie de Gibbs doit être donnée. Ainsi, nous avons justifié l'utilisation des calculs DFT pour ces *end-members* inaccessibles expérimentalement. Enfin, des calculs DFT sur des mailles quasi-aléatoires ou SQS nous ont permis de calculer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires dont les propriétés dans les systèmes d'ordre supérieur pourront être extrapolées avec des modèles appropriés.

Les méthodes employées sont donc complètes, complémentaires et permettent de fournir toutes les données d'entrées nécessaire à la modélisation par la méthode Calphad et à la constitution d'une base de données multicomposant permettant, en retour, la prédiction d'équilibre de phases dans des systèmes multiconstitués.

Références bibliographiques

- [1] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The Reflection of X-rays by Crystals, Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci. 88 (1913) 428–438.
- [2] H.M.J. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65–71.
- [3] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Mater. Sci. Forum Proc. Seventh Eur. Powder Diffr. Conf. EPDIC 7. (2000) 118–123.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864–871.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140 (1965) 1133–1140.
- [6] L.J. Sham, W. Kohn, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas, Phys. Rev. 145 (1966) 561–567.
- [7] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, R. Car, Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids, Phys. Rev. B. 53 (1996) 1180.
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.
- [9] P. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B. 50 (1994) 17953.
- [10] D.J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Springer, n.d.
- [11] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B. 49 (1994) 16223–16233.
- [12] A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, Special quasirandom structures, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 353–356.
- [13] C. Wolverton, Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al–Cu–Mg–(Si) and Al–Zn–Mg alloys, Acta Mater. 49 (2001) 3129–3142.
- [14] C. Jiang, C. Wolverton, J. Sofo, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu, First-principles study of binary bcc alloys using special quasirandom structures, Phys. Rev. B. 69 (2004) 214202.
- [15] D. Shin, R. Arróyave, Z.-K. Liu, A. Van de Walle, Thermodynamic properties of binary hcp solution phases from special quasirandom structures, Phys. Rev. B. 74 (2006) 024204.
- [16] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, Computational Thermodynamics - The Calphad Method, Cambridge University Press, 2007.
- [17] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad. 15 (1991) 317–425.
- [18] M. Hillert, M. Jarl, A model for alloying in ferromagnetic metals, Calphad. 2 (1978) 227–238.
- [19] B. Sundman, J. Ågren, A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications, J. Phys. Chem. Solids. 42 (1981) 297–301.
- [20] J.-M. Joubert, Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase, Prog. Mater. Sci. 53 (2008) 528–583.
- [21] N. Kaloev, E. Sokolovskaya, A. Abramyan, L. Kulova, F. Agaeva, Studies of an Isothermal Section of the Fe-Cr-Nb System at 1273-Degrees-K, Russ. Metall. (1987) 207–209.

- [22] Y. Yang, L. Tan, H. Bei, J.T. Busby, Thermodynamic modeling and experimental study of the Fe–Cr–Zr system, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 190–202.
- [23] J.-M. Joubert, N. Dupin, Mixed site occupancies in the μ phase, *Intermetallics*. 12 (2004) 1373–1380.
- [24] L. Jianlie, T. Yiyuan, N. Liangqin, Y. Jialin, Z. Yinghong, *Intermetallics and phase transformations of the Zr-1.0Sn-0.3Nb-0.3Fe-0.1Cr alloy*, *Rare Met.* 27 (2008) 468–472.
- [25] M. Palumbo, Coupling DFT calculations and the CALPHAD approach: modelling of sigma phase and hydrogen storage materials, (2009).
- [26] M. Perrut, *Thermodynamic modeling by the calphad method and its applications to innovative materials*, 2015.
- [27] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, The Thermo-Calc databank system, *Calphad*. 9 (1985) 153–190.
- [28] Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, Enthalpies of formation of liquid bismuth–gallium–tin alloys at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 72 (1975) 83–88.
- [29] F. Kohler, Estimation of the thermodynamic data for a ternary system from the corresponding binary systems, *Monatshefte Für Chem.* 91 (1960) 738–740.
- [30] C. Colinet, Estimation des grandeurs thermodynamiques des alliages ternaires, *Fac. Sci. Univ. Grenoble*. (1967).
- [31] G.W. Toop, Predicting ternary activities using binary data, *Trans. Metall. Soc. AIME*. 233 (1965) 850–854.

Chapitre 3

Modélisation thermodynamique - Systèmes binaires

Ce chapitre est consacré au cœur de mon projet de thèse qui consiste à modéliser thermodynamiquement le système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr. Comme nous l'avons vu au chapitre I, la modélisation de ce système repose sur celle de ses sous-systèmes d'ordre inférieur. Nous présenterons dans ce chapitre la modélisation thermodynamique des dix sous-systèmes binaires du système quinaire. Nous présenterons donc, pour chaque système, les motivations qui ont conduit à sa réévaluation, sa revue bibliographique, ses mesures expérimentales éventuelles, ses calculs DFT ainsi que sa modélisation thermodynamique.

TABLE DES MATIERES

1. Introduction	66
2. Systèmes Binaires	67
2.1 Système Cr-Fe	67
2.1.1 Revue bibliographique	67
2.1.2 Calculs DFT	69
2.1.3 Modélisation thermodynamique	71
2.2 Système Cr-Nb	74
2.2.1 Revue bibliographique	74
2.2.2 Calculs DFT	76
2.2.3 Modélisation thermodynamique	77
2.3 Système Cr-Sn	80
2.3.1 Revue bibliographique	80
2.3.2 Etudes expérimentales	81
2.3.3 Calculs DFT	83
2.3.4 Modélisation thermodynamique	84
2.4 Système Cr-Zr	87
2.4.1 Revue bibliographique	87
2.4.2 Calculs DFT	88
2.4.3 Modélisation thermodynamique	90
2.5 Système Fe-Nb	93
2.5.1 Revue bibliographique	93
2.5.2 Calculs DFT	95
2.5.3 Modélisation thermodynamique	96
2.6 Système Fe-Sn	101
2.6.1 Revue bibliographique	101
2.6.2 Calculs DFT	102
2.6.3 Modélisation thermodynamique	104
2.7 Système Fe-Zr	108
2.7.1 Revue bibliographique	108
2.7.2 Calculs DFT	110
2.7.3 Modélisation thermodynamique	111
2.8 Système Nb-Sn	116
2.8.1 Revue bibliographique	116
2.8.2 Calculs DFT	117
2.8.3 Modélisation thermodynamique	119
2.9 Système Nb-Zr	122
2.9.1 Revue bibliographique	122
2.9.2 Calculs DFT	123
2.9.3 Modélisation thermodynamique	124

2.10	Système Sn-Zr	127
2.10.1	Revue bibliographique	127
2.10.2	Calculs DFT	129
2.10.3	Modélisation thermodynamique	130
3.	Conclusion	133

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la modélisation thermodynamique des dix sous-systèmes binaires du système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr d'intérêt.

Pour chaque système binaire, nous expliquerons les motivations qui ont justifié une réévaluation. Comme nous le verrons, certains systèmes ont été réévalués afin d'améliorer de manière marginale le domaine d'homogénéité des phases intermétalliques (système Fe-Nb), la description de réactions invariantes (système Nb-Zr) ou enfin parce que les modèles en sous-réseaux utilisés dans la littérature ne sont pas compatibles avec ceux que nous avons établis. En revanche, pour d'autres systèmes, notre réévaluation a permis de modifier fortement la ligne de stabilité sur la base de nos calculs DFT ou de nouvelles données disponibles dans la littérature, comme dans le cas des systèmes Fe-Sn et Sn-Zr.

Nous présenterons ensuite, pour chaque système binaire, la revue bibliographique la plus complète possible en essayant toutefois d'être concis afin d'en faciliter la lecture.

Enfin, nous détaillerons la méthodologie des optimisations. Nos nouveaux modèles seront systématiquement comparés à une modélisation de la littérature qui nous est apparue comme la plus aboutie.

2. SYSTEMES BINAIRES

2.1 SYSTEME CR-FE

Le système Cr-Fe est probablement l'un des systèmes binaires les plus étudiés. Nous avons recensé près d'une vingtaine de versions différentes du diagramme de phases de ce système ainsi que plusieurs modélisations thermodynamiques. La plus utilisée est celle d'Andersson *et al.* [1] dont la phase liquide a été corrigée par Lee *et al.* [2]. Cette modélisation a cependant été réalisée sans calculs DFT et la ligne de stabilité optimisée présente des désaccords très importants avec les données récentes de la littérature [3–5] ainsi qu'avec nos propres calculs. La modélisation la plus aboutie est celle de Xiong *et al.* [6] dont la ligne de stabilité modélisée est en très bon accord avec nos calculs DFT. Néanmoins, cette modélisation repose sur des modèles unaires différents de ceux du SGTE ce qui ne permet pas d'intégrer cette modélisation dans notre base.

Ainsi, le système binaire Cr-Fe a été réévalué. En complément des données de la littérature, nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases de Laves C14, C15 et C36 ainsi que de la phase σ . Des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.1.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Nous avons représenté en figure 1 la version du système Cr-Fe de Chen *et al.* [7].

Ce système se caractérise par la présence d'une lacune de miscibilité en phase bcc à basse température. A l'intérieur de cette lacune, notons la présence de la phase σ , qui apparait suite à la réaction congruente $\alpha(\text{Cr, Fe}) \rightarrow \sigma$ à 840 °C [7] et se décompose suite à la réaction eutectoïde $\alpha\text{Cr} + \alpha\text{Fe} \rightarrow \sigma$ à 520 °C [7]. Remarquons en outre la présence de la boucle γ -Fe.

Le liquidus a été principalement mesuré par Putman *et al.* [8] dans tout le domaine de composition, par Adcock *et al.* [9], Müller *et al.* [10] et Hertzman *et al.* [11] du côté riche en Cr et par Kundrat *et al.* [12], Putman *et al.* [8], Hellawell *et al.* [13] et Shürmann *et al.* [14] du côté riche en Fe.

La boucle γ -Fe a été mise en évidence par Bain [15] puis confirmée par Oberhoffer *et al.* [16] et Adcock *et al.* [9]. Plus récemment, Nishizawa [17] ont procédé à de nouvelles mesures de la boucle γ -Fe qui ont ensuite été confirmées par Normanton *et al.* [18].

La phase σ a été mise en évidence par Cook *et al.* [19]. Dubiel *et al.* [20] ont mesuré la température de transformation eutectoïde de la phase σ avec la phase bcc à 520 °C \pm 5°C et 49 at.% Fe en utilisant des alliages dont les temps de

recuits sont extrêmement longs (4 à 11 ans). La température de décomposition de la phase σ a été déterminée par Novy *et al.* [21].

La région du diagramme dont les températures sont inférieures à celle de la réaction eutectoïde a été très peu étudiée. En effet, la méthode de synthèse d'alliages équilibrés ne serait possible que par l'utilisation de temps de recuits extrêmement longs. Une des solutions consiste donc à irradier des alliages afin d'accélérer la diffusion atomique. Citons l'étude de Bonny *et al.* [22] qui a ainsi pu déterminer la solubilité de la lacune de miscibilité bcc. Néanmoins cette méthode ne fait pas consensus au sein de la communauté scientifique et a notamment été très critiquée par Xiong *et al.* [23].

Notons enfin les désaccords significatifs, à des compositions proches du Cr pur, entre les liquidus mesurés et modélisés par la méthode Calphad. En effet, comme discuté par Xiong *et al.* [23] ces désaccords semblent provenir d'une trop haute température de fusion du Cr pur. En effet, le SGTE a adopté une température de 2180 K tandis que la mesure la plus récente de Josell *et al.* [24] donne 2115 K.

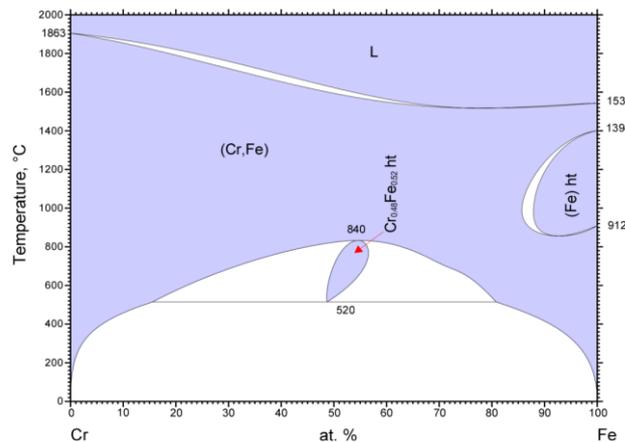


Figure 1: Diagramme Cr-Fe [7].

Données magnétiques

De nombreuses études consacrées aux transitions magnétiques ont été réalisées dans ce système. L'antiferromagnétisme à onde de densité de spin du Cr induit des propriétés magnétiques relativement complexes. Citons les travaux de Burke *et al.* [25–27] qui ont déterminé que les alliages Cr-Fe à une température inférieure à 30 K et contenant entre 0,8 et 0,9 at.% Cr sont dans un état de verre de spin, ce domaine étant entouré par un domaine ferromagnétique, paramagnétique et antiferromagnétique. Les limites de domaines constituent donc les températures de Curie (transition ferromagnétique-paramagnétique) et de Néel (antiferromagnétique-paramagnétique). Des mesures équivalentes ont été réalisées par de nombreux autres chercheurs tels que Shull *et al.* [28], Bacon [29], Ishikawa *et al.* [30], Fawcett [31] et Xiong *et al.* [6].

Données thermodynamiques

Les capacités calorifiques ont été mesurées par de nombreux auteurs. Citons simplement Backhurst *et al.* [32], Normanton *et al.* [18] ou Xiong *et al.* [6].

En outre, notons que des mesures d'enthalpie de mélange de la phase bcc et liquide ont été réalisées par plusieurs auteurs. Les mesures les plus récentes sont celles de Batalin *et al.* [33] et Hoch [34]. Notons également les nombreuses études consacrées aux mesures d'activités réalisées à différentes températures. Les plus récentes étant celles réalisées par Zaitsev *et al.* [35].

Enfin, plusieurs chercheurs ont calculé par DFT les enthalpies de formation des *end-members* de la phase σ , tels Sluiter [3], Korzhavyi *et al.* [4] et Kabliman *et al.* [5] ou les enthalpies de mélange de la solution solide bcc tels Olsson *et al.* [36] et Levesque *et al.* [37].

Modélisation thermodynamique

Nous avons dénombré 12 évaluations thermodynamique disponibles de ce système. La modélisation d'Andersson *et al.* [1] dont la phase liquide a été corrigée par Lee [2] est la plus utilisée actuellement et a notamment été adoptée par Jacob *et al.* [38] pour modéliser le système Cr-Fe-Nb.

Plus récemment, Xiong *et al.* [6] ont effectué une revue bibliographique très détaillée du système Cr-Fe. Ils ont discuté de manière systématique les désaccords existant entre tous les jeux de données existants. Xiong *et al.* [6] sont les seuls auteurs à avoir modélisé ce système jusqu'à 0 K, avec notamment la description de tous les états magnétiques du système. En outre, Xiong *et al.* [6] ont adopté le modèle simplifié de la phase σ proposé par Joubert [39]. Néanmoins, cette modélisation repose sur des modèles unaires décrits jusqu'à 0 K et donc non compatibles avec des bases de données reposant sur les modèles unaires du SGTE.

2.1.2 Calculs DFT

La figure 2 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* de la phase σ en fonction de la fraction molaire de fer, comparée aux données de la littérature. Rappelons que nous avons modélisé la phase σ par deux sous-réseaux selon les recommandations de Joubert [39] qui préconise de regrouper les sites de coordinence 14 et 15 (voir chapitre II, partie 3.1). Néanmoins, afin de permettre une meilleure comparaison entre nos calculs et ceux de Sluiter [3], Korzhavyi *et al.* [4] et Kabliman *et al.* [5], nous avons aussi calculé la phase σ en considérant trois sous-réseaux.

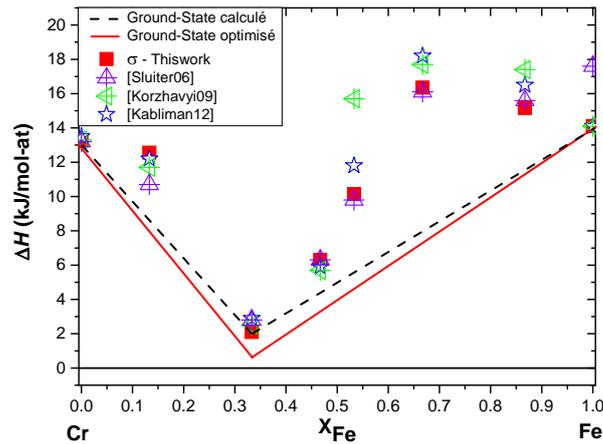


Figure 2: Enthalpies de formation calculées des phases du système Cr-Fe comparées aux données de Sluiter06 [3], Korzhavyi09 [4], Kablman12 [5].

Nos calculs DFT présentent de bons accords avec ceux de Sluiter [3], Korzhavyi *et al.* [4] et Kablman *et al.* [5] excepté pour la structure à 53 at.% Fe où les calculs de Korzhavyi *et al.* [4] présentent un écart plus large avec nos valeurs et celles de Sluiter [3] et Kablman *et al.* [5]. Par souci de clarté, nous n'avons pas représenté le calcul des enthalpies de formation des phases de Laves dont aucune n'est stable.

Les calculs de l'enthalpie de mélange des solutions solides fcc et bcc sont reportés en figure 3 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la thèse et aux données de la littérature. Les calculs des enthalpies de mélange de la solution solide hcp ne sont pas représentés.

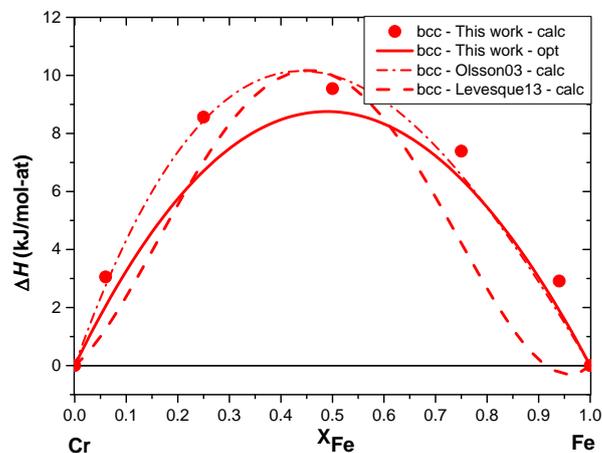


Figure 3: Enthalpies de mélange de la solution solide bcc du système Cr-Fe comparées aux données de Olsson03 [36], Levesque13 [37].

Nos calculs montrent que l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc est répulsive avec une légère asymétrie du côté riche en Cr. Remarquons de plus que nos calculs présentent de bons accords avec ceux d'Olsson *et al.* [36] et Levesque *et al.* [37] malgré une asymétrie plus prononcée mise en évidence par Levesque *et al.* [37]. De plus, le changement de signe observé par ce dernier

à de faibles teneurs en Cr n'a pas pu être mis en évidence avec notre technique de calcul et nos compositions restreintes.

2.1.3 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

La fiabilité des valeurs expérimentales relatives à ce système a été discutée par Xiong *et al.* [23].

Les mesures du liquidus effectuées par Adcock *et al.* [9] et Putman *et al.* [8] ont été considérées. La température et les compositions de la réaction eutectoïde considérées sont celles de Dubiel *et al.* [20] du fait des très longs temps de recuits réalisés.

Concernant la boucle γ -Fe, ce sont les mesures de Nishizawa [17] et Normanton *et al.* [18] qui ont été prises en compte.

Les mesures de Hertzman *et al.* [11] du domaine d'homogénéité de la phase σ ont été considérées dans cette étude.

Enfin, notons que nous avons pris en compte les calculs des enthalpies de formation de Sluiter [3], Korzhavyi *et al.* [4] et Kabliman *et al.* [5] ainsi que nos propres calculs DFT. De même, concernant l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc, les calculs d'Olsson *et al.* [36] et Levesque *et al.* [37] ainsi que nos propres calculs ont été considérés.

Évaluation Calphad

Les valeurs initiales des paramètres d'interaction des solutions solides et des enthalpies de formation des phases de Laves et de la phase σ ont été fixées aux valeurs calculées par DFT. Rappelons que nous avons utilisé le modèle à deux sous-réseaux suggéré par Joubert [39] pour la phase σ .

Nous avons ensuite optimisé les paramètres d'interaction de la solution solide bcc. Pour ce faire, des paramètres d'interaction binaires réguliers et sous-réguliers ont été utilisés avec une dépendance en température du paramètre régulier. Notons que notre description ne permet pas de décrire l'anomalie de l'enthalpie de mélange rapportée par Levesque *et al.* [37] aux très faibles teneurs en Cr. La solution solide fcc a été optimisée selon les mesures de la boucle γ -Fe avec des paramètres d'interaction binaires réguliers et sous-réguliers avec une dépendance en température du paramètre régulier.

Un paramètre d'interaction régulier sans dépendance en température a été utilisé afin d'ajuster le domaine d'homogénéité de la phase σ du côté riche en Fe.

Les enthalpies de formation des *end-members* des phases de Laves C14, C15 et C36 ont été fixées aux valeurs calculées par DFT et n'ont pas été optimisées. En revanche, les *end-members* métastables de la phase σ ont été optimisés. En outre, aucun terme entropique n'a été utilisé pour les *end-members* métastables des phases de Laves.

Enfin, les paramètres d'interaction de la phase liquide ont été optimisés selon les données de la littérature. Nous avons utilisé des paramètres d'interaction binaires réguliers et sous-réguliers avec une dépendance en température du paramètre régulier.

La figure 4 montre un bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales.

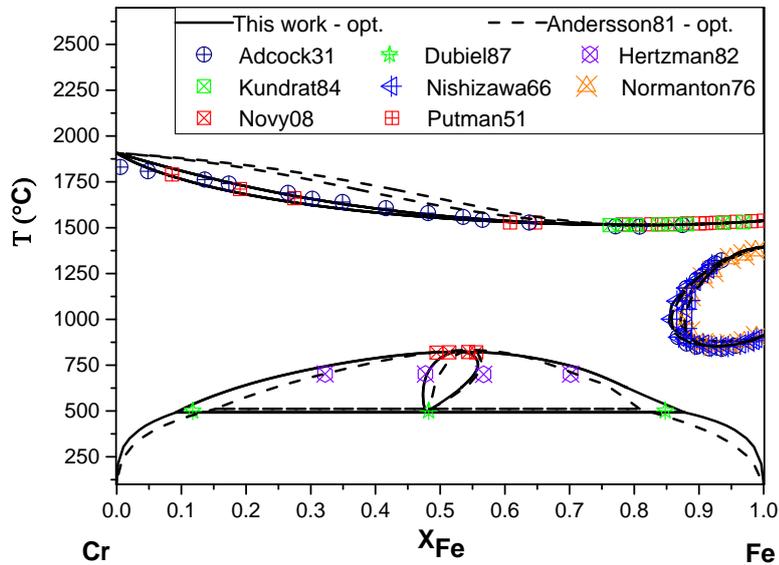


Figure 4: Diagramme Cr-Fe calculé comparé aux données de la littérature Adcock31 [9], Dubiel [20], Hertzman82 [11], Kundrat84 [12], Nishizawa66 [17], Normanton76 [18], Novy08 [21], Putman51 [8].

Discussion

Notre description thermodynamique du système Cr-Fe a été effectuée en utilisant plus de paramètres que celle d'Andersson *et al.* [1] mais moins que celle de Xiong *et al.* [23]. En outre, le diagramme reporté en figure 4 présente un meilleur accord avec les données expérimentales que celui de Andersson *et al.* [1] en particulier concernant le liquidus, le domaine d'homogénéité de la phase σ ainsi que la température et les compositions de la réaction eutectoïde. Notons également que la ligne de stabilité que nous avons optimisée est en bon accord avec les calculs DFT de Sluiter [3], Korzhavyi *et al.* [4], Kabliman *et al.* [5] ainsi qu'avec nos propres calculs, comme reporté en figure 2. De même, la figure 3 montre que les enthalpies de mélange optimisées de la solution solide bcc présentent un bon accord avec nos calculs et ceux de la littérature. Enfin, remarquons que notre description du système Cr-Fe utilise les bases unaires définies par le SGTE contrairement à la description de Xiong *et al.* [23]. Ceci permet une utilisation plus simple de ce modèle pour des systèmes d'ordre supérieurs.

Les paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1: Paramètres optimisés du système Cr-Fe

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{\text{Cr,Fe}} = 65547,94 - 42,72 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Cr,Fe}} = 1065$
fcc	${}^0L_{\text{Cr,Fe}} = 20604,94 - 17,44 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Cr,Fe}} = 735.53$
bcc	${}^0L_{\text{Cr,Fe}} = 29140.47 - 19.27 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Cr,Fe}} = -1539.16$
σ $(\text{Cr,Fe})_{10} (\text{Cr,Fe})_{20}$	$G_{\text{Cr:Cr}} = 231370 + 30\text{GHSECR}$ $G_{\text{Fe:Fe}} = 324980 - 155.53 \cdot T + 30\text{GHSEFE}$ $G_{\text{Cr:Fe}} = 105000 + 10\text{GHSECR} + 20\text{GHSEFE}$ $G_{\text{Fe:Cr}} = 102004 - 124.25 \cdot T + 20\text{GHSECR} + 10\text{GHSEFE}$ ${}^0L_{\text{Fe:Cr,Fe}} = +77437 - 40.57T$

2.2 SYSTEME CR-Nb

Des publications récentes consacrées à la modélisation thermodynamique du système Cr-Nb [40–42] sont disponibles dans la littérature. Néanmoins, la combinaison de ces descriptions avec celles des systèmes Nb-Sn et Cr-Sn disponibles dans la littérature ne permettent pas de reproduire les équilibres de phases et les invariants réactionnels du système ternaire Cr-Nb-Sn que nous avons mesurés (voir chapitre IV, partie 1.4). En outre, les solubilités très réduites des phases intermétalliques binaires dans le diagramme ternaire font que l'origine du désaccord doit se trouver dans la description des systèmes binaires.

Ainsi, le système binaire Cr-Nb a été réévalué. En complément des données de la littérature, nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases de Laves C14, C15 et C36. Des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.2.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le système Cr-Nb reporté en figure 5 a été étudié par de nombreux chercheurs [40–62].

Ce système se caractérise par la présence d'une phase intermétallique congruente de structure C15 proche de la stœchiométrie Cr₂Nb et deux réactions eutectiques. Remarquons, de plus, l'étendue relativement importante des solutions solides terminales qui s'étendent sur 14.4 at.% du côté riche en Nb à 1681 °C [45] et sur 5.6 at.% du côté riche en Cr à 1660 °C [45].

Elyutin *et al.* [48], Goldschmidt *et al.* [49], Rudy *et al.* [61] et Stein *et al.* [45] ont mesuré les températures et compositions des invariants de réactions. Eremenko *et al.* [60] a déterminé la température de fusion congruente de la phase de Laves. Thoma *et al.* [46] et Zakhavora *et al.* [47] ont déterminé le domaine d'homogénéité de la phase de Laves et les limites de solubilité des solutions solides terminales. Elyutin *et al.* [48], Goldschmidt *et al.* [49] et Rudy *et al.* [61] ont mesuré le liquidus dans tout le domaine de composition. Une compilation des travaux sur ce système a été réalisée par Venkatraman *et al.* [63] qui ont également donné une version du diagramme de phases.

Il est maintenant admis que la phase C14 proche de la stœchiométrie Cr₂Nb n'est pas stable dans ce système, Pan [43] a été le premier à identifier cette phase. Néanmoins, Aufrecht *et al.* [44] ont récemment montré que cette phase, reportée dans de nombreuses études [43,46–50,56–58,60], n'est pas de structure C14 mais de type η-carbure et est stabilisée par la présence d'oxygène et d'azote détectés à l'état de trace dans l'atmosphère protectrice Ar utilisée dans

le recuit des alliages. Ces études ont depuis été confirmées expérimentalement par Li *et al.* [64] et discutées par Schmetterer *et al.* [42].

La détermination la plus récente du diagramme de phases a été réalisée par Stein *et al.* [45]. Ces auteurs ont mesuré à nouveau les températures et compositions des réactions invariantes ainsi que le domaine d'homogénéité de la phase de Laves C15.

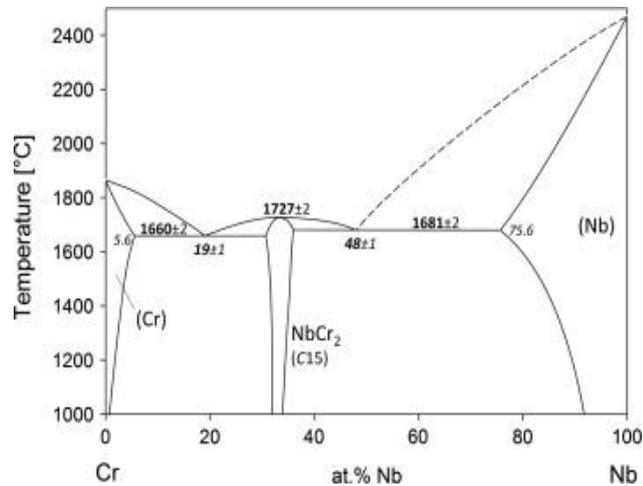


Figure 5: Diagramme expérimental Cr-Nb [45].

Données thermodynamiques

Martin *et al.* [50] ont mesuré par calorimétrie la capacité calorifique de la phase C15 à la stœchiométrie Cr₂Nb entre 10 K et 350 K ainsi que les activités partielles du Cr dans la solution solide bcc. D'autre part, plusieurs auteurs tels qu'Ormezi *et al.* [51], Kellou *et al.* [52], Yao *et al.* [53], Pavlu *et al.* [54], Schmetterer *et al.* [42] et Lu *et al.* [40] ont effectué des calculs DFT afin de déterminer l'enthalpie de formation de la phase C15. Lu *et al.* [40] a de plus calculé l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc. Les valeurs calculées présentent de très bons accords entre elles ainsi qu'avec la mesure par calorimétrie de Syutkin *et al.* [55].

Modélisation thermodynamique

Costa Neto *et al.* [56] ont été les premiers auteurs à publier une modélisation thermodynamique du système Cr-Nb. Plus tard, Pavlu *et al.* [54] ont calculé par DFT les enthalpies de formation des phases C14 et C15 et ont modélisé à nouveau ce système. Plus récemment, Schmetterer *et al.* [42] ont pris en compte les données d'Aufrecht *et al.* [44] ainsi que leurs propres calculs DFT des enthalpies de formation de la phase C15 afin de modéliser ce système. Enfin, le système Cr-Nb a été modélisé par Lu *et al.* [40] et Peng *et al.* [41] en tenant compte des nouvelles données disponibles sur les systèmes ternaires Cr-Nb-Zr et C-Cr-Nb respectivement.

2.2.2 Calculs DFT

La figure 6 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases C14, C15, et C36 en fonction de la fraction molaire de niobium, comparée aux données de la littérature.

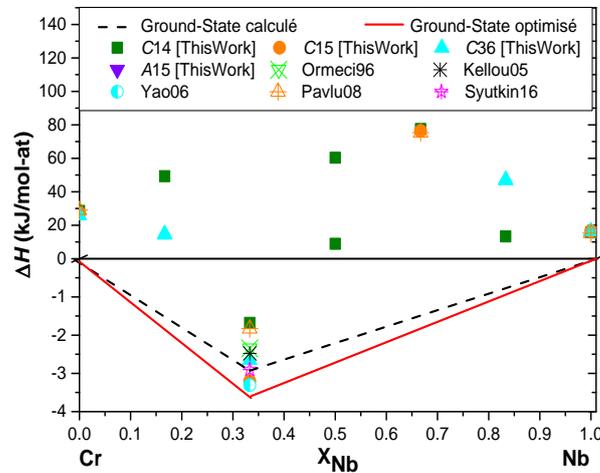


Figure 6: Enthalpies de formation calculées des phases de Laves du système Cr-Nb comparées aux données de Ormerci96 [51], Kellou05 [52], Yao06 [53], Pavlu08 [54], Syutkin [55].

Remarquons que la ligne de stabilité calculée prédit la phase C15 stable à la stœchiométrie Cr₂Nb, en accord avec le diagramme expérimental. En outre, nos calculs sont en très bon accord avec les calculs DFT disponibles dans la littérature.

Les calculs de l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc sont reportés dans la figure 7 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la thèse et à des modélisations antérieures. Les calculs des enthalpies de mélange des solutions solides fcc et hcp ne sont pas représentées.

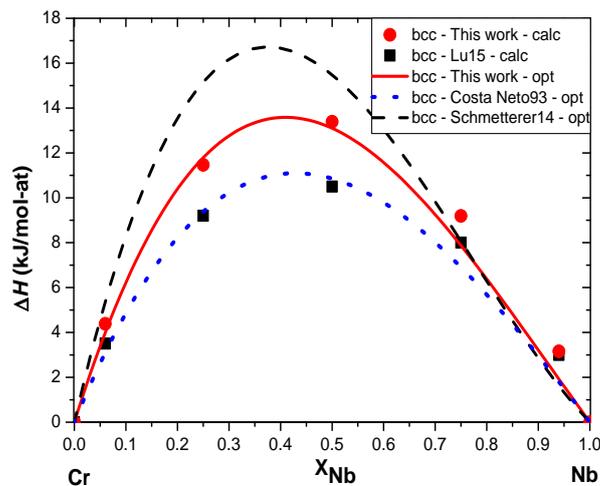


Figure 7: Enthalpies de mélange de la solution solide bcc du système Cr-Nb comparées aux données de Lu15 [40], Costa Neto93 [56] et Schmetterer14 [42].

Nos calculs décrivent une solution solide bcc dont l'interaction est répulsive avec une légère asymétrie du côté riche en Cr. Les calculs de Lu [40] sont en bon accord avec ceux que nous avons réalisés quoique d'amplitude légèrement plus faible. Enfin, remarquons que l'enthalpie de mélange que Schmetterer [42] a optimisée en ne prenant en compte que les données diagrammatiques présente également un bon accord avec nos calculs avec néanmoins une asymétrie plus prononcée du côté riche en Cr ainsi qu'une amplitude plus importante.

2.2.3 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

Toutes les mesures effectuées par Stein *et al.* [45] ont été prises en compte et sont considérées comme les plus précises à ce jour. La fiabilité des valeurs expérimentales relatives au solidus et au liquidus ont été discutée par Schmetterer *et al.* [42]. Ils ont conclu que les travaux d'Elyutin *et al.* [48] devaient être considérés du côté riche en Cr tandis que les valeurs de Goldschmidt *et al.* [49] et Rudy [61] devraient être considérées du côté riche en Nb. Les solubilités de Cr et Nb dans la phase C15 Laves que nous avons retenues sont celles de Stein *et al.* [45] et Thoma *et al.* [46].

Nous avons considéré les calculs de l'enthalpie de formation de la phase C15 de la littérature [42,51–54] ainsi que nos propres calculs DFT. Enfin, les mesures d'activités dans la solution solide bcc effectuées par Martin *et al.* [50] ont été considérés lors de la procédure d'optimisation.

Évaluation Calphad

Les valeurs initiales de tous les paramètres (à l'exception des paramètres d'interaction de la solution solide bcc) ont été fixées à celles obtenues par Schmetterer *et al.* [42].

L'enthalpie et l'entropie de formation du *end-member* stable de la phase C15 a ensuite été optimisé compte tenu des données de la littérature et en accordant une pondération plus importante à nos propres calculs ainsi qu'à la valeur mesurée par Syutkin *et al.* [55]. En revanche, les enthalpies de formation des *end-members* métastables ont été fixées aux valeurs calculées par DFT et n'ont pas été optimisées. En outre, aucun terme entropique n'a été utilisé pour les *end-members* métastables.

Le domaine d'homogénéité de la phase C15 a été décrit en utilisant des paramètres d'interaction réguliers sur chacun des deux sous-réseaux.

Les valeurs initiales des paramètres d'interaction réguliers et sous-réguliers de la solution solide bcc ont été fixées aux valeurs calculées par DFT. Au cours de la procédure d'optimisation, une dépendance en température du paramètre régulier a été introduite.

La phase liquide a été décrite en utilisant des paramètres d'interaction réguliers et sous-réguliers sans dépendance en température.

La figure 8 montre un bon accord entre les données expérimentales de la littérature et notre modèle.

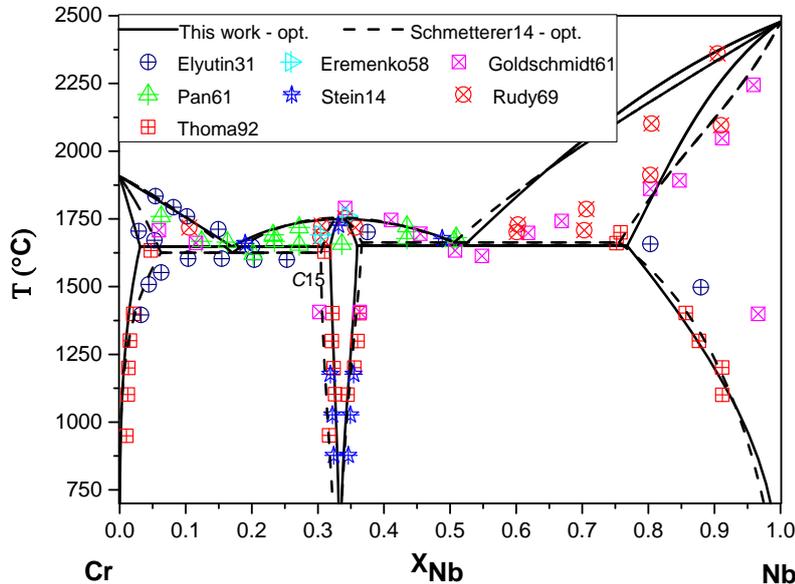


Figure 8: Diagramme Cr-Nb calculé comparé aux données de Elyutin31 [48], Eremenko58 [60], Goldschmidt61 [49], Pan61 [43], Stein14 [45], Rudy69 [61], Thoma92 [46].

Discussion

Notre description thermodynamique du système Cr-Nb a été réalisée en utilisant moins de paramètres que celle de Schmetterer *et al.* [42]. Remarquons que notre modélisation présente un accord avec les données expérimentales similaire à celle de Schmetterer *et al.* [42]. Notons toutefois que nous décrivons mieux le domaine d'homogénéité de la phase C15, en revanche, la modélisation de Schmetterer *et al.* [42] décrit mieux le liquidus dans la partie riche en Nb.

La ligne de stabilité optimisée est en bon accord avec nos calculs, ceux de Pavlu *et al.* [54] et Schmetterer *et al.* [42] ainsi qu'avec la mesure de Syutkin *et al.* [55] comme reporté en figure 6. En outre, l'enthalpie de mélange que nous avons optimisée présente un bien meilleur accord avec nos calculs que l'optimisation de Schmetterer *et al.* [42]. Notons de plus que les activités de Cr dans la solution solide bcc mesurée par Martin *et al.* [50] sont en très bon accord avec notre modèle comme reporté en figure 9.

Enfin, comme nous le verrons au chapitre IV, partie 2.4, notre modélisation du système Cr-Nb permet de reproduire les équilibres de phases et les invariants réactionnels du système ternaire Cr-Nb-Sn que nous avons mesurés, sans utiliser de paramètres ternaires.

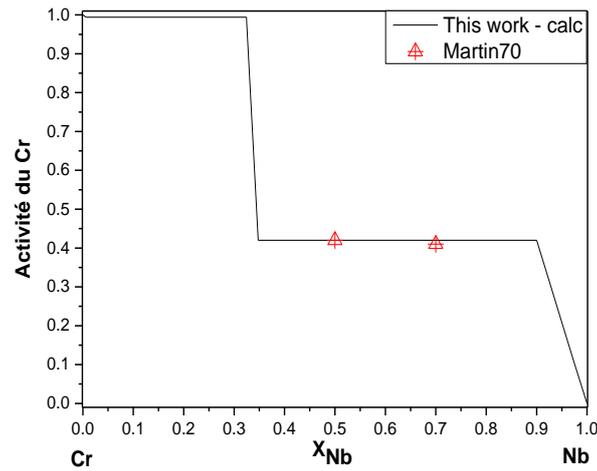


Figure 9: Activités du Cr à 1200 °C dans le système Cr-Nb comparées aux valeurs de Martin70 [50].

Les paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2: Paramètres optimisés du système Cr-Nb

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{Cr,Nb} = -9801$ ${}^1L_{Cr,Nb} = +2644$
bcc	${}^0L_{Cr,Nb} = +52423 - 16.05 \cdot T$ ${}^1L_{Cr,Nb} = +11827$
C15 (Cr,Nb) ₁ (Cr,Nb) ₂	$G_{Cr:Cr} = +81518 + 3GHSECR$ $G_{Cr:Nb} = +229013 + GHSECR + 2GHSECR$ $G_{Nb:Cr} = -11436 - 7.15 \cdot T + 2GHSECR + GHSECR$ $G_{Nb:Nb} = +49853 + 3GHSECR$ ${}^0L_{Cr,Nb:Cr} = -41015$ ${}^0L_{Nb:Cr,Nb} = +40303$

2.3 SYSTEME CR-SN

A notre connaissance, la seule modélisation thermodynamique du système Cr-Sn disponible dans la littérature est celle de Perez *et al.* [65]. Comme nous le verrons, cette modélisation présente des écarts assez importants avec les données expérimentales. En outre, l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc optimisée par Perez *et al.* [65] est en très fort désaccord avec nos calculs. En effet, nos calculs prévoient une solution solide bcc dont l'interaction est beaucoup plus répulsive, ce qui est en bon accord avec nos nouvelles mesures de la solubilité de Sn dans le Cr.

Enfin, comme pour le système binaire Cr-Nb, l'utilisation de la modélisation de Perez *et al.* [65] combinée à celles de la littérature des systèmes Cr-Nb et Nb-Sn ne permet pas de reproduire les équilibres de phases et les invariants réactionnels du système ternaire Cr-Nb-Sn que nous avons mesurés.

Ainsi, le système binaire Cr-Sn a été réévalué. En complément des données de la littérature, nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases de Laves C14, C15 et C36. Des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.3.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le système Cr-Sn ne comporte aucun composé intermétallique stable. Le diagramme de phases reporté en figure 10 se caractérise par la présence d'une lacune de miscibilité en phase liquide jusqu'à 1485 °C, des solubilités à l'état solide relativement peu étendues, ainsi que par la présence d'un palier monotectique correspondant à la réaction $\text{Liq} \rightarrow \alpha\text{Cr} + \text{Liq}$.

Le liquidus a été mesuré par Stevenson *et al.* [66], Darby *et al.* [67] et Predel *et al.* [68]. Predel *et al.* [68] ont également mesuré la température de réaction monotectique à 1374 °C et le point critique de la lacune de miscibilité à 1485 °C et 39.8 at.% Sn. La solubilité de Sn dans la solution solide de Cr n'a jamais été mesurée directement. Cette solubilité est considérée comme inférieure à 2 at.% du fait de mesures magnétiques réalisées par Fukamichi *et al.* [69] et Okpalugo *et al.* [70] et de spectroscopie Mössbauer réalisées par Dubiel *et al.* [71].

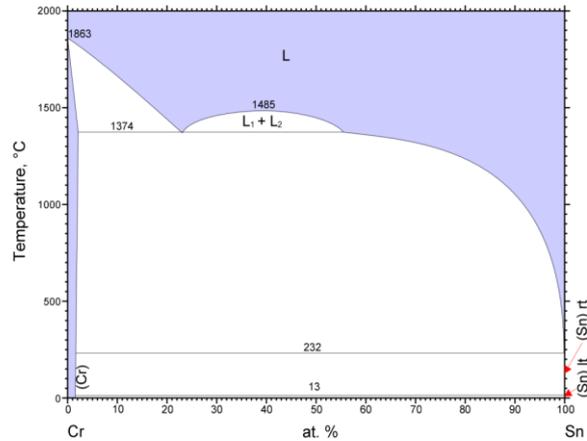


Figure 10: Diagramme Cr-Sn (Venkatraman).

Données thermodynamiques

Les enthalpies de mélange partielles dans la phase liquide ont été mesurées par calorimétrie pour cinq alliages ayant une composition de Cr comprise entre 0,1 at.% et 0,5 at.% par Sudavtsova *et al.* [72] à 1642 °C et Esin *et al.* [73] à 1647 °C avec des valeurs de 80 kJ/mol et 21,1 kJ/mol respectivement. De plus, les enthalpies de mélange intégrales ont été estimées par la méthode de Miedema (40 kJ/mol) et déduites par l'analyse de la solubilité par Darby *et al.* [67] (42 kJ / mol).

Modélisation thermodynamique

La seule description thermodynamique disponible de ce système a été réalisée par Perez *et al.* [65] et repose principalement sur les données expérimentales existantes.

2.3.2 Etudes expérimentales

Protocole expérimental

Afin de mesurer la solubilité de Sn dans la solution solide de Cr, une nuance d'alliage à la composition monotectique a été synthétisée et recuite à trois températures différentes, de façon à mesurer trois conodes du domaine biphasé α -Cr + Liq. Les alliages synthétisés sont représentés sur le diagramme de phases Cr-Sn en figure 11, leurs compositions et traitements thermiques sont reportés dans le tableau 1.

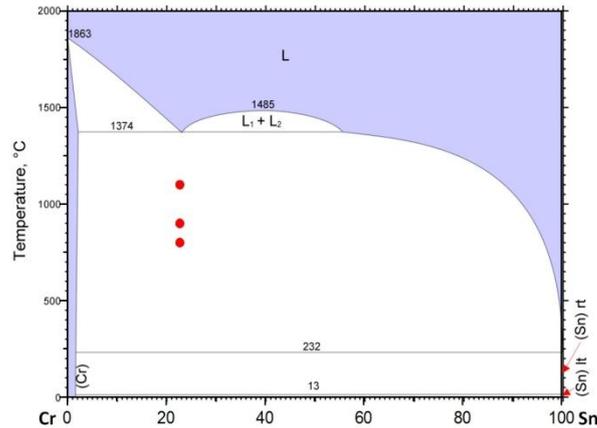


Figure 11: Alliages Cr-Sn synthétisés.

Ces échantillons ont été caractérisés par microsonde de Castaing et par diffraction des rayons X (affinement Rietveld).

Résultats expérimentaux

Les images BSE, les cartographies X de microsonde ainsi que les diffractogrammes des alliages Cr-Sn synthétisés, avec l'indexation des phases bcc et A5 ont été placés en annexe.

Les résultats des caractérisations des échantillons Cr-Sn synthétisés sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3: Caractérisation des alliages Cr-Sn synthétisés.

Composition nominale	Traitement thermique	Structure (DRX)	Paramètres de maille (Rietveld)	Composition (Microsonde)
$\text{Cr}_{77,2}\text{Sn}_{22,8}$	15j à 1100°C	bcc A5*	$a=2,889 \text{ \AA}$ $a=5,832 \text{ \AA} ; c=3,181 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{99,88\pm 0,04}\text{Sn}_{0,12\pm 0,04}$ $\text{Cr}_{9,34\pm 0,51}\text{Sn}_{90,66\pm 0,51}$
$\text{Cr}_{77,2}\text{Sn}_{22,8}$	20j à 900°C	bcc A5*	$a=2,888 \text{ \AA}$ $a=5,833 \text{ \AA} ; c=3,181 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{99,69\pm 0,12}\text{Sn}_{0,31\pm 0,12}$ $\text{Cr}_{4,36\pm 0,14}\text{Sn}_{95,64\pm 0,14}$
$\text{Cr}_{77,2}\text{Sn}_{22,8}$	30j à 800°C	bcc A5*	$a=2,887 \text{ \AA}$ $a=5,832 \text{ \AA} ; c=3,182 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{99,82\pm 0,09}\text{Sn}_{0,18\pm 0,09}$ $\text{Cr}_{2,20\pm 1,00}\text{Sn}_{97,80\pm 1,00}$

*Sn liquide retransformé en A5 après refroidissement

Discussion

Les caractérisations par diffraction des rayons X et microsonde de Castaing révèlent que tous les échantillons Cr-Sn synthétisés présentent deux phases à l'équilibre, une première phase riche en Cr de structure bcc ainsi qu'une seconde

phase issue de la solidification de la phase liquide, riche en Sn, en accord avec le diagramme expérimental.

Remarquons que les paramètres de maille de la solution solide bcc sont très proches de ceux du Cr pur (2.888 Å [74]) quelle que soit la température de recuit considérée. Ceci indique une très faible solubilité de Sn dans le Cr, en accord avec les mesures de microsonde. D'après les mesures de microsonde, la solubilité moyenne de Sn dans la solution solide de Cr était de l'ordre de 0.2 at.%, soit dix fois moins que ce qui était précédemment admis [69–71].

Conclusion

Afin de mesurer la solubilité de Sn dans la solution solide de Cr, une nuance d'alliage a été synthétisée à la composition monotectique et recuite à trois températures différentes. Les caractérisations par diffraction des rayons X et microsonde de Castaing confirment bien l'existence d'un équilibre à deux phases, en accord avec le diagramme expérimental. La solubilité moyenne de Sn dans la solution solide de Cr est considérée comme indépendante de la température dans la gamme considérée et a pour valeur 0.2 at.%.

2.3.3 Calculs DFT

La figure 12 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases C14, C15, C36 et A15 en fonction de la fraction molaire d'étain.

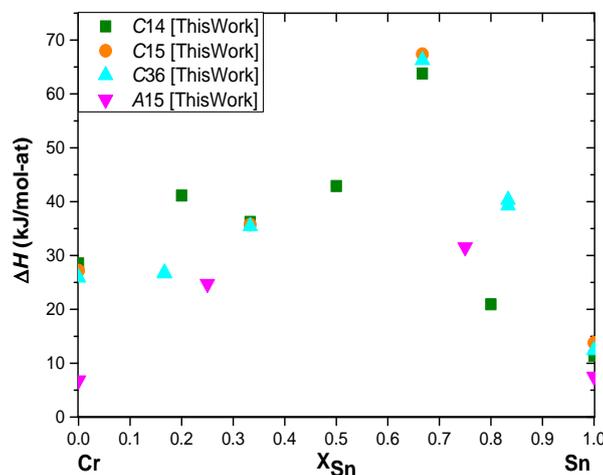


Figure 12: Enthalpies de formation calculées des phases de Laves du système Cr-Sn.

Remarquons que la ligne de stabilité calculée est en accord avec le diagramme expérimental en ne prévoyant aucune phase intermétallique stable.

Les calculs de l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc sont reportés dans la figure 13 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la

thèse et à des modélisations antérieures. Par souci de concision, les calculs des enthalpies de mélange des solutions solides fcc et hcp ne sont pas représentées.

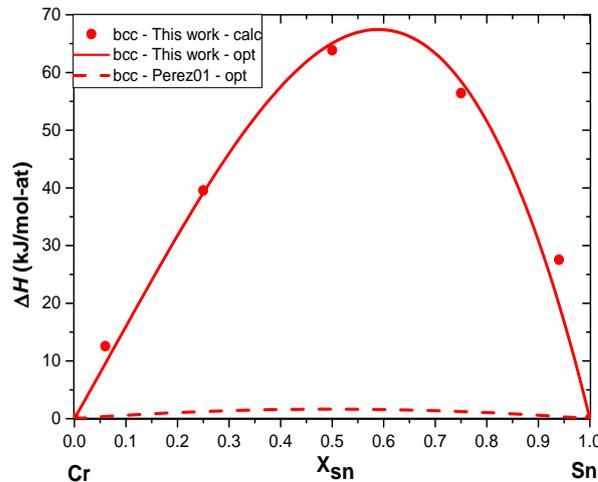


Figure 13: Enthalpies de mélange de la solution solide bcc du système Cr-Nb comparées aux données de Perez01 [65].

Nos calculs décrivent une solution solide bcc dont l'interaction est beaucoup plus répulsive que celle optimisée par Perez *et al.* [65] et présentant une asymétrie du côté riche en Sn.

2.3.4 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

Les données expérimentales de Stevenson [66], Darby *et al.* [67] et Predel *et al.* [68] ont été considérées pour le liquidus. Les données de Predel *et al.* ont de plus été considérées pour la lacune de miscibilité en phase liquide et la température de réaction monotectique. L'enthalpie de mélange de la solution solide bcc a été prise à partir de nos propres calculs. La solubilité de Sn dans la solution solide de Cr déduite des mesures magnétiques [69,70] et de spectroscopie Mössbauer [71] a été rejetée car aucune valeur de solubilité n'a pu être mesurée directement. Nous avons considéré notre propre mesure de solubilité. En outre, les mesures des enthalpies de mélange de la phase liquide [72,73] n'ont pas été considérées en raison du désaccord important qui existe entre elles. En effet, Sudatsova *et al.* [72] ont reporté une enthalpie molaire partielle pour le Cr de $\Delta H_{Cr} = 80 \pm 7 \text{ kJ/mol}$ mesurée à 1915 K et présente donc un fort désaccord avec les mesures d'Esin *et al.* [73] effectuées à 1920 K, et donnant $\Delta H_{Cr} = 21.1 \text{ kJ/mol}$.

Évaluation Calphad

En premier lieu, nous avons optimisé les paramètres d'interaction de la phase liquide afin de reproduire les mesures de la lacune de miscibilité de la littérature [66–68]. Pour ce faire, des paramètres d'interaction binaires réguliers, sous-réguliers et sous-sous-réguliers (ordre 2) ont été utilisés avec une dépendance en température du paramètre régulier.

La solution solide terminale bcc a été décrite en utilisant des paramètres d'interaction binaire réguliers et sous-réguliers sans aucune dépendance en température, dérivés essentiellement des calculs SQS.

La figure 14 montre un bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales. Le résultat présenté est le meilleur ajustement possible entre la température de la réaction monotectique, la composition de la réaction monotectique et la température du point critique de la lacune de miscibilité en phase liquide.

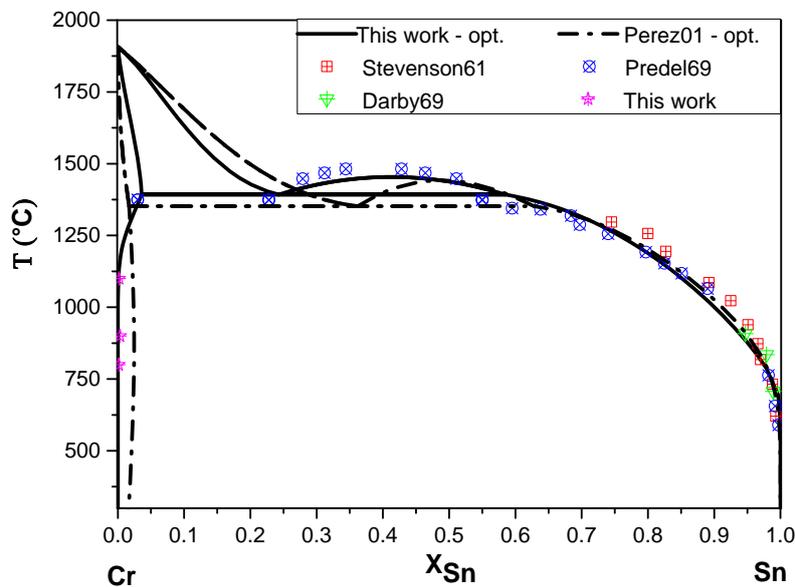


Figure 14: Diagramme Cr-Sn calculé comparé aux données de Stevenson [66], Darby *et al.* [67], Predel *et al.* [68] ainsi qu'à l'optimisation de Perez01 [65].

Discussion

Notre description thermodynamique du système Cr-Sn a été effectuée en utilisant moins de paramètres que celle de Perez *et al.* [65]. En outre, notre description thermodynamique présente un bien meilleur accord avec les données expérimentales que celle de Perez *et al.* [65], en particulier pour la lacune de miscibilité en phase liquide ainsi que la réaction monotectoïde que notre modèle prédit à 1394 °C. Enfin, les enthalpies de mélange calculées par DFT montrent

une interaction très répulsive pour la solution solide bcc avec une contribution asymétrique du côté riche en Sn, non reproduit par Perez *et al.* [65].

Les paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 4

Tableau 4: Paramètres optimisés du système Cr-Sn.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{\text{Cr,Sn}} = + 331137 - 212.7T$ ${}^1L_{\text{Cr,Sn}} = + 41301$ ${}^2L_{\text{Cr,Sn}} = - 54085$
bcc	${}^0L_{\text{Cr,Sn}} = + 260250 - 101T$ ${}^1L_{\text{Cr,Sn}} = + 103260 - 119T$

2.4 SYSTEME CR-ZR

Récemment, le système Cr-Zr a été modélisé [40,75]. Néanmoins, ces modélisations ont été réalisées avec des modèles en sous-réseaux des phases C14 et C36 incompatibles avec ceux que nous avons choisis. Ainsi, le système binaire Cr-Zr a été réévalué.

En complément des données de la littérature, nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases C14, C15 et C36. Des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.4.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le diagramme Cr-Zr représenté en figure 15 a été calculé par Zeng *et al.* [76] et a été étudié par de nombreux chercheurs [40,75–87]. Ce système comporte trois phases intermétalliques, que sont les phases de Laves C15, C36 et C14, ordonnées à la stœchiométrie Cr_2Zr . Ce système présente également deux réactions eutectiques, une réaction eutectoïde et deux réactions métatectiques. Domagala *et al.* [77], Gebhardt *et al.* [78] et Rumball *et al.* [81] ont déterminé la solubilité des solutions solides terminales du côté riche en Zr. De plus, Domagala *et al.* [77] et Svechnikov *et al.* [82] ont mesuré le solidus du côté riche en Zr. Le liquidus a été mesuré entre les deux réactions eutectiques par Budberg *et al.* [80] et Petkov *et al.* [83]. En outre, Petkov *et al.* [83], Shen *et al.* [79] et Nemoshkalenko *et al.* [84] ont déterminé le domaine d'homogénéité des phases de Laves et Petkov *et al.* [83] a, de plus, mesuré les températures de deux réactions métatectiques. La phase C36 a été identifiée dans ce système par Petkov *et al.* [83]. Une revue bibliographique détaillée de ce système ainsi qu'une version du diagramme ont été réalisées par Arias *et al.* [85]. Enfin, plus récemment, Lu *et al.* [40] a procédé à de nouvelles mesures des limites de solubilité des solutions solides terminales du côté riche en Zr et du domaine d'homogénéité de la phase C15. En outre, Lu *et al.* [40] est le premier auteur à avoir publié des mesures de la limite de solubilité de la solution solide terminale du côté riche en Cr.

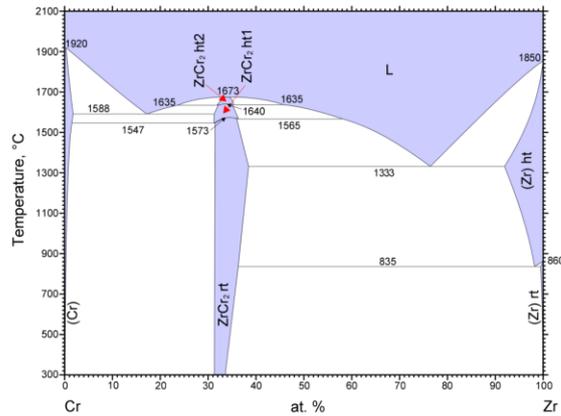


Figure 15: Diagramme Cr-Zr [49].

Données thermodynamiques

Sun *et al.* [86], Chen *et al.* [87], Pavlu *et al.* [75] et Lu *et al.* [40] ont complété les données expérimentales disponibles sur ce système par des calculs DFT des enthalpies de formation des *end-members* de la structure C15. En outre, Lu *et al.* [40] ont utilisé des mailles SQS afin de déterminer l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc.

Modélisation thermodynamique

Le système Cr-Zr a fait l'objet de plusieurs évaluations thermodynamiques [76,88,89]. Plus récemment, Pavlu *et al.* [75] ont réévalué ce système sur la base de leurs propres calculs DFT. Enfin, Lu *et al.* [40] ont complété les données de la littérature par de nouvelles mesures et calculs et ont modélisé à nouveau ce système.

2.4.2 Calculs DFT

La figure 16 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases C14, C15, et C36 en fonction de la fraction molaire de zirconium, comparées aux données de la littérature.

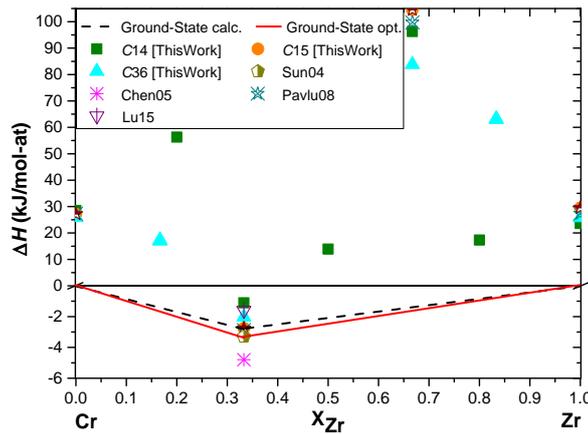


Figure 16: Enthalpies de formation calculées des phases du système Cr-Zr comparées aux données de Sun04[86], Chen05 [87], Pavlu08 [75] et Lu15 [40].

Remarquons que la ligne de stabilité calculée est en accord avec le diagramme expérimental prédisant la phase C15 stable à 0 K. Nos calculs DFT présentent de très bons accords avec ceux de Pavlu *et al.* [75] et Sun *et al.* [86] et un accord raisonnable avec ceux de Chen *et al.* [87] et Lu *et al.* [40].

Les calculs de l'enthalpie de mélange des solutions solides bcc et hcp sont reportés en figure 17 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la thèse et aux calculs de Lu *et al.* [40]. Pour plus de clarté, les calculs des enthalpies de mélange de la solution solide fcc ne seront pas représentés.

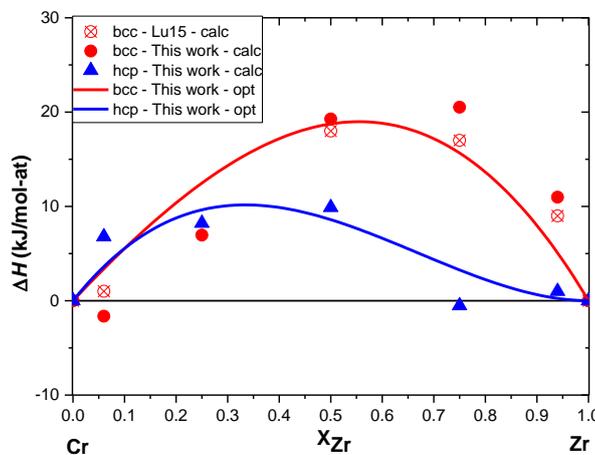


Figure 17: Enthalpies de mélange des solutions solides bcc et hcp du système Cr-Zr comparées aux données de Lu15 [40].

Nos calculs décrivent une solution solide bcc dont l'interaction est répulsive avec une légère asymétrie du côté riche en Zr. Remarquons de plus que nos calculs présentent de bons accords avec ceux de Lu *et al.* [40] à l'exception de la structure à 25 at.% de Zr que Lu *et al.* n'ont pas pu calculer. Nos calculs montrent également une solution solide hcp dont l'interaction est avec une asymétrie prononcée du côté riche en Cr.

2.4.3 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

Dans ce travail, toutes les données de la littérature que nous avons citées en présentation du système ont été considérées. En effet, ces données présentent de bons accords entre elles et aucune incompatibilité entre les différentes études n'a été mise en évidence. En outre, nous avons pris en compte nos propres calculs DFT des enthalpies de formation des phases de Laves ainsi que les calculs des enthalpies de mélange des solutions solides.

Évaluation Calphad

En premier lieu, nous avons optimisé les paramètres d'interaction de la phase liquide. Pour ce faire, des paramètres d'interaction binaires réguliers, sous-réguliers et sous-sous-réguliers (ordre 2) ont été utilisés avec une dépendance en température pour chacun de ces paramètres.

L'enthalpie et l'entropie de formation des *end-members* stables des phases C14, C15 et C36 ont ensuite été optimisées compte tenu des données de la littérature et en accordant une pondération plus importante à nos propres calculs. En revanche, les enthalpies de formation des *end-members* métastables ont été fixées aux valeurs calculées par DFT et n'ont pas été optimisées. En outre, aucun terme entropique n'a été utilisé pour les *end-members* métastables.

Le domaine d'homogénéité de la phase C15 a été décrit en utilisant des paramètres d'interaction réguliers et sous-réguliers sans dépendance en température. Le domaine d'homogénéité de la phase C14 a été décrit en utilisant des paramètres d'interaction réguliers et sous-réguliers. En revanche, le domaine d'homogénéité de la phase C36 a été décrit sans utiliser le moindre paramètre.

La figure 18 montre un bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales.

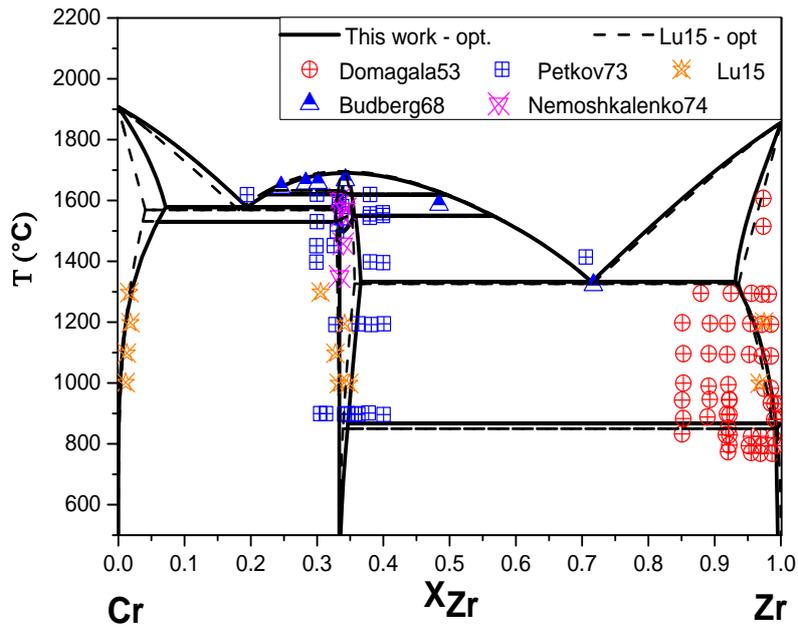


Figure 18: Diagramme Cr-Zr calculé comparé aux données de la littérature.

Discussion

Notre description thermodynamique du système Cr-Zr a été effectuée en utilisant autant de paramètres que celle de Lu *et al.* [40]. En outre, le diagramme reporté en figure 18 présente un bon accord avec les données expérimentales. Remarquons que la description de Lu *et al.* [40] ne diffère de la nôtre que dans les régions qui n'ont pas été mesurées telle que le solidus entre 1400 °C et 1800 °C du côté riche en Cr. La ligne de stabilité optimisée est en bon accord avec nos calculs ainsi que ceux de Sun *et al.* [86], Chen *et al.* [87], Pavlu *et al.* [75] et Lu *et al.* [40] comme reporté en figure 16. En outre, l'enthalpie de mélange que nous avons optimisée présente un bon accord avec nos calculs ainsi que ceux de Lu *et al.* [40]. Enfin, notons que notre description prend en compte les modèles à trois sous-réseaux des phases C14 et C36 contrairement à Lu *et al.* [40] qui a utilisé un modèle à deux sous-réseaux des phases de Laves.

Les paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5: Paramètres optimisés du système Cr-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{Cr,Zr} = -539,0 - 1,597*T$ ${}^1L_{Cr,Zr} = -155,6 - 0,7468*T$ ${}^2L_{Cr,Zr} = -828,5 - 0,9211*T$
bcc	${}^0L_{Cr,Zr} = 75832 - 31,780*T$ ${}^1L_{Cr,Zr} = 17683 - 11,343*T$
hcp	${}^0L_{Cr,Zr} = 34447 + 45*T$ ${}^1L_{Cr,Zr} = 34012 + 20,005*T$
C14 (Cr Zr) ₄ (Cr Zr) ₂ (Cr Zr) ₆	$G_{Cr:Cr:Cr} = 342291 + 12GHSECR$ $G_{Cr:Zr:Cr} = 675355 + 10GHSECR + 2GHSEZR$ $G_{Zr:Cr:Cr} = -20102 - 56,55*T + 8GHSECR + 4GHSEZR$ $G_{Cr:Cr:Zr} = 809015 + 6GHSECR + 6GHSEZR$ $G_{Zr:Zr:Cr} = 166978 + 6GHSECR + 6GHSEZR$ $G_{Cr:Zr:Zr} = 1155553 + 4GHSECR + 8GHSEZR$ $G_{Zr:Cr:Zr} = 207811 + 2GHSECR + 10GHSEZR$ $G_{Zr:Zr:Zr} = 282926 + 12GHSEZR$ ${}^0L_{Cr,Zr:Cr:Cr} = 20004 + 10,045*T$ ${}^0L_{Zr:Cr:Cr,Zr} = -22500 - 8,929*T$
C15 (Cr Zr) ₁ (Cr Zr) ₂	$G_{Cr:Cr} = 81518 + 3GHSECR$ $G_{Zr:Cr} = -9973 - 11,422*T + 2GHSECR + GHSEZR$ $G_{Cr:Zr} = 313559 + 2GHSEZR + GHSECR$ $G_{Zr:Zr} = 88549 + 3GHSEZR$ ${}^0L_{Cr,Zr:Cr} = -8976$ ${}^0L_{Zr:Cr,Zr} = -15150$
C36 (Cr Zr) ₄ (Cr Zr) ₄ (Cr Zr) ₁₆	$G_{Cr:Cr:Cr} = 621157 + 24GHSECR$ $G_{Zr:Cr:Cr} = 407179 + 20GHSECR + 4GHSEZR$ $G_{Cr:Zr:Cr} = 417367 + 20GHSECR + 4GHSEZR$ $G_{Zr:Zr:Cr} = -62568 - 101,42*T + 16GHSECR + 8GHSEZR$ $G_{Cr:Cr:Zr} = 2011613 + 8GHSECR + 16GHSEZR$ $G_{Zr:Cr:Zr} = 1510437 + 4GHSECR + 20GHSEZR$ $G_{Cr:Zr:Zr} = 1518505 + 4GHSECR + 20GHSEZR$ $G_{Zr:Zr:Zr} = 618997 + 24GHSEZR$

2.5 SYSTEME FE-Nb

Récemment, le système Fe-Nb a été modélisé [90,91]. Néanmoins, ces modélisations ont été réalisées avec un modèle à deux sous-réseaux pour la phase C14, ce qui est incompatible avec notre base de données. Ainsi, le système binaire Fe-Nb a été réévalué.

En complément des données de la littérature, nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases C14, C15, C36 et μ . Des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.5.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le système Fe-Nb reporté en figure 19 a été étudié expérimentalement par de nombreux chercheurs [92–109]. Ce système se caractérise par la présence de deux phases intermétalliques, C14 ordonnée à la stœchiométrie Fe_2Nb et μ ordonnée à la stœchiométrie Nb_6Fe_7 , de deux réactions eutectiques et d'une réaction péritectique de formation de la phase μ .

La détermination expérimentale la plus récente de ce système est celle de Voss *et al.* [109]. Ces auteurs ont mesuré très précisément les températures et compositions des invariants de réaction, le domaine d'homogénéité des phases C14 et μ , les limites de solubilité des solutions solides terminales ainsi que le liquidus entre les deux réactions eutectiques. Voss *et al.* [109] ont déterminé que le domaine d'homogénéité des phases C14 et μ est plus étendu que ce qui avait été précédemment mesuré [99,102], en accord avec les mesures de Bejarano *et al.* [104] et Takeyama *et al.* [106].

La solubilité des solutions solides fcc et bcc du côté riche en Fe a ainsi été déterminée par Eggers *et al.* [93], Genders *et al.* [94], Abrahamson *et al.* [98], Bejarano *et al.* [103], Ferrier *et al.* [97] et Fischer *et al.* [101]. Le liquidus du côté riche en Fe a été déterminé par Voronov [92], Eggers *et al.* [93], Gibson *et al.* [96] et Ferrier *et al.* [97]. La solubilité de la solution solide bcc du côté riche en Nb a été mesurée par Bejarano *et al.* [104] et Takeyama *et al.* [106]. Le liquidus a de plus été mesuré par Goldschmidt *et al.* [95] du côté riche en Nb.

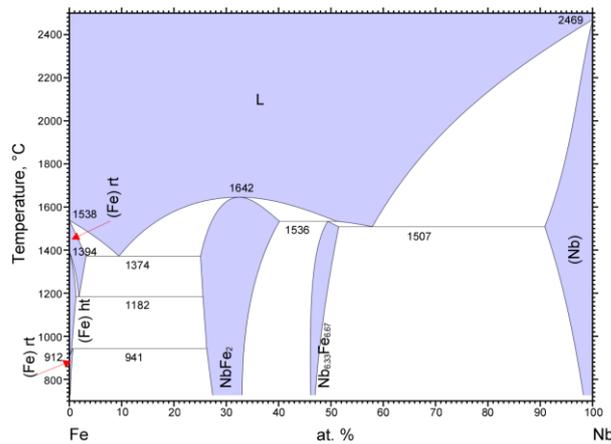


Figure 19: Diagramme Fe-Nb [75].

Données thermodynamiques

Les données expérimentales sur les phases intermétalliques du système Fe-Nb sont relativement limitées. Les enthalpies de formation des phases C14 et μ ont été mesurées par calorimétrie de réaction directe par Meschel *et al.* [110]. De plus, Drobyshev *et al.* [111] et Barbi [112] ont également mesuré l'énergie de Gibbs de la phase C14 entre 727 et 1120 °C en utilisant la technique de force électromotrice et ont rapporté une valeur de -19,29 kJ/mol [112]. Ces mesures diffèrent significativement des résultats de Meschel *et al.* [110] qui donnent $-5,3 \pm 1,7$ kJ/mol. Plus récemment, une nouvelle mesure de l'enthalpie de formation de la phase C14 a été réalisée par calorimétrie de dissolution par Syutkin *et al.* [55]. Cette nouvelle mesure est en très bon accord avec les calculs DFT de Liu *et al.* [90], Mathon *et al.* [113] et Ladines *et al.* [114]. Ces auteurs [90,113,114] ont également calculé l'enthalpie de formation de la phase μ .

Concernant la phase liquide, les chaleurs de mélange ont été mesurées par Iguchi *et al.* [115] à 1600 °C et Schaeffers *et al.* [116] à 1662 °C et 1762 °C et par Sudavtsova *et al.* [117] à 1687 °C. Ces différentes mesures présentent des accords raisonnables entre elles.

Notons enfin que des mesures d'activités du Fe et du Nb ont été effectuées à 1600 °C par Ichise *et al.* [118].

Modélisation thermodynamique

Le système Fe-Nb a fait l'objet de plusieurs évaluations thermodynamiques [90,91,119–123]. L'évaluation la plus récente a été effectuée par Khvan *et al.* [91] en considérant les calculs DFT réalisés par Liu *et al.* [90]. Précisons que Araújo Pinto da Silva [124] a également modélisé ce système mais ses travaux n'ont pas été publiés.

2.5.2 Calculs DFT

La figure 20 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases de Laves et μ en fonction de la fraction molaire de niobium, comparée aux données de la littérature.

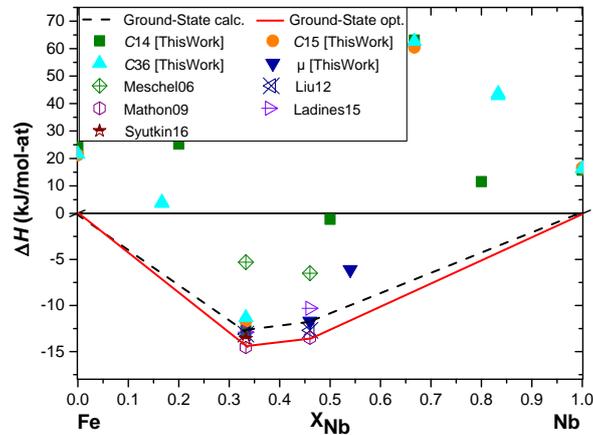


Figure 20: Enthalpies de formation calculées des phases du système Fe-Nb comparées aux données de Meschel06 [110], Liu12 [90], Mathon09 [113], Ladines15 [114], Syutkin06 [55].

Notons que la ligne de stabilité calculée est en accord avec le diagramme expérimental, prédisant les phases C14 et μ stables à 0 K. Nos calculs DFT présentent de bons accords avec ceux de Liu *et al.* [90], Mathon *et al.* [113] et Ladines *et al.* [114] ainsi qu'avec la mesure de Syutkin *et al.* [55]. En revanche, notons que les mesures de Meschel *et al.* [110] présentent des différences significatives avec nos calculs.

Les calculs de l'enthalpie de mélange des solutions solides fcc et bcc sont reportés en figure 21 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la thèse et aux données de la littérature. Par souci de concision, les calculs des enthalpies de mélange de la solution solide hcp ne seront pas représentés.

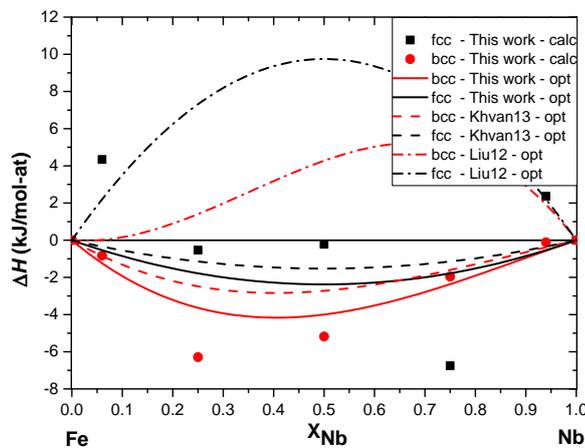


Figure 21: Enthalpies de mélange des solutions solides fcc et bcc du système Fe-Nb comparées aux données de Khvan13 [123], Liu12 [90].

Concernant la solution solide bcc, remarquons que l'enthalpie de mélange optimisée présente un bon accord avec nos calculs en décrivant une solution solide dont l'interaction est attractive avec une asymétrie du côté riche en Fe. L'enthalpie de mélange optimisée est en bon accord avec celle de Khvan *et al.* [123] mais présente un signe opposé à celle optimisée par Liu *et al.* [90].

Concernant la solution solide fcc, nous avons décrit une solution solide dont l'interaction est attractive et symétrique en accord raisonnable avec nos calculs. Remarquons également que l'enthalpie de mélange optimisée présente un bon accord avec celle de Khvan *et al.* [123] mais des désaccords significatifs avec les valeurs optimisées par Liu *et al.* [90].

2.5.3 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

Dans cette étude, les données expérimentales de Voss *et al.* [109] des températures et compositions des invariants de réaction, du domaine d'homogénéité des phases C14 et μ , de la solubilité des solutions solides terminales ainsi que du liquidus entre les deux réactions eutectiques ont été considérées. Les mesures de Bejarano *et al.* [104] du domaine d'homogénéité des phases C14 et μ ont également été prises en compte.

Les mesures de la solubilité des solutions solides fcc et bcc du côté riche en Fe effectuées par Eggers *et al.* [93], Genders *et al.* [94], Abrahamson *et al.* [98], Bejarano *et al.* [103], Ferrier *et al.* [97] et Fischer *et al.* [101] ont été considérées. De plus, les mesures du liquidus du côté riche en Fe effectuées par Voronov [92], Eggers *et al.* [93], Gibson *et al.* [96] et Ferrier *et al.* [97] ont été prises en compte dans cette étude. Enfin, nous avons considéré les mesures de Bejarano *et al.* [104] et Takeyama *et al.* [106] de la solubilité de la solution solide bcc du côté riche en Nb. Notons que les mesures du liquidus du côté riche en Nb effectuées par Goldschmidt *et al.* [95] n'ont pas été considérées dans cette étude. En effet, ces mesures ne sont pas en accord avec les modélisations disponibles dans la littérature [90,91,120,121]. Ce jeu de données semble donc être incompatible avec les autres données expérimentales de la littérature.

Concernant les paramètres thermodynamiques, nous avons pris en compte les calculs des enthalpies de formation des phases C14 et μ de Liu *et al.* [90], Mathon *et al.* [113] et Ladines *et al.* [114] ainsi que nos propres calculs DFT et la mesure de Syutkin *et al.* [55]. Les mesures des enthalpies de mélange de la phase liquide que nous avons considérées sont celles d'Iguchi *et al.* [115] à 1600 °C et Schaeffers *et al.* [116]. Nous avons pris en compte les mesures d'activités d'Ichise *et al.* [118].

Évaluation Calphad

Les valeurs initiales de tous les paramètres ont été fixées à celles obtenues par Khvan *et al.* [123].

Nous avons ensuite optimisé les paramètres d'interaction des solutions solides fcc et bcc selon nos calculs DFT et les données de la littérature. Pour ce faire, un paramètre d'interaction binaire régulier sans dépendance en température a été utilisé pour la solution solide fcc et des paramètres binaires réguliers et sous-réguliers ont été utilisés avec une dépendance en température pour la solution solide bcc.

La description de la phase liquide a été reprise de l'optimisation de Khvan *et al.* [123].

Les enthalpies de formation des *end-members* métastables des phases C14, C15, C36 et μ ont été fixées aux valeurs calculées par DFT et n'ont pas été optimisées. En outre, aucun terme entropique n'a été utilisé pour les *end-members* métastables. En revanche, l'enthalpie et l'entropie de formation des *end-members* stables des phases C14 et μ ont été optimisées selon les données de la littérature et nos propres calculs.

Un paramètre d'interaction régulier avec dépendance en température a été utilisé afin d'ajuster le domaine d'homogénéité de la phase C14 du côté riche en Fe tandis qu'un paramètre d'interaction régulier sans dépendance en température a été utilisé du côté riche en Nb. De même, un paramètre d'interaction régulier avec dépendance en température a été utilisé afin d'ajuster le domaine d'homogénéité de la phase μ .

La figure 22 montre un bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales à l'exception des mesures du liquidus de Goldschmidt *et al.* [95] qui n'ont pas été considérées.

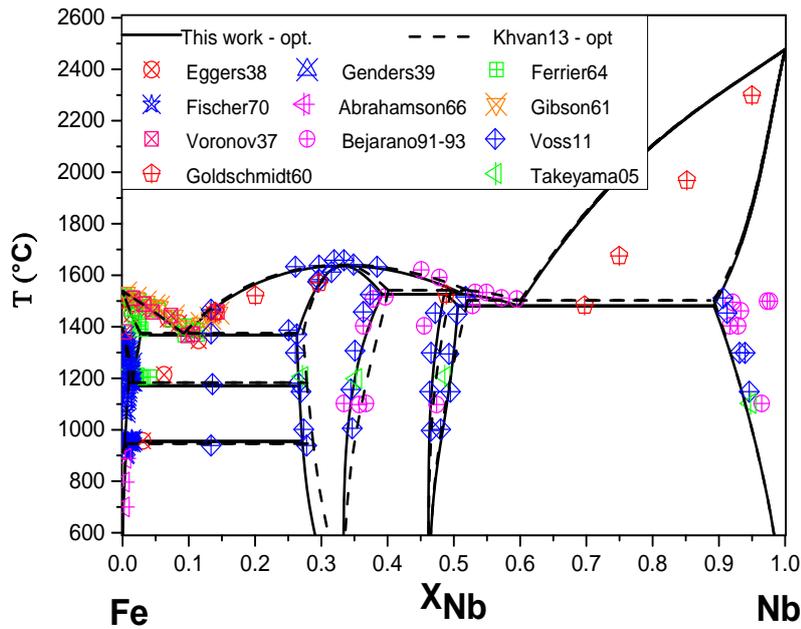


Figure 22: Diagramme Fe-Nb calculé comparé aux données de Eggers38 [93], Genders39 [94], Ferrier64 [97], Fischer70 [101], Abrahamson66 [98], Gibson61 [96], Voronov37 [92], Bejarano91-93 [103,104], Voss11 [109], Goldschmidt60 [95], Takeyama05 [106] et l'optimisation de Khvan13 [123]

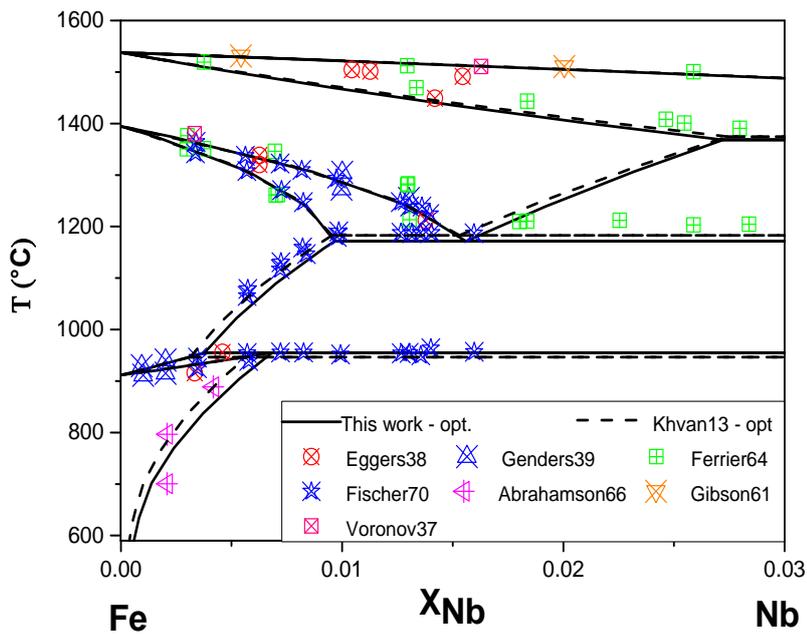


Figure 23: Diagramme Fe-Nb calculé du côté riche en Fe comparé aux données de Eggers38 [93], Genders39 [94], Ferrier64 [97], Fischer70 [101], Abrahamson66 [98], Gibson61 [96], Voronov37 [92] et l'optimisation de Khvan13 [123]

Discussion

Notre description thermodynamique du système Fe-Nb a été effectuée en utilisant moins de paramètres que celle de Khvan *et al.* [123]. En outre, le diagramme reporté en figure 22 présente un accord légèrement meilleur avec les données expérimentales concernant en particulier le domaine d'homogénéité de la phase C14. Remarquons également le bon accord existant entre le diagramme Fe-Nb que nous avons calculé du côté riche en Fe et les données de la littérature.

Notons que la ligne de stabilité optimisée est en bon accord avec les calculs DFT de Liu *et al.* [90], Mathon *et al.* [113] et Ladines *et al.* [114] ainsi qu'avec nos propres calculs et avec la mesure de Syutkin *et al.* [55] comme reporté en figure 20. De plus, l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc est en bon accord avec nos calculs comme le montre la figure 21. Concernant la solution solide fcc, remarquons qu'il n'est pas possible de décrire une enthalpie de mélange qui soit simultanément égale à toutes les compositions calculées. Cependant, comme nous l'avons expliqué au chapitre II, les compositions à 6 at.% et 94 at.% ne sont pas rigoureusement des mailles SQS mais sont des représentations d'une dilution faible dont les structures sont métastables pour les éléments purs Fe et Nb. Selon ces considérations, un poids plus faible leur a été attribué durant l'optimisation, ce qui conduit à considérer une solution solide dont l'interaction est attractive, en bon accord avec l'optimisation de Khvan *et al.* [123].

Enfin, remarquons l'accord raisonnable entre le calcul à 1600 °C de l'activité du Fe comparé aux mesures d'Ichise *et al.* [118] comme reporté en figure 24 ainsi que le bon accord entre le calcul de l'enthalpie de mélange de la phase liquide à 1762 °C et les mesures de Schaeffers *et al.* [116] comme reporté en figure 25.

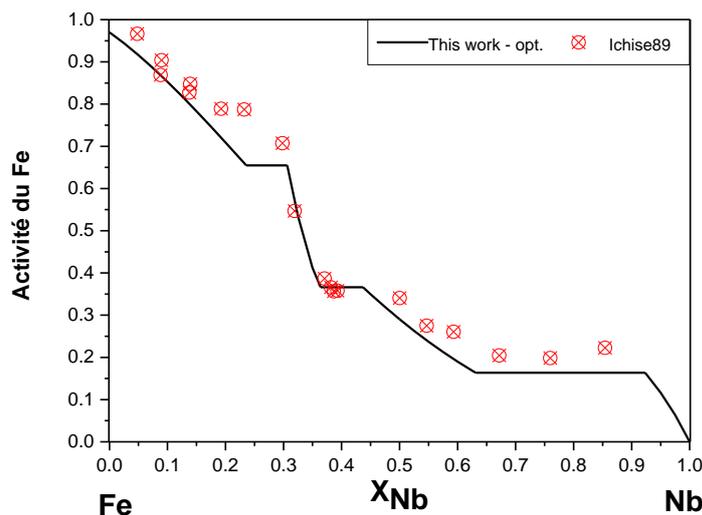


Figure 24: Calcul de l'activité du Fe à 1600 °C comparée aux mesures d'Ichise *et al.* [118].

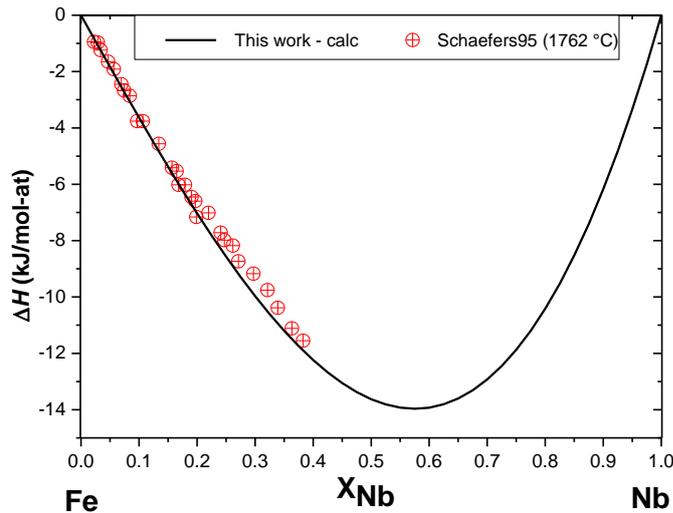


Figure 25: Calcul de l'enthalpie de mélange de la phase liquide à 1762 °C comparée aux mesures de Schaefer *et al.* [116]

Le paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 6

Tableau 6: Paramètres optimisés du système Fe-Nb.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{Fe,Nb} = -74858 + 99,7 * T - 10 * T * \ln(T)$ ${}^1L_{Fe,Nb} = 17624 - 10,8 * T$
fcc	${}^0L_{Fe,Nb} = -9123$
bcc	${}^0L_{Fe,Nb} = -13127 + 11,8 * T$ ${}^1L_{Fe,Nb} = 6812 - 7,26 * T$
C14 (Fe,Nb) ₄ (Fe,Nb) ₂ (Fe,Nb) ₆	$G_{Fe:Fe:Fe} = 148839 + 12 * GHSERFE$ $G_{Fe:Nb:Fe} = 209136 + 10 * GHSERFE + 2 * GHSERNB$ $G_{Nb:Fe:Fe} = -237991 + 38,8 * T + 8 * GHSERFE + 4 * GHSERNB$ $G_{Fe:Fe:Nb} = 492692 + 6 * GHSERFE + 6 * GHSERNB$ $G_{Nb:Nb:Fe} = -63529 + 6 * GHSERFE + 6 * GHSERNB$ $G_{Fe:Nb:Nb} = 682920 + 4 * GHSERFE + 8 * GHSERNB$ $G_{Nb:Fe:Nb} = 120679 + 2 * GHSERFE + 10 * GHSERNB$ ${}^0L_{Fe,Nb:Fe:Fe} = +77437 - 40,57T$ ${}^0L_{Nb:Fe,Nb:Fe,Nb} = +77437 - 40,57T$
μ (Fe,Nb) ₁ (Nb) ₄ (Fe,Nb) ₂ (Fe,Nb) ₆	$G_{Fe:Nb:Fe:Fe} = -100230 + 9 * GHSERFE + 4 * GHSERNB$ $G_{Nb:Nb:Fe:Fe} = -27430 + 8 * GHSERFE + 5 * GHSERNB$ $G_{Fe:Nb:Nb:Fe} = -266116 + 56 * T + 7 * GHSERFE + 6 * GHSERNB$ $G_{Nb:Nb:Nb:Fe} = -131400 + 6 * GHSERFE + 7 * GHSERNB$ $G_{Fe:Nb:Fe:Nb} = 426530 + 3 * GHSERFE + 10 * GHSERNB$ $G_{Nb:Nb:Fe:Nb} = 499200 + 2 * GHSERFE + 11 * GHSERNB$ $G_{Fe:Nb:Nb:Nb} = 176020 + GHSERFE + 12 * GHSERNB$ $G_{Nb:Nb:Nb:Nb} = +227500 + 13 * GHSERNB$ ${}^0L_{Fe,Nb:Nb:Nb:Fe,Nb} = -759678 + 513,7 * T$

2.6 SYSTEME FE-SN

Comme nous le verrons, le système Fe-Sn a été modélisé à de nombreuses reprises [125–128]. Néanmoins, toutes ces modélisations ont été réalisées en prenant en compte les mesures d'Eremenko *et al.* [129] et Zabyr *et al.* [130] des enthalpies de formation des composés FeSn et FeSn₂ dont les valeurs sont en très fortes contradictions avec nos calculs DFT.

Ainsi, le système Fe-Sn a été réévalué sur la base de nos calculs, ce qui a eu pour conséquence un changement important de la ligne de stabilité de ce système. En complément des données de la littérature et des calculs relatifs à la ligne de stabilité, des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.6.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le diagramme Fe-Sn représenté en figure 26 a été calculé par Miettinen *et al.* [127]. Ce diagramme comporte quatre phases intermétalliques, Fe₅Sn₃, Fe₃Sn₂, FeSn, FeSn₂, formées par quatre réactions péritectiques. Ce diagramme comporte également deux réactions eutectoïdes, ainsi qu'une réaction monotectique. Notons également la présence d'une lacune de miscibilité en phase liquide, en dessous de 1370 °C [131].

Les invariants réactionnels ont été mesurés par Mills *et al.* [132], Tréheux *et al.* [133] et Fedorenko *et al.* [134]. Des mesures du liquidus ont été effectuées par Isaac *et al.* [135], Arita *et al.* [136], Predel *et al.* [131] dans la partie riche en Fe et par Isaac *et al.* [135], Arita *et al.* [136], Predel *et al.* [131] et Campbell *et al.* [137] dans la partie riche en Sn. La lacune de miscibilité en phase liquide a été mesurée par Shiraishi *et al.* [138], Mills *et al.* [132], Campbell *et al.* [137], Predel *et al.* [131] et Nunoue *et al.* [139]. La solubilité de la solution solide bcc riche en Fe a principalement été étudiée par Mills *et al.* [132], Yamamoto *et al.* [140] et Arita *et al.* [136].

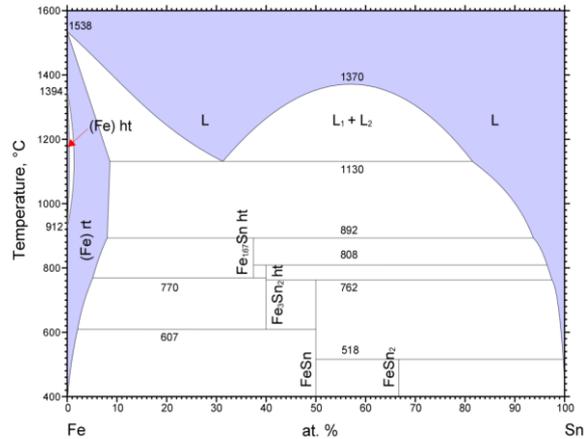


Figure 26: Diagramme Fe-Sn [127].

Données thermodynamiques

L'énergie de Gibbs de formation des composés FeSn et FeSn₂ a été mesurée par Eremenko *et al.* [129] et Zabyr *et al.* [130]. Des mesures d'activités de Fe et Sn dans la phase liquide ont été réalisées par Yazawa *et al.* [141], Shiraishi *et al.* [138], Wagner *et al.* [142], Fedorenko *et al.* [134], Yamamoto *et al.* [136] et plus récemment par Nunoue *et al.* [139]. L'enthalpie de mélange de la phase liquide a été mesurée par Wagner *et al.* [142], Petrushevski *et al.* [143], Yamamoto *et al.* [136] et Lueck *et al.* [144]. Notons qu'à notre connaissance, les chaleurs de mélange des solutions solides de ce système n'ont jamais fait l'objet de calculs.

Modélisation thermodynamique

Le système Fe-Sn a fait l'objet de plusieurs évaluations thermodynamique [125–128]. La plus récente est celle réalisée par Huang *et al.* [128] qui ont pris en compte toutes les données expérimentales disponibles sur ce système à l'exception des mesures de chaleurs de mélange de la phase liquide effectuées par Petrushevski *et al.* [143].

2.6.2 Calculs DFT

La figure 27 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases C14, C15, C36 ainsi que des composés stœchiométriques Fe₅Sn₃, Fe₃Sn₂, FeSn et FeSn₂ en fonction de la fraction molaire de Sn, comparée aux données de la littérature.

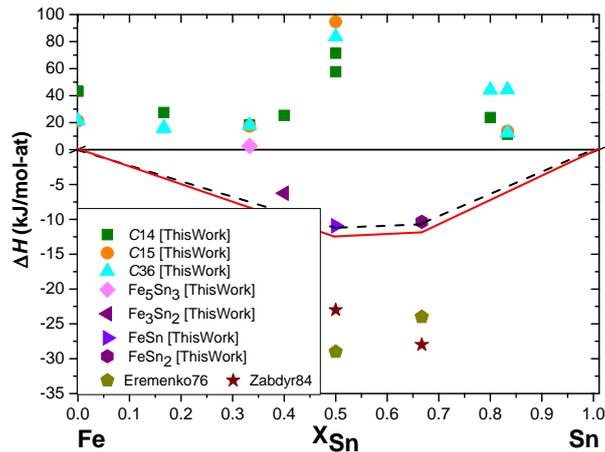


Figure 27: Enthalpies de formation calculées des phases du système Fe-Sn comparées aux données de Eremenko76 [129] et Zabdyr84 [130].

Nos calculs DFT présentent de très forts désaccords avec les mesures de force électromotrice réalisées par Eremenko *et al.* [129] et Zabyr *et al.* [130]. En outre, la ligne de stabilité que nous avons calculée est en accord avec le diagramme expérimental en prédisant deux composés stables à 0 K, les composés FeSn et FeSn₂. Enfin, nos calculs montrent que le composé Fe₃Sn₂ est très proche de la stabilité.

Les calculs de l'enthalpie de mélange des solutions solides fcc et bcc sont reportés en figure 28 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la thèse et aux données de la modélisation de Huang *et al.* [128]. Les calculs des enthalpies de mélange de la solution solide hcp ne seront pas représentés.

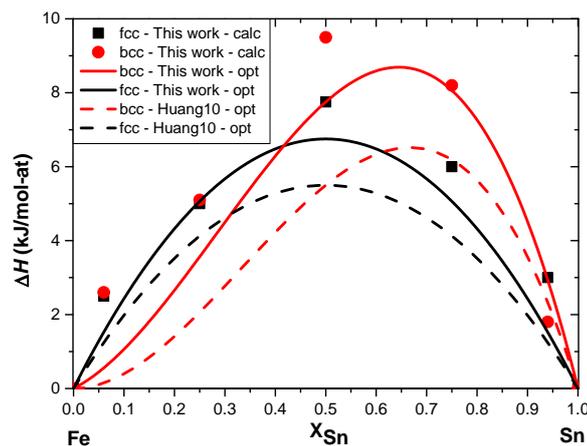


Figure 28 : Enthalpies de mélange des solutions solides fcc et bcc du système Fe-Sn comparées aux données de Huang10 [128].

Nos calculs montrent une solution solide bcc dont l'interaction est répulsive avec une asymétrie du côté riche en Sn. Remarquons de plus que l'enthalpie de

mélange que nous avons optimisée est en bon accord avec nos calculs. En outre, l'optimisation de Huang *et al.* [128] montre également une solution solide bcc dont l'interaction est répulsive avec une asymétrie du côté riche en Sn mais présentant un accord un peu moins bon avec nos calculs. De même, l'enthalpie de mélange que nous avons calculée pour la solution solide fcc présente une interaction répulsive avec une très légère asymétrie du côté riche en Sn. Notre optimisation présente un meilleur accord avec nos calculs que celle de Huang *et al.* [128].

2.6.3 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

Dans cette étude, nous avons considéré les mesures du liquidus effectuées par Isaac *et al.* [135], Predel *et al.* [131] et Campbell *et al.* [137]. Les mesures d'Arita *et al.* [136] ont été rejetées du fait de désaccords relativement importants avec les autres jeux de données dans la partie riche en Fe.

Les mesures de la lacune de miscibilité en phase liquide présentent des dispersions relativement importantes comme reporté en figure 29. Hari Kumar *et al.* [126] a modélisé un point critique de la lacune à 1612 K mais a conclu qu'il pourrait être à une température plus haute, ce qui a été confirmé par Okamoto [145] et Huang *et al.* [128]. En outre, en analysant toutes les modélisations relatives à ce système, Okamoto [145] a suggéré que la lacune de miscibilité est symétrique. Le seul jeu de données présentant un point critique à plus haute température que la modélisation de Kumar *et al.* [126] et une lacune de miscibilité symétrique est celui de Predel *et al.* [131] qui a donc été considéré dans cette étude. Notons de plus que la lacune de miscibilité modélisée par Miettinen *et al.* [127] et Huang *et al.* [128] n'est en bon accord qu'avec les mesures de Predel *et al.* [131].

Concernant la solubilité de la solution solide bcc, nous avons pris en compte les mesures de Mills *et al.* [132] et Arita *et al.* [136]. En revanche, les mesures de Yamamoto *et al.* [140] ont été rejetées du fait des désaccords relativement importants avec les deux autres jeux de données à basse température (entre 800 K et 1000 K).

Les mesures des invariants réalisées par Tréheux *et al.* [133] ont été considérées.

De plus, notons que nous avons rejeté les mesures des énergies de Gibbs des composés FeSn et FeSn₂ réalisées par Eremenko *et al.* [129] et Zabyr *et al.* [130] et n'avons considéré que nos propres calculs DFT. De même, nos calculs des enthalpies de mélange des solutions solides fcc et bcc ont été pris en compte.

Enfin, les mesures d'activités de Fe et Sn de Yamamoto *et al.* [146] et Nunoue *et al.* [139] ont été considérées. L'enthalpie de mélange de la phase

liquide mesurée par Yamamoto *et al.* [146] et Lueck *et al.* [144] a également été considérée.

Évaluation Calphad

Les valeurs initiales des paramètres d'interaction des solutions solides et des enthalpies de formation des composés intermétalliques ont été fixées aux valeurs calculées par DFT.

Nous avons ensuite optimisé les paramètres d'interaction de la phase liquide selon les données du liquidus, de la lacune de miscibilité et des mesures de l'enthalpie de mélange de la phase liquide. Pour ce faire, des paramètres d'interaction binaires jusqu'à l'ordre 3 ont été optimisés avec une dépendance en température du paramètre régulier.

Les enthalpies et entropies de formation des composés intermétalliques ont été optimisées selon nos propres calculs DFT.

La solution solide bcc a été modélisée en utilisant des paramètres d'interaction binaires réguliers et sous-réguliers avec une dépendance en température du paramètre régulier. La solution solide fcc a été décrite avec un paramètre d'interaction binaire régulier sans dépendance en température.

Les enthalpies de formation des *end-members* des phases de Laves C14, C15 et C36 ont été fixées aux valeurs calculées par DFT et n'ont pas été optimisées. En outre, aucun terme entropique n'a été utilisé pour les phases de Laves.

La figure 29 montre un bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales.

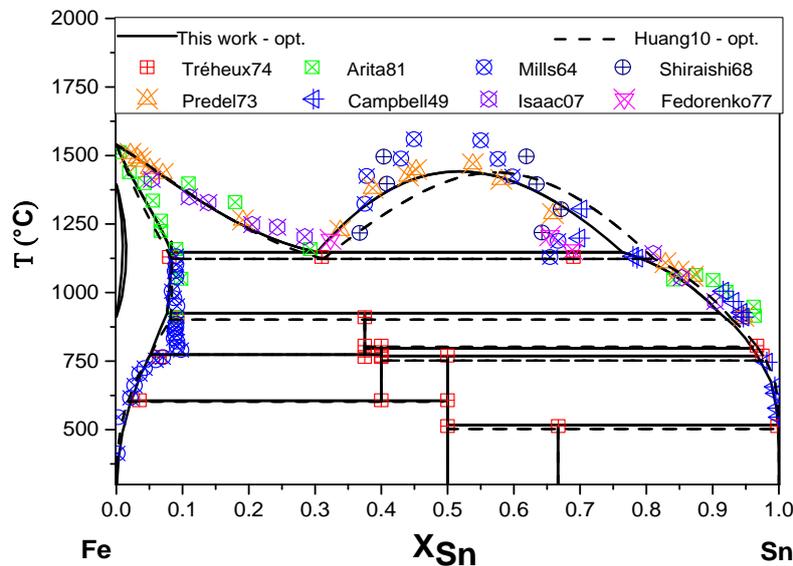


Figure 29 : Diagramme Fe-Sn calculé comparé aux données de Huang10 [128], Tréheux74 [133], Arita81 [136], Mills64 [132], Shiraishi68 [138], Predel73 [131], Campbell49 [137], Isaac07 [135] et Fedorenko77 [134].

Discussion

Notre description thermodynamique du système Fe-Sn a été effectuée en utilisant autant de paramètres que celle de Huang *et al.* [128]. En outre, notre description reportée en figure 29 présente un meilleur accord avec les données expérimentales que celle de Huang *et al.* [128] en particulier concernant la lacune de miscibilité en phase liquide. Notons également que la ligne de stabilité que nous avons optimisée est en très bon accord avec nos calculs DFT comme reporté en figure 27 et présente donc de forts désaccords avec les mesures d'Eremenko *et al.* [129] et Zabyr *et al.* [130], contrairement à la description de Huang *et al.* [128]. De même, l'enthalpie de mélange optimisée de la solution solide bcc présente un bon accord avec nos calculs comme reporté en figure 28. Remarquons, en outre, la caractéristique très particulière de ce système pour lequel les invariants des composés mettent en jeu les éléments presque purs. Il s'en suit que le décalage de la ligne de stabilité du système peut s'effectuer indépendamment de la description de la phase liquide par exemple. D'où l'erreur qui avait été faite de considérer les mesures d'Eremenko *et al.* [129] et Zabyr *et al.* [130].

Enfin, remarquons le bon accord entre le calcul à 1600 °C des activités de Fe et Sn comparées aux mesures de Yamamoto *et al.* [136] et Nunoue *et al.* [139] comme reporté en figure 30.

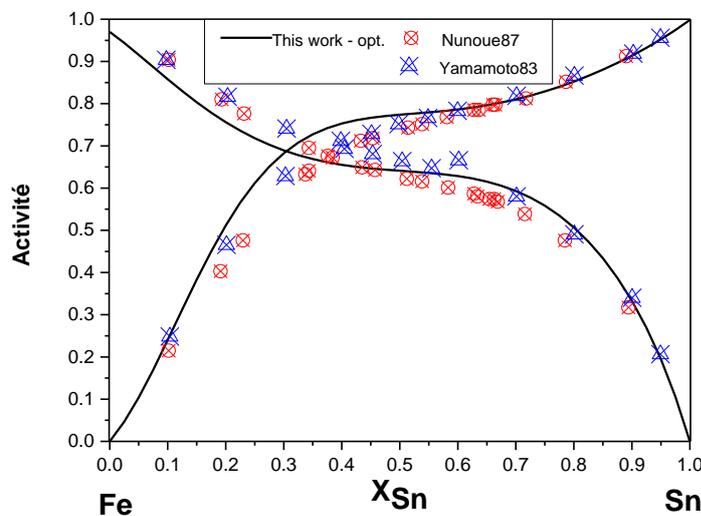


Figure 30: Calcul des activités de Fe et Sn à 1600 °C comparé aux mesures de Yamamoto83 [136] et Nunoue87 [139].

Le paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7: Paramètres optimisés du système Fe-Sn.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{\text{Fe,Sn}} = 18400 + 2,11 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Fe,Sn}} = -4963$ ${}^2L_{\text{Fe,Sn}} = -6418$ ${}^3L_{\text{Fe,Sn}} = -3475$
fcc	${}^0L_{\text{Fe,Sn}} = 23510$
bcc	${}^0L_{\text{Fe,Sn}} = 31136 + 6,0 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Fe,Sn}} = -24443$
Fe_5Sn_3	$G_{\text{Fe:Sn}} = -52791 + 12,62 \cdot T + 5 \cdot \text{GHSEFE} + 3 \cdot \text{GHSESN}$
Fe_3Sn_2	$G_{\text{Fe:Sn}} = -62105 + 34,51 \cdot T + 3 \cdot \text{GHSEFE} + 2 \cdot \text{GHSESN}$
FeSn	$G_{\text{Fe:Sn}} = -35563 + 23,31 \cdot T + \text{GHSEFE} + \text{GHSESN}$
FeSn_2	$G_{\text{Fe:Sn}} = -47510 + 33,45 \cdot T + \text{GHSEFE} + 2 \cdot \text{GHSESN}$

2.7 SYSTEME FE-ZR

Plusieurs modélisations Calphad du système Fe-Zr sont disponibles dans la littérature [147–151]. Cependant, certaines d'entre elles [147–150] ont été effectuées sans calculs DFT et les enthalpies de formation optimisées présentent des écarts importants par rapport aux calculs DFT. En outre, plusieurs publications récentes consacrées à la détermination expérimentale de systèmes ternaires comprenant le système binaire Fe-Zr [152,153] ont été réalisées en considérant le composé $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ comme stable, sans tenir compte du travail de Stein *et al.* [154]. De plus, certains articles récents consacrés à des calculs DFT sur le système binaire Fe-Zr [155,156] présentent des conclusions erronées quant à la stabilité des phases C16 et $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$. Enfin, le dernier article consacré à la modélisation Calphad du système Fe-Zr s'est proposé de discuter la stabilité du composé $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ [151]. Malheureusement, leurs auteurs n'ont pas pu confirmer ou infirmer l'existence de cette phase. Ils n'ont pas réussi non plus à distinguer à haute température les phases hexagonales C14 et C36.

Ainsi, le système Fe-Zr a été réévalué. En complément des données de la littérature, nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases C14, C15, C16, C36 et E1a. Des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.7.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le système Fe-Zr reporté en figure 31 a été tracé par Stein *et al.* [154]. Ce système présente quatre phases intermétalliques (C15 ordonnée à la stœchiométrie Fe_2Zr , C16 ordonnée à la stœchiométrie Zr_2Fe , C36 proche de la stœchiométrie Fe_2Zr et E1a ordonnée à la stœchiométrie FeZr_3) dont deux sont stables à 0 K (C15 et E1a). Notons également la présence de trois réactions eutectiques, trois réactions eutectoïdes, deux réactions péritectiques et une réaction péritectoïde.

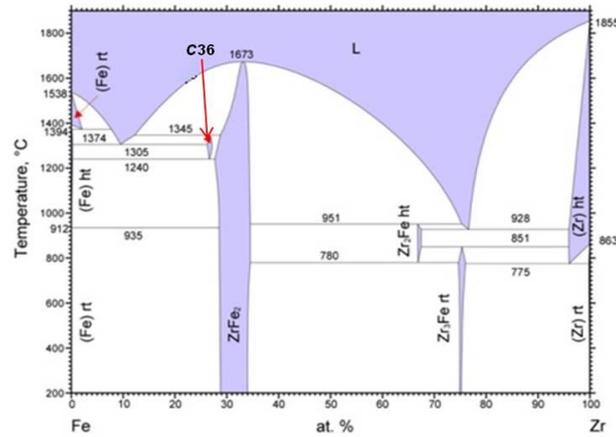


Figure 31 : Diagramme Fe-Zr [154].

Ce système a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [98,147,157–167].

Svechnikov *et al.* [162] ont mesuré le liquidus du côté riche en Fe et jusqu'à 50 at.% de Zr. De plus, ces auteurs ont déterminé la température et les compositions de la réaction eutectique du côté riche en Fe ainsi que l'existence du composé Fe₂₃Zr₆. Leurs mesures ont été confirmées par celles de Servant *et al.* [147]. Servant *et al.* [147] ont également mesuré la température de fusion de la phase C15. La limite de solubilité de la solution solide bcc du côté riche en Fe a été déterminée par Abrahamson *et al.* [98]. La partie riche en Zr du diagramme a principalement été étudiée par Malakhova *et al.* [160], Aubertin *et al.* [161], Borrelly *et al.* [163] et Tanner *et al.* [158]. Malakhova *et al.* [160] ont rapporté pour la première fois l'existence de la phase C16 comme étant une phase stable jusqu'à 0 K. Aubertin *et al.* [161] ont confirmé cette étude. Tanner *et al.* [158] ont déterminé la limite de solubilité de la solution solide terminale bcc du côté riche en Zr ainsi que la température de la réaction eutectoïde. La limite de solubilité de la solution solide terminale hcp du côté riche en Zr a été déterminée par Borrelly *et al.* [163]. Le diagramme de phases a été revu dans tout le domaine de composition par Alekseeva *et al.* [164].

Plus tard, Bhanumurthy *et al.* [165,166] et Kumar *et al.* [167] ont montré que la phase C16 n'est stable qu'à haute température. Enfin, plus récemment, une revue détaillée de ce système ainsi que de nombreuses mesures ont été réalisées par Stein *et al.* [154]. En effet, Stein *et al.* ont mesuré les températures et compositions des invariants de réactions, les solubilités des solutions solides terminales, les domaines d'homogénéité des phases intermétalliques ainsi que le liquidus. Ces auteurs ont également prouvé que le composé Fe₂₃Zr₆ est stabilisé par l'oxygène et n'est pas stable dans le système binaire. En outre, Stein *et al.* [10] ont démontré que la phase C36 est stable à haute température.

Données thermodynamiques

Les enthalpies de mélanges de la phase liquide ont été mesurées par Sudavtsova *et al.* [117], Sidorov *et al.* [168], Wang *et al.* [169] et Rösner-Kuhn *et al.* [170]. Rösner-Kuhn *et al.* [170] ont également mesuré l'enthalpie de formation de la phase C15 tout comme Gachon *et al.* [171]. Lück *et al.* [172] et Servant *et al.* [147] ont mesuré respectivement la chaleur spécifique et l'enthalpie de fusion de la phase C15.

Plus récemment, des calculs DFT de la ligne de stabilité du système Fe-Zr ont été effectués par Barberis *et al.* [173], Ohodnicki *et al.* [174] Lumley *et al.* [175] et Ali *et al.* [156]. Citons également les travaux de Tao *et al.* [176] qui ont calculé l'enthalpie de formation de la phase C15 ordonnée à la stœchiométrie Fe₂Zr.

Modélisation thermodynamique

Pelton [177] a été le premier à modéliser le système Fe-Zr en utilisant les données diagrammatiques et la mesure de l'enthalpie de formation de la phase C15 de Gachon *et al.* [171]. Servant *et al.* [147] ont ensuite réévalué ce système en prenant en compte leurs propres mesures des températures et compositions des invariants de réactions ainsi que l'enthalpie de fusion de la phase C15. Plus récemment, Jiang *et al.* [148], Guo *et al.* [150] et Rigaud *et al.* [149] ont optimisé à nouveau ce système en considérant la nouvelle détermination expérimentale de Stein *et al.* [154]. Enfin, Yang *et al.* [151] ont réévalué ce système en prenant en compte les calculs DFT disponibles dans la littérature [173,174].

2.7.2 Calculs DFT

La figure 32 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases C14, C15, C16, C36 et E1a en fonction de la fraction molaire de zirconium.

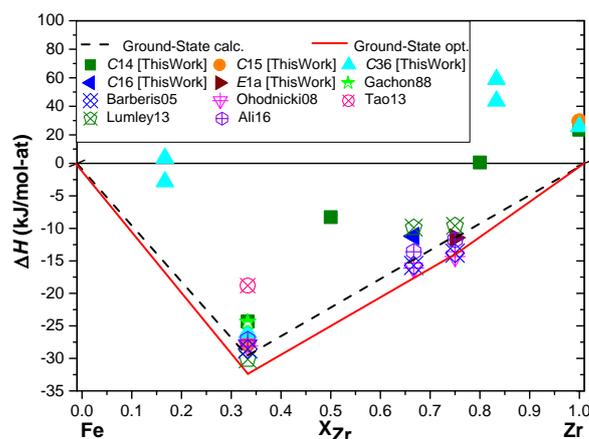


Figure 32 : Enthalpies de formation calculées des phases du système Fe-Zr comparées aux données de Gachon88 [171], Barberis05 [173], Ohodnicki08 [174], Tao13 [176], Lumley13 [175] et Ali16 [156].

Notons que la ligne de stabilité calculée est en accord avec le diagramme expérimental, prédisant les phases C15 et E1a stables à 0 K. De plus, nos calculs montrent que la phase C16 est très proche de la stabilité.

Les calculs de l'enthalpie de mélange des solutions solides fcc, bcc et hcp sont reportés en figure 33 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la thèse et par Guo *et al.* [150].

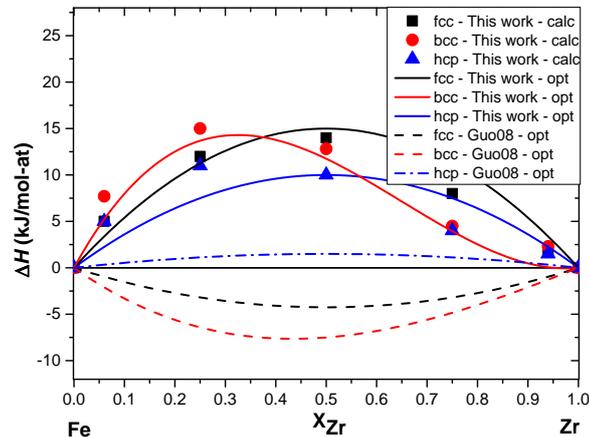


Figure 33 : Enthalpies de mélange des solutions solides binaires du système Fe-Zr comparées aux données de Guo08 [150].

Remarquons que nos calculs prédisent des solutions solides binaires à caractère répulsif avec une asymétrie du côté riche en Fe. Les optimisations de Guo *et al.* [150] sont en assez fortes contradictions avec nos calculs. En effet, Guo *et al.* ont considéré des solutions solides fcc et bcc dont l'interaction est attractive et une solution solide hcp dont l'interaction est très légèrement répulsive.

2.7.3 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

Les mesures de Stein *et al.* [154] des températures et compositions des invariants de réactions, des solubilités des solutions solides terminales, des domaines d'homogénéité des phases intermétalliques ainsi que du liquidus ont été considérées dans cette étude. En outre, du fait des investigations de Stein *et al.* [154] confirmées par les calculs de Barberis *et al.* [173], Ohodnicki *et al.* [174], Lumley *et al.* [175] et Ali *et al.* [156], la phase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ n'a pas été incluse dans la modélisation thermodynamique de ce système au profit de la phase C36. Les mesures du liquidus de Svechnikov *et al.* [162] ont été prises en compte ainsi que les mesures des limites de solubilité d'Abrahamson *et al.* [98], Malakhova *et al.* [160], Tanner *et al.* [158] et Borrelly *et al.* [163].

Nous avons considéré l'enthalpie de formation de la phase C15 mesurée par Rösner-Kuhn *et al.* [170] et Gachon *et al.* [171] ainsi que la ligne de stabilité calculée par Barberis *et al.* [173], Ohodnicki *et al.* [174], Lumley *et al.* [175], Ali *et al.* [156] et obtenu dans le cadre de ce travail. Les enthalpies de mélange de la phase liquide mesurées par Sudavtsova *et al.* [117], Sidorov *et al.* [168], Wang *et al.* [169] et Rösner-Kuhn *et al.* [170] ont été prises en compte.

Évaluation Calphad

Les valeurs initiales des enthalpies de formation des *end-members* des phases C15, C16, C36 et E1a ainsi que les enthalpies de mélange des solutions solides ont été fixées aux valeurs calculées par DFT.

Les enthalpies de formation des *end-members* stables des phases intermétalliques ont ensuite été optimisées selon les données de la littérature [156,170,171,173,174]. En revanche, les enthalpies de formation des *end-members* métastables ont été fixées aux valeurs calculées par DFT et n'ont pas été optimisées. En outre, aucun terme entropique n'a été utilisé pour les *end-members* métastables.

Les valeurs des enthalpies de mélange des solutions solides binaires ont été optimisées selon nos calculs et les données de la littérature [154,163]. Pour les solutions solides fcc et hcp, un paramètre d'interaction binaire régulier sans dépendance en température a été utilisé. En revanche, pour la solution solide binaire bcc, des paramètres d'interaction réguliers et sous-réguliers ont été utilisés avec une dépendance en température pour le paramètre régulier.

Le domaine d'homogénéité des phases C15 et C36 ont été décrit en utilisant un paramètre d'interaction binaire régulier sans dépendance en température. Pour la phase C16, deux paramètres d'interaction réguliers ont été considérés. La phase liquide a été décrite en utilisant des paramètres d'interaction réguliers et sous-réguliers sans dépendance en température. Ces paramètres ont été optimisés compte tenu des données de la littérature [156, 190-192].

La figure 34 montre un bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales disponibles dans la littérature.

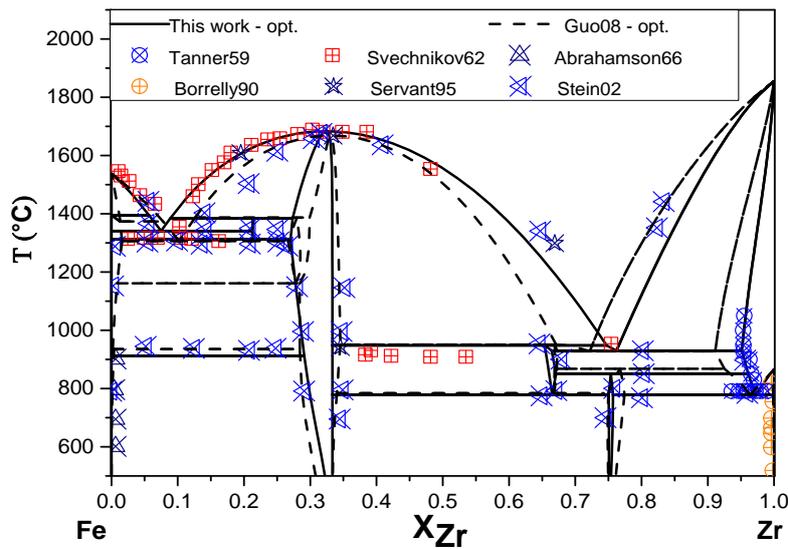


Figure 34 : Diagramme Fe-Zr calculé comparé aux données de Guo08 [150], Malakhova *et al.* [160], Tanner59 [158], Svechnikov62 [162], Abrahamson66 [98], Borrelly90 [163], Servant95 [147] et Stein02 [154].

Discussion

Notre description thermodynamique du système Fe-Zr a été réalisée en utilisant autant de paramètres que celle de Guo *et al.* [150].

Remarquons que notre description présente un bien meilleur accord avec les données expérimentales concernant en particulier le liquidus et la solution solide bcc riche en Zr que celle de Guo *et al.* [150]. Reconnaissons néanmoins que la description de Guo *et al.* [150] rend un peu mieux compte du domaine d'homogénéité de la phase C15 du côté riche en Zr.

La ligne de stabilité optimisée est en bon accord avec les mesures [170,171] et les calculs DFT [156,173,174] disponibles dans la littérature ainsi qu'avec nos propres calculs DFT comme reporté en figure 32. De plus, les enthalpies de mélange des solutions solides binaires que nous avons optimisées présentent un bon accord avec nos calculs SQS contrairement aux optimisations de Guo *et al.* [150], comme reporté en figure 33. Enfin, notons l'accord raisonnable existant entre l'enthalpie de mélange optimisée de la phase liquide et les mesures disponibles dans la littérature [117,169,170], comme reporté en figure 35.

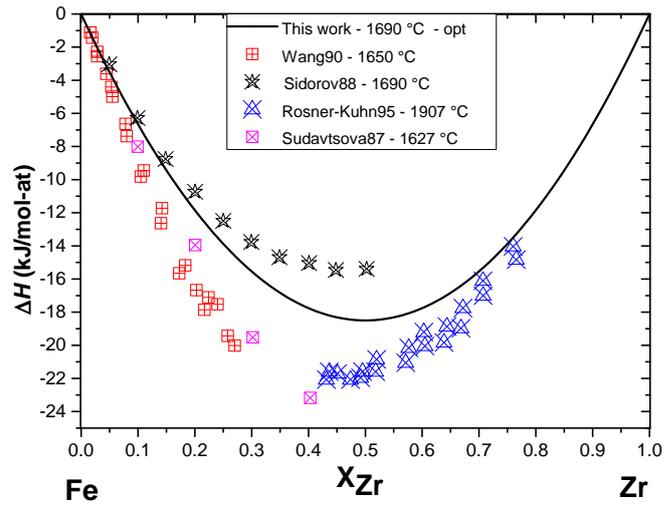


Figure 35: Calcul de l'enthalpie de mélange de la phase liquide à 1762 °C comparée aux mesures de Sudavtsova87. [117], Wang90 [169] et Rösner-Kuhn95 [170].

Le paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 8.

Tableau 8: Paramètres optimisés du système Fe-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{\text{Fe,Zr}} = -70236$ ${}^1L_{\text{Fe,Zr}} = -3000$
fcc	${}^0L_{\text{Fe,Zr}} = 60000$
bcc	${}^0L_{\text{Fe,Zr}} = 40000-14,02^*T$ ${}^1L_{\text{Fe,Zr}} = 50000$
hcp	${}^0L_{\text{Fe,Zr}} = 25045$
C15 (Fe, Zr) ₁ (Fe, Zr) ₂	$G_{\text{Fe:Fe}} = +35876 +3^*GHSERFE$ $G_{\text{Fe:Zr}} = +227815+2^*GHSERZR+GHSERFE$ $G_{\text{Zr:Fe}} = -105100+13,4^*T+GHSERZR+2^*GHSERFE$ $G_{\text{Zr:Zr}} = +88549+3^*GHSERZR$ ${}^0L_{\text{Fe,Zr:Fe}} = {}^0L_{\text{Zr:Fe,Zr}} = -22000$
C36 (Fe, Zr) ₄ (Fe, Zr) ₄ (Fe, Zr) ₁₆	$G_{\text{Fe:Fe:Fe}} = 290739+24^*GHSERFE$ $G_{\text{Zr:Fe:Fe}} = -279300+20^*GHSERFE+4^*GHSERZR$ $G_{\text{Fe:Zr:Fe}} = -253849+20^*GHSERFE+4^*GHSERZR$ $G_{\text{Zr:Zr:Fe}} = -630972+63,2^*T +16^*GHSERFE+8^*GHSERZR$ $G_{\text{Fe:Fe:Zr}} = 1791026+8^*GHSERFE+16^*GHSERZR$ $G_{\text{Zr:Fe:Zr}} = 1419297+4^*GHSERFE+20^*GHSERZR$ $G_{\text{Fe:Zr:Zr}} = 1375455+4^*GHSERFE+20^*GHSERZR$ $G_{\text{Zr:Zr:Zr}} = 618997+24^*GHSERZR$ ${}^0L_{\text{Zr:Fe,Zr:Fe}} = -350000$
C16 (Fe, Zr) ₁ (Fe, Zr) ₂	$G_{\text{Fe:Fe}} = +106333+3^*GHSERFE$ $G_{\text{Zr:Fe}} = +31049+GHSERZR+2^*GHSERFE$ $G_{\text{Fe:Zr}} = -52050+7,92^*T+GHSERFE+2^*GHSERZR$ $G_{\text{Zr:Zr}} = 94770+3^*GHSERZR$ ${}^0L_{\text{Fe:Fe,Zr}} = -218320$ ${}^0L_{\text{Fe,Zr:Zr}} = -99416$
E1a (Fe, Zr) ₁ (Fe, Zr) ₂	$G_{\text{Fe:Fe}} = +160799+4^*GHSERFE$ $G_{\text{Zr:Fe}} = 198436+GHSERZR+3^*GHSERFE$ $G_{\text{Fe:Zr}} = -56350+7,37^*T+GHSERFE+3^*GHSERZR$ $G_{\text{Zr:Zr}} = +60769+4^*GHSERZR$

2.8 SYSTEME NB-SN

Comme pour le cas du système Cr-Nb, une publication relativement récente présentant la modélisation thermodynamique du système Nb-Sn est disponible dans la littérature [178]. Néanmoins, comme nous le verrons dans le cas du système ternaire Cr-Nb-Sn (chapitre III, partie 2.4), la combinaison de ces descriptions avec celles des systèmes Cr-Nb et Cr-Sn disponibles dans la littérature ne permet pas de reproduire les équilibres de phases et les invariants réactionnels du système ternaire Cr-Nb-Sn que nous avons mesurés. En outre, les solubilités très réduites des phases intermétalliques binaires dans le diagramme ternaire font que l'origine du désaccord doit se trouver dans la description des systèmes binaires.

Ainsi, le système binaire Nb-Sn a été réévalué. En complément des données de la littérature, nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases de Laves C14, C15 et C36 ainsi que des phases A15, Nb₆Sn₅ et NbSn₂. Des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.8.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le système Nb-Sn reporté en figure 36 comporte trois phases intermétalliques (A15, Nb₆Sn₅ et NbSn₂), quatre réactions péritectiques et une réaction eutectoïde.

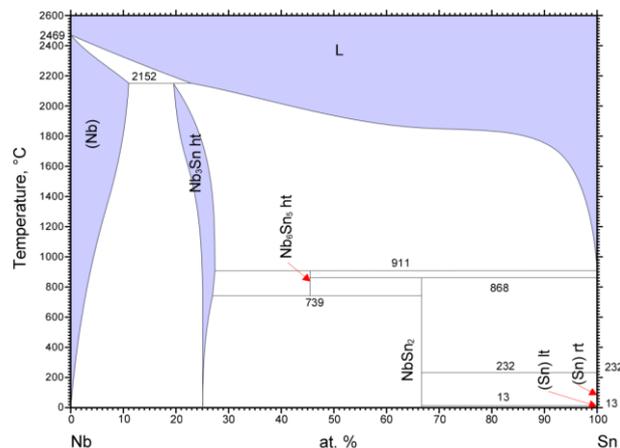


Figure 36 : Diagramme Nb-Sn [178].

Les températures et composition des réactions invariantes ont été mesurées par Ellis *et al.* [179], Vucht *et al.* [180], Matstakova *et al.* [181], Charlesworth *et al.* [182], Cvietchnikov *et al.* [183] et Schiffman *et al.* [184]. Notons que la stabilité de la phase A15 a beaucoup été discutée. En effet, certains auteurs [185,186] ont

suggéré que cette phase n'est stable qu'à haute température. En revanche, de nombreuses études ont conclu à une phase A15 stable jusqu'à température ambiante [180–183]. En outre, Fowler *et al.* [187] a synthétisé cette phase à 280 °C. De nos jours, il est donc bien admis que cette phase est stable jusqu'à température ambiante.

La solution solide terminale bcc ainsi que le domaine d'homogénéité de la phase A15 ont été étudiés principalement par Schiffman *et al.* [184] et Massalski *et al.* [186]. Ces mesures ont été complétées par celles de Vieland [188] et dont les résultats présentent de bons accords avec ceux de Schiffman *et al.* [184]. Le liquidus a été mesuré par Ellis *et al.* [179], Vieland [188] et Vucht *et al.* [180]. Notons que Schiffman *et al.* [184] ont mesuré le liquidus dans la gamme de composition 10-98 at.% Sn.

Données thermodynamiques

De nombreux auteurs ont étudié la stabilité des phases intermétalliques A15 et NbSn₂. Schiffman *et al.* [184] ont déterminé l'enthalpie de formation de la phase A15 par pression de vapeur. Leurs résultats sont en bon accord avec les mesures de calorimétrie de Meschel *et al.* [110] et Toffolon *et al.* [178]. L'enthalpie de formation de la phase NbSn₂ a été mesurée par force électromotrice par Malets [189]. Plus récemment, Papadimitriou *et al.* [190] a calculé par DFT les enthalpies de formation des phases intermétalliques de ce système.

Modélisation thermodynamique

Toffolon *et al.* [178] ont été les premiers à optimiser le système Nb-Sn en utilisant principalement les données expérimentales existantes. Plus tard, Toffolon *et al.* [178] ont modélisé à nouveau le système, en prenant en compte l'étude de Fowler [187] suggérant que la phase A15 est stable jusqu'à 0 K.

Il n'est pas nécessaire, pour ce système, de procéder à des mesures expérimentales complémentaires de celles disponibles dans la littérature.

2.8.2 Calculs DFT

La figure 37 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases C14, C15, C36 et A15 ainsi que des composés Nb₆Sn₅ et NbSn₂ en fonction de la fraction molaire d'étain, comparées aux données de la littérature.

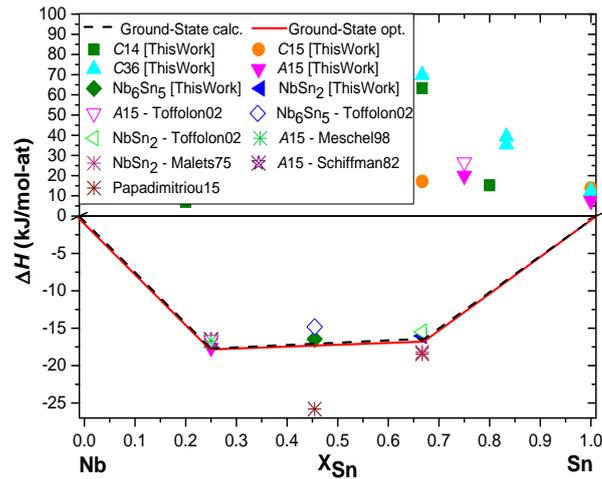


Figure 37: Enthalpies de formation calculées des phases du système Nb-Sn comparées aux données de Toffolon02 [178], Meschel98 [110], Malets75 [189] Schiffman82 [184] et Papadimitriou15 [190].

Remarquons que la ligne de stabilité calculée est en accord avec le diagramme expérimental prédisant deux phases stables à 0 K, les phases A15 et NbSn₂. De plus, nos calculs montrent que la phase Nb₆Sn₅ est très proche de la stabilité. En outre, nos calculs sont en très bon accord avec les mesures disponibles dans la littérature.

Les calculs de l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc sont reportés dans la figure 38 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la thèse et à des modélisations antérieures. Les calculs des enthalpies de mélange des solutions solides fcc et hcp ne sont pas représentés.

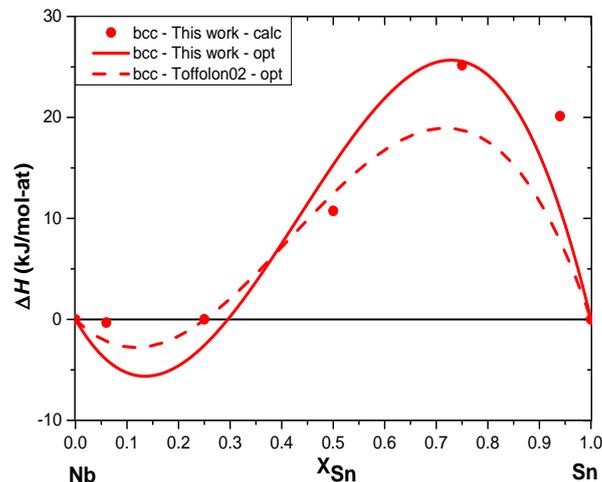


Figure 38: Enthalpies de mélange de la solution solide bcc du système Nb-Sn comparées aux données de Toffolon02 [178].

Nos calculs montrent une solution solide bcc dont l'interaction est alternativement attractive du côté riche en Nb et répulsive avec une plus grande amplitude du côté riche en Sn. Remarquons de plus que l'enthalpie de mélange optimisée par

Toffolon *et al.* [178] présente un très bon accord avec nos calculs, avec notamment une alternance attractive du côté riche en Nb et répulsive du côté riche en Sn. Ceci est tout à fait remarquable étant donné que Toffolon *et al.* [178] ont optimisé cette enthalpie de mélange uniquement grâce aux données diagrammatiques.

2.8.3 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

Dans ce travail, toutes les données expérimentales de la littérature ont été considérées.

Concernant les paramètres thermodynamiques, nous avons rejeté les calculs DFT de Papadimitriou *et al.* [190] concernant le composé Nb_6Sn_5 . En effet, leurs calculs prédisent que les trois phases $A15$, Nb_6Sn_5 et NbSn_2 sont stables, en désaccord avec le diagramme expérimental. En outre, l'enthalpie de formation calculée du composé Nb_6Sn_5 est beaucoup plus négative que celles obtenues expérimentalement ou par nos propres calculs. Nous avons donc pris en compte nos propres calculs DFT des enthalpies de formation des phases de ce système ainsi que ceux concernant les enthalpies de mélange des solutions solides binaires.

Évaluation Calphad

Les valeurs initiales de tous les paramètres (à l'exception des paramètres d'interaction de la solution solide bcc) ont été fixées à celles obtenues par Toffolon *et al.* [178].

L'enthalpie et l'entropie de formation du *end-member* stable de la phase $A15$ a ensuite été optimisée compte tenu des données de Meschel *et al.* [110], de Malets [189], de Toffolon *et al.* [178] et de nos propres calculs DFT en leur accordant une pondération plus importante. Les enthalpies de formation des *end-members* métastables des phases de Laves ont été fixées aux valeurs calculées par DFT. En revanche, notons qu'il n'est pas possible d'avoir une bonne description du domaine d'homogénéité de la phase $A15$ sans utiliser de termes entropiques pour certains *end-members* métastables de la phase $A15$.

Les valeurs initiales des paramètres d'interaction réguliers et sous-réguliers de la solution solide bcc ont été fixées aux valeurs calculées par DFT. Au cours de la procédure d'optimisation, une dépendance en température des deux paramètres a été introduite. Ces différents paramètres ont été optimisés afin de correspondre à nos calculs ainsi qu'aux valeurs expérimentales de Schiffman *et al.* [184].

Le domaine d'homogénéité de la phase $A15$ a été décrit en utilisant un paramètre d'interaction binaire régulier avec une dépendance en température. Ce paramètre a été optimisé selon les données de Schiffman *et al.* [184].

La phase liquide a été décrite en utilisant des paramètres d'interaction binaire réguliers et sous-réguliers avec une dépendance en température et ont été optimisés selon les données expérimentales de Schiffman *et al.* [184], Vieland [188] et Massalski *et al.* [186]. La figure 39 montre un bon accord entre les données expérimentales de la littérature et le modèle obtenu par notre jeu de paramètres.

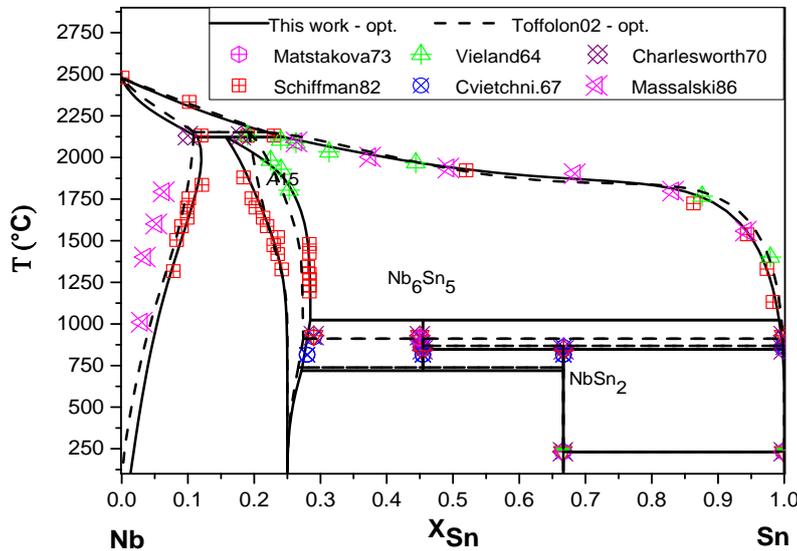


Figure 39 : Diagramme Nb-Sn calculé comparé aux données de Matstakova73 [181], Vieland64 [188], Charlesworth70 [182], Schiffman82 [184], Cvietchnikov67 [183] et Massalski86 [186].

Discussion

Notre description thermodynamique du système Nb-Sn a été réalisée en utilisant le même nombre de paramètres que celle de Toffolon *et al.* [178]. Remarquons que notre description présente un meilleur accord avec les données expérimentales concernant en particulier le domaine d'homogénéité de la phase A15. En outre, les enthalpies de formation optimisées des phases A15, Nb_6Sn_5 et $NbSn_2$, illustrées en figure 37, sont en très bon accord avec les valeurs mesurées [110,178,189] ainsi qu'avec nos propres calculs DFT. Notons également que l'enthalpie de mélange de la solution solide bcc que nous avons optimisée présente un bon accord avec nos calculs DFT comme reporté en figure 38. Enfin, comme nous le verrons au chapitre IV, partie 2.4, notre modélisation du système Nb-Sn permet de reproduire les équilibres de phases et les invariants réactionnels du système ternaire Cr-Nb-Sn que nous avons mesurés, sans utiliser de paramètres ternaires.

Le paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 9.

Tableau 9: Paramètres optimisés du système Nb-Sn.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{\text{Nb,Sn}} = + 19381$ ${}^1L_{\text{Nb,Sn}} = + 13333 - 13,05T$
bcc	${}^0L_{\text{Nb,Sn}} = + 60093 - 15,72T$ ${}^1L_{\text{Nb,Sn}} = - 130164 + 46,72T$
A15 (Nb,Sn) ₁ (Nb,Sn) ₃	$G_{\text{Nb:Nb}} = + 40513 - 10,94T + 4\text{GHSERNB}$ $G_{\text{Sn:Nb}} = - 67413 + 12,70T + 3\text{GHSERNB} + \text{GHSESN}$ $G_{\text{Nb:Sn}} = + 79925 + 50,07T + 3\text{GHSESN} + \text{GHSESN}$ $G_{\text{Sn:Sn}} = + 30031 + 19,45T + 4\text{GHSESN}$ ${}^0L_{\text{Nb,Sn:Nb}} = + 77437 - 40,57T$
Nb ₆ Sn ₅	$G_{\text{Nb:Sn:Sn}} = -584500 + 24,93T + 24\text{GHSESN} + 20\text{GHSESN}$
NbSn ₂	$G_{\text{Nb:Sn}} = - 45537 + 11,07T + \text{GHSESN} + 2\text{GHSESN}$

2.9 SYSTEME Nb-Zr

Dans le cas du système Nb-Zr, une modélisation très aboutie et pourtant relativement ancienne est disponible dans la littérature. Leurs auteurs ont rejeté certaines mesures de la température de réaction monotectoïde qui nous apparaissent aujourd'hui comme fiables en raison d'une plus faible contamination de leurs échantillons par l'oxygène que dans les autres mesures. En outre, notons que la température de cet invariant revêt, pour les industriels, une grande importance.

Ainsi, le système binaire Nb-Zr a été réévalué. En complément des données de la littérature, nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases de Laves C14, C15 et C36. Des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.9.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le diagramme Nb-Zr représenté en figure 40 a été tracé par Abriata *et al.* [191]. Ce diagramme fait apparaître une lacune de miscibilité en structure bcc ainsi que la réaction monotectoïde $\beta\text{-Zr} \rightarrow \alpha\text{-Zr} + \beta\text{-Nb}$. De plus, le liquidus et le solidus présentent un minimum commun où la phase bcc entre en fusion congruente.

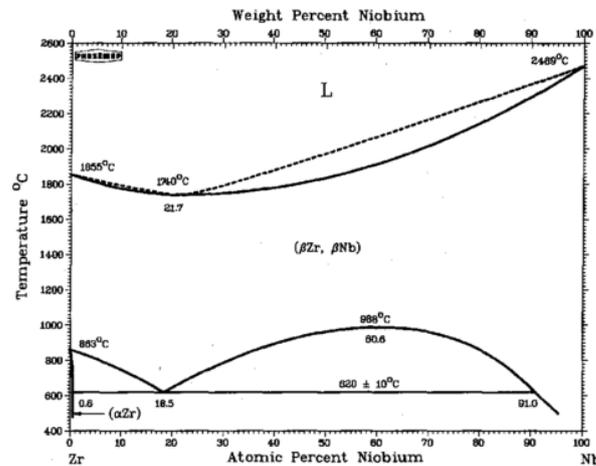


Figure 40 : Diagramme Nb-Zr [191].

La lacune de miscibilité en structure bcc a été mesurée par Flewitt [192] et Van Effenterre [193]. Flewitt [192] a contrôlé que le taux d'impuretés n'excédait pas 170 ppm pour l'oxygène, 80 ppm pour l'hydrogène, et 90 ppm pour le carbone. De plus, les temps de recuit utilisés sont tous d'une durée supérieure à 6500h.

Flewitt [192] a également mesuré la température de réaction monotectoïde à 620 ± 10 °C. Cette valeur est en bon accord avec celles de Rogers *et al.* [194], Knapton [195], Lundin *et al.* [196] et Van Effenterre [193]. En revanche, les valeurs de Dwight [197] et Richter *et al.* [198] sont plus faibles (585 °C et 590 °C respectivement) probablement dû à la plus faible contamination par l'oxygène des échantillons.

Le solidus et le liquidus ont été mesurés par Rogers *et al.* [194] et Lundin *et al.* [196]. Ces mesures sont en bon accord l'une avec l'autre.

La solubilité de Nb dans α -Zr a été mesurée par Van Effenterre [193].

Données thermodynamiques

A notre connaissance, aucune mesure de paramètres thermodynamiques n'a été réalisée pour ce système. Notons seulement que les enthalpies de mélange des solutions solides bcc et hcp ont été calculées par différentes techniques par Miedema *et al.* [199] et Colinet *et al.* [200].

Modélisation thermodynamique

Ce système a également fait l'objet d'une évaluation thermodynamique réalisée par Guillermet [201]. Cette description est, à notre connaissance, la seule ayant été publiée sur ce système.

2.9.2 Calculs DFT

La figure 41 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases de Laves en fonction de la fraction molaire de zirconium.

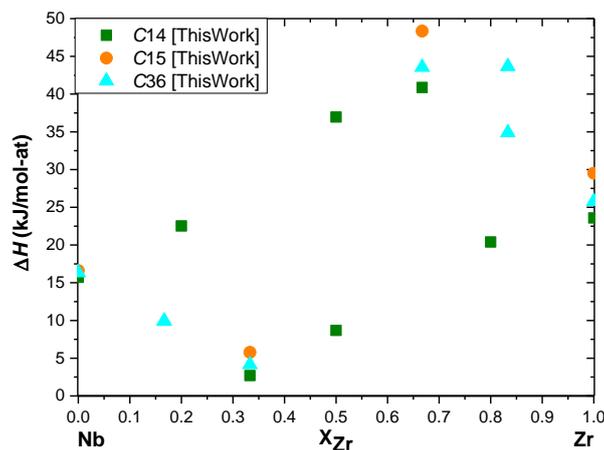


Figure 41 : Enthalpies de formation calculées des phases de Laves dans le système Nb-Zr.

Notons que la ligne de stabilité calculée est en accord avec le diagramme expérimental, ne prédisant aucune phase stable à 0 K. En revanche, notons que le composé $ZrNb_2$ en structure C14 est relativement proche de la stabilité.

Les calculs de l'enthalpie de mélange des solutions solides bcc et hcp sont reportés en figure 42 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la thèse, calculées par Colinet *et al.* [200] et optimisées par Guillermet [201]. Par souci de concision, les calculs des enthalpies de mélange de la solution solide fcc ne seront pas représentés.

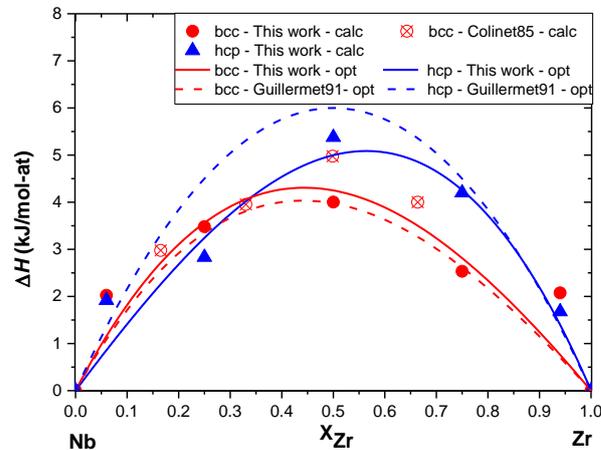


Figure 42 : Enthalpies de mélange des solutions solides bcc et hcp du système Nb-Zr comparées aux données de Colinet85 [200] et Guillermet91 [201].

Concernant la solution solide bcc, remarquons que l'enthalpie de mélange optimisée présente un très bon accord avec nos calculs en décrivant une solution solide répulsive avec une asymétrie du côté riche en Nb. L'optimisation de Guillermet [201] est également en très bon accord avec nos calculs.

Concernant la solution solide hcp, nous avons décrit une solution solide répulsive avec une asymétrie du côté riche en Zr en bon accord avec nos calculs. Remarquons que Guillermet [201] a considéré une solution solide également répulsive mais symétrique. Son optimisation demeure en bon accord avec nos calculs.

2.9.3 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

Dans ce travail, toutes les données de la littérature que nous avons citées en présentation du système ont été considérées. En effet, ces données présentent de bons accords entre elles et aucune incompatibilité entre les différentes études n'a été mise en évidence. En outre, nous avons pris en compte nos propres calculs DFT des enthalpies de formation des phases de Laves et des phases intermétalliques du système ainsi que ceux concernant les enthalpies de mélange des solutions solides binaires. Notons simplement qu'un poids plus important a été attribué aux mesures de Dwight [197] et Richter *et al.* [198] de la température de réaction monotectoïde.

Évaluation Calphad

Les valeurs initiales de tous les paramètres ont été fixées à celles obtenues par Guillermet [201].

Nous avons ensuite optimisé les paramètres d'interaction des solutions solides fcc et bcc selon nos calculs DFT et les données de la littérature. Pour ce faire, des paramètres d'interaction binaires réguliers et sous-réguliers sans dépendance en température ont été utilisés pour la solution solide fcc et des paramètres binaires réguliers et sous-réguliers avec une dépendance en température du paramètre régulier ont été utilisés pour la solution solide bcc.

Les paramètres d'interaction de la phase liquide ont été optimisés selon les données de la littérature. Nous avons utilisé des paramètres d'interaction binaires réguliers et sous-réguliers sans dépendance en température.

Les enthalpies de formation des *end-members* métastables des phases de Laves ont été fixées aux valeurs calculées par DFT et n'ont pas été optimisées. En outre, aucun terme entropique n'a été utilisé pour les *end-members* métastables.

La figure 43 montre un bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales à l'exception des mesures du liquidus de Goldschmidt *et al.* [95] qui n'ont pas été considérées.

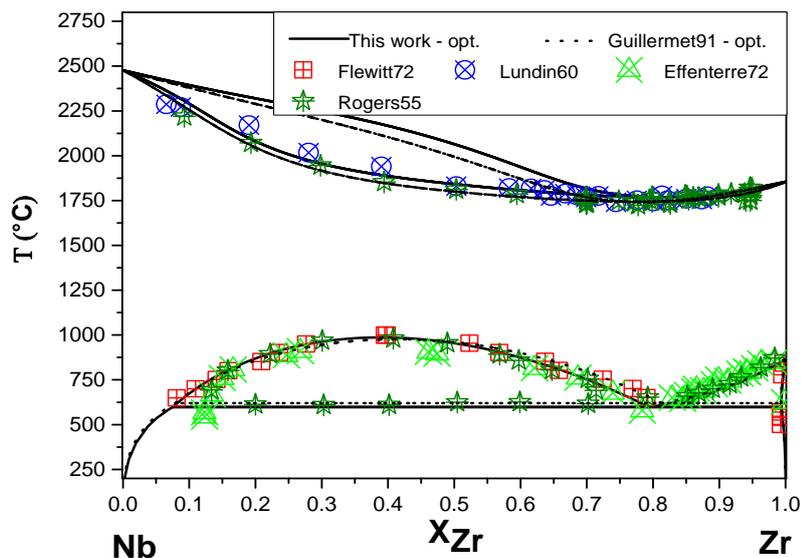


Figure 43 : Diagramme Nb-Zr calculé comparé aux données de Flewitt72 [192], Lundin60 [196], et Effenterre72 [193] et Rogers55 [194].

Discussion

Notre description thermodynamique du système Nb-Zr a été effectuée en utilisant un paramètre de plus que Guillermet [201].

Notre description présente un accord avec les données expérimentales comparable à celle de Guillermet [201]. Notons cependant que notre description permet de mieux prendre en compte la température de la réaction monotectoïde

de ce système (modélisée à 597 °C) et a eu pour conséquence d'améliorer l'accord entre notre description et les mesures de la lacune de miscibilité en structure bcc. En outre, l'enthalpie de mélange que nous avons optimisée pour la solution solide hcp présente un meilleur accord avec les données calculées que celle de Guillermet [201] comme reporté en figure 42.

Le paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 10.

Tableau 10: Paramètres optimisés du système Nb-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{\text{Nb,Zr}} = 13192$ ${}^1L_{\text{Nb,Zr}} = 10055$
bcc	${}^0L_{\text{Nb,Zr}} = +14390+4,26 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Nb,Zr}} = 3417$
hcp	${}^0L_{\text{Nb,Zr}} = 24411$

2.10 SYSTEME SN-ZR

Le système Sn-Zr a été étudié expérimentalement et modélisé par de nombreux chercheurs [202–209]. Néanmoins, toutes ces modélisations ont été réalisées en prenant en compte les mesures de Meschel *et al.* [110] des enthalpies de formation du composé Zr_5Sn_3 dont la valeur est en très forte contradiction avec nos calculs DFT et ceux disponibles dans la littérature.

Ainsi, le système Sn-Zr a été réévalué sur la base des calculs DFT de la littérature et de nos propres calculs, ce qui a eu pour conséquence un changement important de la ligne de stabilité de ce système. En complément des données de la littérature et des calculs relatifs à la ligne de stabilité, des calculs DFT sur des mailles SQS ont été effectués afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp.

2.10.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le diagramme Sn-Zr représenté en figure 44 a été déterminé expérimentalement par Kwon *et al.* [202] suite à des travaux expérimentaux menés par Mc Pherson *et al.* [203], Speich *et al.* [204], Gran *et al.* [205], Carpenter *et al.* [206], Arias *et al.* [207] et Toffolon *et al.* [208].

Ce diagramme comporte trois phases intermétalliques: la phase C54 à la stœchiométrie $ZrSn_2$, la phase A15 à la stœchiométrie Zr_4Sn ainsi que la phase η entre les compositions Zr_5Sn_3 et Zr_5Sn_4 .

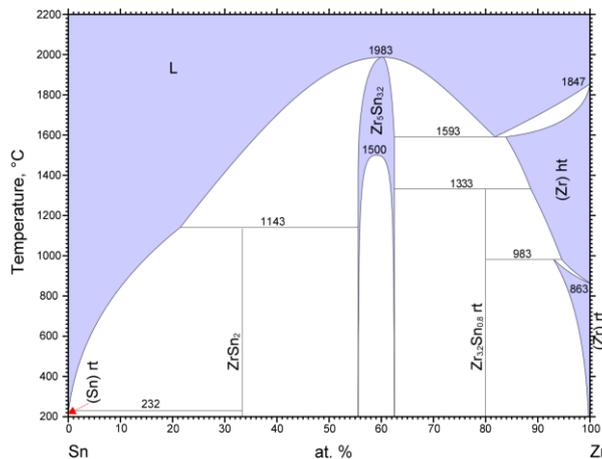


Figure 44 : Diagramme Sn-Zr [60].

Mc Pherson *et al.* [203] ont étudié ce système entre 600 °C et 1500 °C. Ils ont établi l'existence de la phase A15, formée par la réaction péritectique $\beta Zr + Zr_5Sn_3 \rightarrow Zr_4Sn$, à 1325 °C ainsi que du composé Zr_5Sn_3 . Arias *et al.* [207] ont déterminé que la phase A15 n'est pas rigoureusement stœchiométrique mais

présente un domaine d'homogénéité restreint. La phase C54 résulte quant à elle de la réaction péritectique $\text{Liq} + \text{Zr}_5\text{Sn}_4 \rightarrow \text{C54}$, à 1143 °C [203]. Ces auteurs ont également étudié les limites de solubilité des solutions solides terminales du côté riche en Zr. Ces mesures concernant les solutions solides terminales ont été complétées par celles de Speich *et al.* [204], Carpenter *et al.* [206], Arias *et al.* [207] et plus récemment par celles de Toffolon *et al.* [208]. Concernant la phase η , Kwon *et al.* [202] ont mis en évidence deux structures types, et deux compositions différentes des composés Zr_5Sn_3 et Zr_5Sn_4 . La phase η a pour structure type Mn_5Si_3 à la composition Zr_5Sn_3 , tandis qu'à la composition Zr_5Sn_4 , la phase η a pour structure type Ti_5Si_4 . Ces deux structures sont extrêmement proches. En effet, elles possèdent le même groupe d'espace ($P6_3/mmc$), et ne diffèrent entre elles que par l'occupation du site $2b$: non occupé par Sn dans le premier cas, et totalement occupé par Sn dans le second cas. A haute température, un domaine d'homogénéité a été mis en évidence entre ces composés [202], correspondant à l'occupation partielle du site $2b$ ($0 < y_{\text{Sn}} < 1$). En revanche, à basse température, une lacune de miscibilité est observée au sein de la phase intermétallique [202,209]. Notons de plus que la température de fusion congruente de la phase η a été établie à 1983 °C par Kwon *et al.* [202]. Concernant la phase A15, nous pouvons remarquer qu'elle se forme à 80 at.% de Zr, alors que la composition stœchiométrique est à 75 at.% de Zr. Ce décalage du côté riche en Zr s'explique par un désordre de substitution sur le site $2a$, occupé à 80 % par Sn et à 20 % par Zr [209]. Plus récemment, Pérez *et al.* [209] ont procédé à de nouvelles mesures sur les invariants de réactions de ce système et ont également mesuré la lacune de miscibilité de la phase η et mis en évidence son asymétrie.

Données thermodynamiques

Les enthalpies de formation des composés intermétalliques de ce système ont toutes été calculées par DFT par Baykov *et al.* [210]. De plus, l'enthalpie de formation du composé Zr_5Sn_3 a été mesurée par calorimétrie par Meschel *et al.* [110] à 1473 K, et présente un fort désaccord avec les calculs de Baykov *et al.* [210]. Pérez *et al.* [209] ont modifié les calculs DFT de Baykov *et al.* [210] par homothétie afin de les faire correspondre à la valeur expérimentale mesurée par Meschel *et al.* [110]. Plus récemment Lumley *et al.* [211] et Liu *et al.* [212] ont procédé à de nouveaux calculs des enthalpies de formation des composés intermétalliques de ce système. Leurs calculs se sont révélés être en très bon accord avec ceux de Baykov *et al.* [210] avant leurs corrections.

Modélisation thermodynamique

Le système Sn-Zr a fait l'objet de plusieurs évaluations thermodynamiques [209,213,214]. La plus récente est celle de Pérez *et al.* [209] qui ont utilisé les calculs DFT de Baykov *et al.* [210] et leurs nouvelles mesures des températures et compositions des invariants réactionnels ainsi que de la lacune de miscibilité en phase η .

2.10.2 Calculs DFT

La figure 45 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases C14, C15, C36, C54, A15 et η en fonction de la fraction molaire de zirconium, comparée aux données de la littérature.

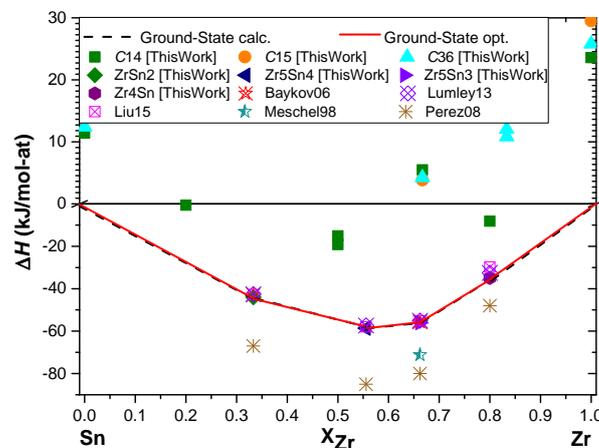


Figure 45 : Enthalpies de formation calculées des phases du système Cr-Zr comparées aux données de Baykov06 [210], Lumley13 [211], Liu15 [212], Meschel98 [110] et Pérez08 [209].

Remarquons que la ligne de stabilité calculée est en accord avec le diagramme expérimental prédisant les phases C54, A15 et η stables à 0 K. Nos calculs DFT présentent de très bons accords avec ceux de Baykov *et al.* [210], Lumley *et al.* [211] et Liu *et al.* [212] mais sont en fort désaccord avec la mesure de Meschel *et al.* [110].

Les calculs de l'enthalpie de mélange des solutions solides bcc et hcp sont reportés dans la figure 46 et comparés aux valeurs optimisées obtenues dans le cadre de la thèse et aux optimisations de Pérez *et al.* [209]. Par souci de concision, les calculs des enthalpies de mélange de la solution solide fcc ne seront pas représentés.

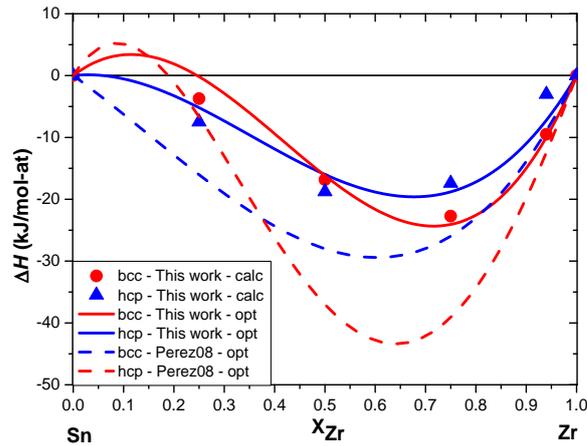


Figure 46 : Enthalpies de mélange des solutions solides bcc et hcp du système Sn-Zr comparées aux données de Pérez08 [209].

Nos calculs montrent que l'interaction de solution solide bcc est attractive avec une asymétrie du côté riche en Zr. Remarquons de plus que l'enthalpie de mélange optimisée par Pérez *et al.* [209] présente un bon accord qualitatif avec nos calculs, avec une solution solide dont l'interaction est globalement attractive et présentant une asymétrie du côté riche en Zr. Ceci est tout à fait remarquable étant donné que Pérez *et al.* [209] ont optimisé cette enthalpie de mélange uniquement grâce aux données diagrammatiques et aux enthalpies de formation des phases C54, A15 et η . Notons qu'il en est de même pour la solution solide hcp. En effet, nos calculs montrent une solution solide dont l'interaction est attractive avec une légère asymétrie du côté riche en Zr, en accord qualitatif avec l'enthalpie de mélange optimisée par Pérez *et al.* [209].

2.10.3 Modélisation thermodynamique

Sélection des données

Dans ce travail, toutes les données de la littérature que nous avons citées en présentation du système ont été considérées à l'exception de la mesure par calorimétrie de Meschel *et al.* [110] ainsi que les mesures d'enthalpies de mélange de la phase liquide. En effet, la mesure de Meschel *et al.* [110] a été rejetée du fait des très forts désaccords qui existent entre cette mesure et tous les calculs disponibles dans la littérature ainsi qu'avec nos propres calculs. En outre, aucune image de microscopie ou de microsonde n'a été réalisée après la réaction. Il est donc possible que la réaction ne soit pas complète et/ou qu'il y ait eu réaction avec le creuset. Pour la même raison les mesures d'enthalpie de mélange de la phase liquide ont été rejetées du fait des différences significatives entre celles mesurées par Valishev [215] à 1600 °C et celles mesurées par Sudavtsova [216] à 1616 °C.

Évaluation Calphad

En premier lieu, les enthalpies de formation des phases $C54$, $A15$ et η ainsi que les paramètres d'interactions des solutions solides bcc et hcp ont été fixées aux valeurs calculées par DFT.

Nous avons ensuite optimisé les paramètres d'interaction de la phase liquide. Pour ce faire, des paramètres d'interaction binaires réguliers et sous-réguliers ont été utilisés avec une dépendance en température du paramètre régulier.

Les enthalpies et entropies de formation des phases $C54$, η ainsi que du *end-member* stable de la phase $A15$ ont ensuite été optimisés compte tenu des données de la littérature et en accordant une pondération plus importante à nos propres calculs. En revanche, les enthalpies de formation des *end-members* métastables de la phase $A15$ et des phases de Laves $C14$, $C15$ et $C36$ ont été fixées aux valeurs calculées par DFT et n'ont pas été optimisées. En outre, aucun terme entropique n'a été utilisé pour les *end-members* métastables.

Le domaine d'homogénéité et la lacune de miscibilité de la phase η ont été optimisés selon les données expérimentales de Pérez *et al.* [209] et Mc Pherson *et al.* [203]. Des paramètres d'interaction réguliers et sous-réguliers avec une dépendance en température pour ces deux paramètres ont ainsi été utilisés.

La solution solide bcc a été décrite en utilisant des paramètres d'interaction réguliers et sous-réguliers avec une dépendance en température pour chaque paramètre. La solution solide hcp a nécessité en plus l'utilisation d'un paramètre d'interaction sous-sous-régulier sans dépendance en température.

La figure 47 montre un très bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales.

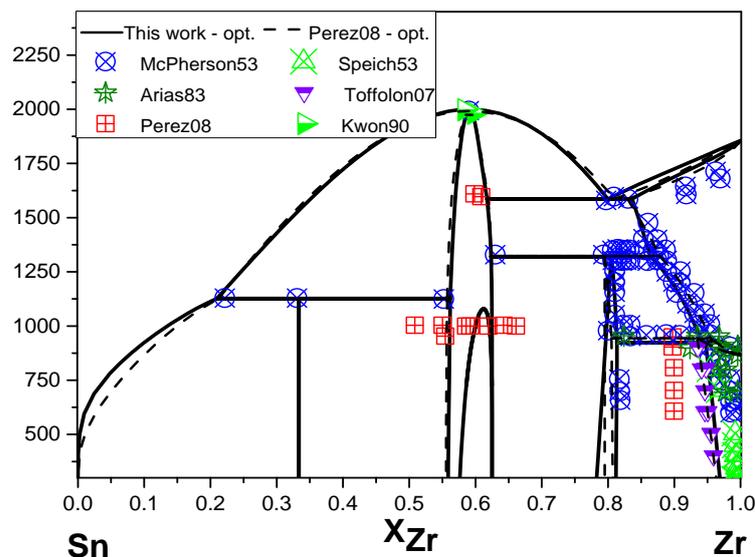


Figure 47 : Diagramme Sn-Zr calculé comparé aux travaux expérimentaux menés par Mc Pherson53 [203], Speich53 [204], Arias83 [207], Toffolon07 [208], Pérez08 [209] et Kwon90 [202] et à l'optimisation de Pérez08 [209].

Discussion

Notre description thermodynamique du système Sn-Zr a été effectuée en utilisant autant de paramètres que celle de Pérez *et al.* [209]. En outre, le diagramme reporté en figure 46 présente un accord légèrement meilleur avec les données expérimentales que celui modélisé par Pérez *et al.* [209] en particulier le domaine d'homogénéité de la phase A15. De plus, contrairement à la description de Pérez *et al.* [209], la ligne de stabilité optimisée présente un excellent accord avec les calculs de la littérature ainsi que nos propres calculs comme reporté en figure 45. De même, les enthalpies de mélange que nous avons optimisées présentent un bien meilleur accord avec nos calculs DFT que celle de Pérez *et al.* [209] comme reporté en figure 46.

Les paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 11.

Tableau 11: Paramètres optimisés du système Sn-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{\text{Sn,Zr}} = -102754 - 18,37 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Sn,Zr}} = 21641$
bcc	${}^0L_{\text{Sn,Zr}} = -62600 - 36,55 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Sn,Zr}} = 120000 - 47 \cdot T$
hcp	${}^0L_{\text{Sn,Zr}} = -75965 - 8,70 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Sn,Zr}} = 90127 - 44,5 \cdot T$ ${}^2L_{\text{Sn,Zr}} = -56618$
A15 (Nb,Sn,Zr) ₁ (Nb,Sn,Zr) ₃	$G_{\text{Sn:Sn}} = 30031 + 19,45 \cdot T + 4 \cdot \text{GHSERSN}$ $G_{\text{Sn,Zr}} = -179972 + 26,53 \cdot T + \text{GHSERSN} + 3 \cdot \text{GHSEZR}$ $G_{\text{Zr:Sn}} = 201296 + 3 \cdot \text{GHSERSN} + \text{GHSEZR}$ $G_{\text{Zr,Zr}} = 50012 + 4 \cdot \text{GHSEZR}$ ${}^0L_{\text{Sn,Zr:Zr}} = -79990$ ${}^1L_{\text{Sn,Zr:Zr}} = -139990$
η (Zr) ₅ (Sn) ₃ (Sn,Va) ₁	$G_{\text{Zr:Sn:Sn}} = -527796 + 1,0 \cdot T + 4 \cdot \text{GHSERSN} + 5 \cdot \text{GHSEZR}$ $G_{\text{Zr:Sn:Va}} = -448112 + 3 \cdot \text{GHSERSN} + 5 \cdot \text{GHSEZR}$ ${}^0L_{\text{Zr:Sn:Sn,Va}} = 9490 - 25 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Zr:Sn:Sn,Va}} = -72999 + 30 \cdot T$
ZrSn ₂	$G_{\text{Zr:Sn}} = -131946 + 2,68 \cdot T + 2 \cdot \text{GHSERSN} + \text{GHSEZR}$

3. CONCLUSION

Les dix sous-systèmes binaires du système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr ont été réévalués.

Comme indiqué en introduction, certains systèmes ont été très fortement modifiés. En effet, à la lumière de nos calculs DFT et de données récentes disponibles dans la littérature [210–212], il est apparu que les niveaux énergétiques décrits dans les modélisations des systèmes Fe-Sn [128] et Sn-Zr [209] nécessitaient de profondes modifications.

Les autres systèmes binaires ont été modélisés de manière à ce que les modèles en sous-réseaux des phases de Laves, σ et μ correspondent à ceux que nous avons choisis ou afin d'améliorer de manière marginale la description de certains équilibres de phases ou invariants réactionnels.

Notons de plus que les systèmes Cr-Nb, Nb-Sn et Cr-Sn ont été réévalués car la combinaison des descriptions de ces trois systèmes binaires disponibles dans la littérature n'a pas permis de reproduire les invariants de réactions et les équilibres de phases que nous avons mesuré dans le système ternaire Cr-Nb-Sn.

Ce chapitre permet également de discuter, de manière plus générale, de l'importance fondamentale des calculs DFT. Dans le cas des dix systèmes binaires décrits dans ce chapitre, nous avons traité séparément le cas des enthalpies de formations et des enthalpies de mélange. Cependant, des interdépendances entre ces deux grandeurs existent. Prenons, à titre d'exemple, le cas du système Fe-Zr. L'utilisation de valeurs arbitraires pour la description des enthalpies de formation des *end-members* métastables de la phase C15 se traduit par une certaine description du domaine d'homogénéité du composé stable C15- Fe₂Zr qui est corrigé grâce à l'utilisation de termes d'excès pour la phase C15. Cependant, étant donné que la phase C15 est en équilibre avec la solution solide bcc et la phase liquide dans ce système, les enthalpies de mélange de ces phases sont affectées par les termes d'excès de la phase C15. L'utilisation de valeurs arbitraires pour les enthalpies de formation des *end-members* métastables peut donc être la source d'importantes erreurs qui se propagent de proche en proche et peuvent affecter de nombreux paramètres correspondant à différentes phases. Nous justifions ainsi l'intérêt de l'utilisation massive et systématique des calculs DFT dans la construction de bases de données thermodynamique.

Références

- [1] J. Andersson, B. Sundman, Thermodynamic Properties of the Cr-Fe System, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 11 (1987) 83–92.
- [2] B. Lee, Revision of Thermodynamic Descriptions of the Fe-Cr and Fe-Ni Liquid-Phases, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 17 (1993) 251–268.
- [3] M.H.F. Sluiter, Ab initio lattice stabilities of some elemental complex structures, *Calphad.* 30 (2006) 357–366.
- [4] P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, J. Odqvist, J.-O. Nilsson, B. Johansson, Electronic structure and effective chemical and magnetic exchange interactions in bcc Fe-Cr alloys, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 054202.
- [5] E. Kablman, A.V. Ruban, P. Blaha, O. Peil, K. Schwarz, Ab Initio Study of Lattice Site Occupancies in Binary Sigma Phases Using a Single-Site Mean Field Model, *Appl. Sci.-Basel.* 2 (2012) 654–668.
- [6] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander, Q. Chen, An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments, *Calphad.* 35 (2011) 355–366.
- [7] S.-L. Chen, J.-Y. Zhang, X.-G. Lu, K.-C. Chou, Y.A. Chang, Application of Graham scan algorithm in binary phase diagram calculation, *J. Phase Equilibria Diffus.* 27 (2006) 121–125.
- [8] J.W. Putman, R.D. Potter, M.J. Grant, The ternary system chromium–molybdenum–iron, *Trans. Am. Soc. Met.* 43 (1951) 824.
- [9] F. Adcock, Alloys of iron research part X—the chromium–iron constitutional diagram, *J. Iron Steel Inst.* 124 (1931) 99–149.
- [10] F. Müller, O. Kubaschewski, The thermodynamic properties and the equilibrium diagram of the system chromium-iron, *High Temp. - High Press.* 1 (1969) 543–551.
- [11] S. Hertzman, B. Sundman, A thermodynamic analysis of the fe-cr system, *Calphad.* 6 (1982) 67–80.
- [12] D.M. Kundrat, M. Chochol, J.F. Elliott, Phase relationships in the Fe-Cr-C system at solidification temperatures, *Metall. Trans. B.* 15 (1984) 663–676.

- [13] A. Hellawell, W. Hume-Rothery, The Constitution of Alloys of Iron and Manganese with Transition Elements of the First Long Period, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 249 (1957) 417–459.
- [14] E. Schurmann, J. Brauckmann, Investigations of the melting equilibria in the iron corner of the ternary system iron-chromium-nickel, *Arch Eisenhüttenwes.* 48 (1977).
- [15] E.C. Bain, The nature of the alloys of iron and chromium, *Trans Am Soc Steel Treat.* 9 (1926).
- [16] V.P. Oberhoffer, H. Esser, Zur Kenntnis des Zustandsdiagramms Eisen-Chrom. *tahl Eisen, Stahl Eisen.* 47 (1927).
- [17] T. Nishizawa, Thermodynamic study of Fe-C-Mn, Fe-C-Cr and Fe-C-Mo systems, *Rep. Swed. Board Tech. Dev.* (1966).
- [18] A.S. Normanton, R.H. Moore, B.B. Argent, A calorimetric and mass-spectrometric study of solid iron-chromium alloys, *Met Sci.* 10 (1976).
- [19] A.J. Cook, F.W. Jones, The brittle constituent of iron chromium system (σ phase), *Iron Steel Inst.* 217 (1943).
- [20] S. Dubiel, G. Inden, On the Miscibility Gap in the Fe-Cr System - a Mossbauer Study on Long-Term Annealed Alloys, *Z. Met.* 78 (1987) 544–549.
- [21] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige, Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe-20 at.%Cr alloy, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 96–102.
- [22] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, On the alpha-alpha prime miscibility gap of Fe-Cr alloys, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1193–1196.
- [23] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, Y. Du, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties in the Fe-Cr System, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35 (2010) 125–152.
- [24] D. Josell, D. Basak, J.L. McClure, U.R. Kattner, M.E. Williams, W.J. Boettinger, M. Rappaz, Moving the Pulsed Heating Technique Beyond Monolithic Specimens: Experiments with Coated Wires, *J. Mater. Res.* 16 (2001).
- [25] S. Burke, B. Rainford, Determination of Anti-Ferromagnetic Phase Boundary in Cr-Fe Alloys, *J. Phys. F-Met. Phys.* 8 (1978) L239–L243.

- [26] S. Burke, B. Rainford, The Evolution of Magnetic Order in Cr-Fe Alloys .1. Anti-Ferromagnetic Alloys Close to the Critical Concentration, *J. Phys. F-Met. Phys.* 13 (1983) 441–450.
- [27] S. Burke, B. Rainford, The Evolution of Magnetic Order in Cr-Fe Alloys .3. Ferromagnetism Close, *J. Phys. F-Met. Phys.* 13 (1983) 471–482.
- [28] C. Shull, M. Wilkinson, Neutron Diffraction Studies of the Magnetic Structure of Alloys of Transition Elements, *Phys. Rev.* 97 (1955) 304–310.
- [29] G. Bacon, A Neutron-Diffraction Study of Very Pure Chromium, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 823-.
- [30] Y. Ishikawa, R. Tournier, J. Filippi, Magnetic Properties of Cr Rich Fe-Cr Alloys at Low Temperatures, *J. Phys. Chem. Solids.* 26 (1965) 1727-.
- [31] E. Fawcett, Spin-Density-Wave Antiferromagnetism in Chromium, *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988) 209–283.
- [32] I. Backhurst, The Adiabatic Vacuum Calorimeter from 600 to 1600 °C, *J. Iron Steel Inst.* 189 (1958) 124.
- [33] G.I. Batalin, V.P. Kurach, V.S. Sudavtsova, Enthalpies of mixing of Fe-Cr and of Fe-Ti, *Russ J Phys Chem.* 58 (1984).
- [34] M. Hoch, The phase stability of body-centered cubic nickel, and face-centered cubic chromium, *Calphad.* 17 (1993) 157–160.
- [35] A. Zaitsev, M. Zemchenko, B. Mogutnov, Thermodynamic Properties and Phase-Equilibria at High-Temperatures in Fe-Cr and Fe-Mn Systems, *High Temp. Sci.* 28 (1989) 313–330.
- [36] P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius, Ab initio formation energies of Fe-Cr alloys, *J. Nucl. Mater.* 321 (2003) 84–90.
- [37] M. Levesque, E. Martínez, C.-C. Fu, M. Nastar, F. Soisson, Simple concentration-dependent pair interaction model for large-scale simulations of Fe-Cr alloys, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 184205.
- [38] A. Jacob, C. Schmetterer, A. Khvan, A. Kondratiev, D. Ivanov, B. Hallstedt, Liquidus projection and thermodynamic modeling of the Cr-Fe-Nb ternary system, *Calphad.* 54 (2016) 1–15.
- [39] J.-M. Joubert, Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 528–583.

- [40] H.-J. Lu, W.-B. Wang, N. Zou, J.-Y. Shen, X.-G. Lu, Y.-L. He, Thermodynamic modeling of Cr–Nb and Zr–Cr with extension to the ternary Zr–Nb–Cr system, *Calphad*. 50 (2015) 134–143.
- [41] Y. Peng, P. Zhou, M. Bu, W. Zhang, Y. Du, A thermodynamic evaluation of the C–Cr–Nb system, *Calphad*. 53 (2016) 10–19.
- [42] C. Schmetterer, A. Khvan, A. Jacob, B. Hallstedt, T. Markus, A New Theoretical Study of the Cr–Nb System, *J. Phase Equilibria Diffus.* 35 (2014) 434–444.
- [43] V.M. Pan, Polymorphic Transformation in NbCr₂, *Phys Met Met.* 12 (1961) 139–141.
- [44] J. Aufrecht, A. Leineweber, A. Senyshyn, E.J. Mittemeijer, The absence of a stable hexagonal Laves phase modification (NbCr₂) in the Nb–Cr system, *Scr. Mater.* 62 (2010) 227–230.
- [45] F. Stein, C. He, I. Wossack, The liquidus surface of the Cr–Al–Nb system and re-investigation of the Cr–Nb and Al–Cr phase diagrams, *J. Alloys Compd.* 598 (2014) 253–265.
- [46] D.J. Thoma, J.H. Perepezko, An experimental evaluation of the phase relationships and solubilities in the Nb–Cr system, *Mater. Sci. Eng. A.* 156 (1992) 97–108.
- [47] M.I. Zakharova, D.A. Proskoshin, An investigation of the Niobium–Molybdenum–Chromium System, *Izv Akad Nauk SSSR Otd Tekh Nauk Met. Topl.* 4 (1961) 59–67.
- [48] V.P. Elyutin, V.F. Funke, The equilibrium diagram of the chromium–niobium system, *Izv Akad Nauk USSR Otd Tekh Nauk.* (1956) 68–76.
- [49] H.J. Goldschmidt, J.A. Brand, The constitution of the chromium–niobium–molybdenum system, *J. Common Met.* 3 (1961) 44–61.
- [50] J.F. Martin, F. Müller, O. Kubaschewski, Thermodynamic properties of TaCr₂ and NbCr₂, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 1065–1072.
- [51] A. Ormeci, F. Chu, J.M. Wills, T.E. Mitchell, R.C. Albers, D.J. Thoma, S.P. Chen, Total-energy study of electronic structure and mechanical behavior of C15 Laves phase compounds: NbCr₂ and HfV₂, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 12753–12762.

- [52] A. Kellou, T. Grosdidier, C. Coddet, H. Aourag, Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of Cr₂(Zr,Nb) Laves alloys, *Acta Mater.* 53 (2005) 1459–1466.
- [53] Q. Yao, J. Sun, Y. Zhang, B. Jiang, First-principles studies of ternary site occupancy in the C15 NbCr₂ Laves phase, *Acta Mater.* 54 (2006) 3585–3591.
- [54] J. Pavlů, J. Vřešťál, M. Šob, Re-modeling of Laves phases in the Cr–Nb and Cr–Ta systems using first-principles results, *Calphad.* 33 (2009) 179–186.
- [55] E.A. Syutkin, A. Jacob, C. Schmetterer, A.V. Khvan, B. Hallstedt, A.T. Dinsdale, Experimental determination of the thermodynamic properties of the Laves phases in the Cr–Fe–Nb system, *Thermochim. Acta.* 624 (2016) 47–54.
- [56] J.G. Costa Neto, S.G. Fries, H.L. Lukas, S. Gama, G. Effenberg, Thermodynamic optimisation of the Nb–Cr system, *Calphad.* 17 (1993) 219–228.
- [57] G. Petzow, A. Junker, Über den Aufbau des Systems Uran-Niob-Chrom, *J -Common Met.* (1963) 462–476.
- [58] V.N. Svechnikov, G.F. Kobzenko, *Dopov Akad Nauk Ukr RSR A.* (1964) 492–498.
- [59] P. Franke, D. Neuschütz, Cr–Nb (Chromium–Niobium), *Springer Mater. – Landolt-Börnstein Database.* IV/19B2 (2004) 1–3.
- [60] V.N. Eremenko, G.. Zudilova, L. Gaevskaya, The constitution diagram of the chromium–niobium system, *Met. Term Obrab Met.* (1958) 11–16.
- [61] E. Rudy, *Compendium of Phase Diagram Data*, Tech. Rep. AFML-TR-65-2. 21 (1969) 127–130.
- [62] J.A. Misencik, Master's Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1959.
- [63] M. Venkatraman, J.P. Neumann, The Cr–Nb (Chromium-Niobium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 7 (1986) 462–466.
- [64] K. Li, S. Li, S. Zhao, H. Zhong, Y. Xue, H. Fu, Phase stability of the laves phase Cr₂Nb in a two-phase Cr–Cr₂Nb alloy, *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* 26 (2013) 687–692.

- [65] R.J. Pérez, B. Sundman, Thermodynamic assessment of the Cr-Sn binary system, *Calphad*. 25 (2001) 59–66.
- [66] D.A. Stevenson, Liquid-Solid phase distribution studies in the systems iron-lead, cobalt-lead, chromium-tin and nickel-silver, *Trans AIME*. 221 (1961) 271.
- [67] J.B.J. Darby, D.B. Jugle, Solubility of Several First- Long-Period Transition Elements in Liquid Tin, *Trans AIME*. 245 (1969) 2515.
- [68] B. Predel, H. Sandig, Investigation of Thermodynamics of Binary Systems with Extremely Strong Tendency to Demixing, *Z. Met.* 60 (1969) 208–214.
- [69] K. Fukamichi, H. Saito, Anomalous Thermal Expansion of Cr-Rich Cr–Sn Alloys, *J Phys Soc Jpn.* 33 (1972) 1485.
- [70] D.E. Okpalugo, J.G. Booth, M.M.R. Costa, K.R.. Ziebeck, Magnetic phase diagrams for the dilute Cr-Sn and Cr-Sb systems, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 3039.
- [71] S.M. Dubiel, On the solubility of tin in chromium, *Philos. Mag. B.* 66 (1992) 559.
- [72] V. Sudavtsova, G.I. Batalin, *Rasplavy*. (1990) 88.
- [73] Y.O. Esin, M.O. Petrushevskii, V.M. Baev, P.V. Gel'd, *Zhur Fiz Khim.* 53 (1970) 780.
- [74] I.I. Bulyk, Y.B. Basaraba, A.M. Trostyanchyn, V.M. Davydov, Disproportionation in Hydrogen and Recombination of the Laves Phases of Zirconium with Chromium, *Mater. Sci.* 41 (2005) 395–405.
- [75] J. Pavlu, J. Vrest'al, M. Sob, Stability of Laves phases in the Cr-Zr system, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 33 (2009) 382–387.
- [76] K. Zeng, M. Hamalainen, L. Kaj, Thermodynamic Modeling of the Laves Phases in the Cr-Zr System, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 17 (1993) 101–107.
- [77] R. Domagala, D. Mcpherson, M. Hansen, System Zirconium-Chromium, *Trans AIME*. 197 (1953) 279–283.
- [78] E. Gebhardt, J. Rexer, G. Petzow, Zirconium-Tantalum-Chromium-System, *Z. Met.* 58 (1967) 534-.

- [79] Y. Shen, O. Paasche, On Transformation of $ZrCr_2$, *Trans. Metall. Soc. Aime.* 242 (1968) 2241-.
- [80] P.B. Budberg, S.P. Alisova, R.S. Musaev, *Izv Akad Nauk SSSR Met.* 3 (1968) 222.
- [81] W. Rumball, F. Elder, Phase Equilibria in Zirconium-Rich Zirconium-Chromium-Oxygen Alloys, *J. -Common Met.* 19 (1969) 345-.
- [82] V.N. Svechnikov, A.T. Spektor, *Izv SSSR.* 4 (1971) 201.
- [83] V. Petkov, S. Prima, L.A. Tret'yachenko, Y. Kocherzhinskii, Laves Phases in the System Zirconium-Chromium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnologii.* 46 (1973) 80.
- [84] V.V. Nemoshkalenko, A.P. Nesenyuk, V.P. Krivitskii, V.. Petkov, L.I. Nikolaev, A.V. Polenur, B.P. Memko, A.P. Shpak, M.A. Mindlina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnologii.* 52 (1974) 54.
- [85] D. Arias, J.P. Abriata, The Cr-Zr System, in: *Bull. Alloy Phase Diagr., Metals Park, Ohio : American Society for Metals*, 1986: pp. 237–243.
- [86] J. Sun, B. Jiang, Ab initio calculation of the phase stability, mechanical properties and electronic structure of $ZrCr_2$ Laves phase compounds, *Philos. Mag.* 84 (2004) 3133–3144.
- [87] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podloucky, P. Rogl, Ab initio study of ground-state properties of the Laves phase compounds $TiCr_2$, $ZrCr_2$ and $HfCr_2$, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 174101.
- [88] L. Kaufman, H. Nesor, *Treatise on Solid State Chemistry*, Plenum Press, 1975.
- [89] T. Chart, F. Putland, Thermodynamically Calculated Phase-Diagram for the Co-Cr-Zr System, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 3 (1979) 9–18.
- [90] S. Liu, B. Hallstedt, D. Music, Y. Du, Ab initio calculations and thermodynamic modeling for the Fe–Mn–Nb system, *Calphad.* 38 (2012) 43–58.
- [91] A.V. Khvan, B. Hallstedt, Thermodynamic assessment of Fe-Mn-Nb-N and Nb-C-N systems, *Calphad.* 40 (2013) 10–15.
- [92] N.M. Voronov, *Izv Akad Nauk SSSR Khim.* 1 (1937) 1369–1379.

- [93] H. Eggers, W. Peter, Mitt Kaiser–Wilhelm Inst Eisenforsch. 20 (1938) 199–203.
- [94] R. Genders, R. Harrison, J Iron Steel Inst. 140 (1939) 29–37.
- [95] H.J. Goldschmidt, J. Iron Steel Inst. 194 (1960) 169–180.
- [96] W.S. Gibson, J.R. Lee, W. Hume-Rothery, J Iron Steel Inst. 198 (1961) 64–66.
- [97] A. Ferrier, E. Wachtel, E. Ubelacker, Etude Du Diagramme Fer-Niobium Entre 0 Et 12 at Per Cent De Niobium Dans Lintervalle 1200-1535 Degrees C, Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci. 258 (1964) 5424.
- [98] E.P. Abrahamson, S.L. Lopata, Trans.Metall.Soc.AIME. 236 (1966) 76–87.
- [99] R. Raman, Proc Indian Acad Sci A. 65 (1967) 256–264.
- [100] P. Kripyakevich, Gladyshevi, Skolozdr.rv, W_6Fe_7 -Type Compounds in Nb-Fe Ta-Fe and Ta-Co Systems, Sov. Phys. Crystallogr. Ussr. 12 (1968) 525.
- [101] W. Fischer, K. Lorenz, H. Fabritius, D. Schlegel, Examination of a Gamma Transformation in Very Pure Binary Alloys of Iron with Molybdenum, Vanadium, Tungsten, Niobium, Tantalum, Zirconium and Cobalt, Arch. Eisenhüttenwesen. 41 (1970) 489.
- [102] M. Drys, J. Sosnowski, L. Folcik, J Corn Met. 68 (1979) 175–181.
- [103] J. Bejarano, S. Gama, C. Ribeiro, G. Effenberg, C. Santos, On the Existence of the Fe_2Nb_3 Phase in the Fe-Nb System, Z. Met. 82 (1991) 615–620.
- [104] J. Bejarano, S. Gama, C. Ribeiro, G. Effenberg, The Iron Niobium Phase-Diagram, Z. Met. 84 (1993) 160–164.
- [105] C.G. Schon, J. a. S. Tenorio, The chemistry of the iron-niobium intermetallics, Intermetallics. 4 (1996) 211–216.
- [106] M. Takeyama, N. Gomi, S. Morita, T. Matsuo, Phase equilibria and lattice parameters of Fe_2Nb laves phase in Fe-Ni-Nb ternary system at elevated temperatures, in: M.J. Mills, H. Inui, H. Clemens, C.L. Fu (Eds.), Integr. Interdiscip. Asp. Internet., Materials Research Society, Warrendale, 2005: pp. 461–466.

- [107] D. Grüner, Funktionalisierung von Oberflächen mit gentechnisch modifizierten S-Layern und Hydrophobinen, Technische Universität Dresden, 2007.
- [108] S.K. Balam, A. Paul, Interdiffusion Study in the Fe-Nb System, Metall. Mater. Trans. -Phys. Metall. Mater. Sci. 41A (2010) 2175–2179.
- [109] S. Voss, M. Palm, F. Stein, D. Raabe, Phase Equilibria in the Fe-Nb System, J. Phase Equilibria Diffus. 32 (2011) 97–104.
- [110] S.V. Meschel, O.J. Kleppa, Standard enthalpies of formation of some 3d, 4d and 5d transition-metal stannides by direct synthesis calorimetry, Thermochim. Acta. 314 (1998) 205–212.
- [111] V.N. Drobyshev, T.N. Rezukhina, X-ray investigation of Nb–Fe system and determination of thermodynamic properties of compound NbFe₂, Russ Met. 2 (1966) 85–89.
- [112] G. Barbi, High-temperature electrochemical determination of the thermodynamic stability of the iron-rich, iron-niobium intermetallic phase, Z Naturforsch. 24 (1969).
- [113] M. Mathon, D. Connétable, B. Sundman, J. Lacaze, Calphad-type assessment of the Fe–Nb–Ni ternary system, Calphad. 33 (2009) 136–161.
- [114] A.N. Ladines, T. Hammerschmidt, R. Drautz, Structural stability of Fe-based topologically close-packed phases, Intermetallics. 59 (2015) 59–67.
- [115] Y. Iguchi, S. Nobori, K. Saito, T. Fuwa, J Iron Steel Inst Jpn. 68 (1982) 633–640.
- [116] K. Schaefers, M. Rösner-Kuhn, J. Qin, M.G. Froberg, Steel Res. 66 (1995) 183–187.
- [117] V.S. Sudavtsova, V.P. Kurach, G.I. Batalin, Thermochemical properties of liquid binary alloys Fe-(Y, Zr, Nb, Mo), Izv. Akad. Nauk SSSR Met. (1987) 60–61.
- [118] E. Ichise, K. Horikawa, Thermodynamic Study of Fe–Ta and Fe–Nb Alloys by Means of the Knudsen Cell Mass Spectrometry, ISIJ Int. 29 (1989) 843–851.
- [119] W. Huang, A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Nb-C System, Z. Met. 81 (1990) 397–404.

- [120] S. Srikanth, A. Petric, A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Nb System, *Z. Met.* 85 (1994) 164–170.
- [121] C. Toffolon, C. Servant, Thermodynamic assessment of the Fe-Nb system, *Calphad.* 24 (2000) 97–112.
- [122] B.-J. Lee, Thermodynamic assessment of the Fe-Nb-Ti-C-N system, *Metall. Mater. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.* 32 (2001) 2423–2439.
- [123] A.V. Khvan, B. Hallstedt, Thermodynamic description of the Fe–Mn–Nb–C system, *Calphad.* 39 (2012) 62–69.
- [124] A.A. Araújo Pinto da Silva, Thermodynamic modeling and critical experiments on the Al-Fe-Nb system, Université de Lorraine, 2015.
- [125] H.D. Nüssler, O. von Goldbeck, P.J. Spencer, A thermodynamic assessment of the iron-tin system, *Calphad.* 3 (1979) 19–26.
- [126] K.C.H. Kumar, P. Wollants, L. Delaey, Thermodynamic evaluation of Fe-Sn phase diagram, *Calphad.* 20 (1996) 139–149.
- [127] J. Miettinen, Thermodynamic description of the Cu–Fe–Sn system at the Cu–Fe side, *Calphad.* 32 (2008) 500–505.
- [128] Y.-C. Huang, W. Gierlotka, S.-W. Chen, Sn–Bi–Fe thermodynamic modeling and Sn–Bi/Fe interfacial reactions, *Intermetallics.* 18 (2010) 984–991.
- [129] V.N. Eremenko, Conditions for the formation of stannides by the interaction of iron with Sn-Pb melts, and their thermodynamic properties, *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 4 (1976) 58–62.
- [130] L. Zabyr, K. Fitzner, Gibbs free energy of formation of iron antimonide (FeSb_2), iron–tin (FeSn), and iron–tin (FeSn_2) intermetallic phases, *Arch Hutn.* 29 (1984) 227–233.
- [131] B. Predel, M. Frebel, Precipitation behavior of α -solid solutions of the Fe-Sn system, *Metall. Trans.* 4 (1973) 243–249.
- [132] K.C. Mills, E.T. Turkdogan, Liquid miscibility gap in iron–tin system, *Trans Met. Soc AIME.* 230 (1964).
- [133] D. Treheux, D. Duc, P. Guiraldenq, Determination of the Limits of Solubility of Tin in Alpha and Gamma Irons, *Mem Sci Rev Met.* 71 (1974) 289–293.

- [134] A.N. Fedorenko, V.G. Brovkin, Vapor pressure of tin and thermodynamic properties of the tin–iron system, *Sb Nauchn Tr Gos Proektn Nauchno-Issled Inst Gipronikel.* 3 (1977) 83.
- [135] E. Isaac, G. Tammann, On the alloys of iron with tin and gold, *Z Anorg Chem.* 53 (1907) 281–297.
- [136] M. Arita, M. Ohyama, K.S. Goto, M. Someno, Measurements of activity, solubility and diffusivity in alpha and gamma Fe-Sn alloys between 1183 and 1680 K, *Z. Fuer Met. Res. Adv. Tech.* 72 (1981) 244–250.
- [137] A.N. Campbell, J.H. Wood, G.B. Skinner, The System Iron--Tin: Liquidus Only, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 1729–1733.
- [138] S.V. Shiraishi, H.B. Bell, Thermodynamic study of tin smelting. 1. Iron–tin and iron–tin–oxygen alloys, *Inst Min. Met Trans Sect C.* 77 (1968) 104–105.
- [139] S. Nunoue, E. Kato, Mass Spectrometric Determination of the Miscibility Gap in the Liquid Fe-Sn System and the Activities of This System at 1 550°C and 1 600°C, *Tetsu--Hagane.* 73 (1987) 868–875.
- [140] T. Yamamoto, T. Takashima, K. Ishida, Inter-diffusion in the alpha-solid solution of the Fe–Sn system, *J Jpn Met.* 45 (1981) 985.
- [141] A. Yazawa, K. Koike, Tin smelting. II. Activity measurements in molten tin–iron alloy, *Nippon Kogyo Kaishi.* 85 (1969) 39.
- [142] S. Wagner, G.R. St.Pierre, Thermodynamics of the liquid binary iron-tin by mass spectrometry, *Metall. Trans.* 3 (1972) 2873–2878.
- [143] M.S. Petrushevskii, Y.O. Esin, V.M. Baev, P.V. Gel'd, Effect of short-range order on concentration dependences of enthalpies of formation of molten iron–tin alloys, *Izv Akad Nauk SSSR Met.* 1 (1978) 69.
- [144] R. Lueck, B. Predel, Enthalpy of mixing of liquid Iron-Tin alloys determined by means of a new high-temperature calorimeter, *Z. Fuer Met. Res. Adv. Tech.* 76 (1985) 684–686.
- [145] H. Okamoto, Sn-Zr (Tin-Zirconium), *J. Phase Equilibria Diffus.* 31 (2010) 411–412.
- [146] M. Yamamoto, S. Mori, E. Kato, Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of liquid Fe-Sn, Fe-Sn-Cu alloys, *Tetsu--Hagane* *Journal Iron Steel Inst. Jpn.* 67 (1981) 1952–1961.

- [147] C. Servant, C. Gueneau, I. Ansara, Experimental and thermodynamic assessment of the FeZr system, *J. Alloys Compd.* 220 (1995) 19–26.
- [148] M. Jiang, K. Oikawa, T. Ikeshoji, L. Wulff, K. Ishida, Thermodynamic calculations of Fe-Zr and Fe-Zr-C systems, *J. Phase Equilibria.* 22 (2001) 406–417.
- [149] V. Rigaud, B. Sundman, D. Daloz, G. Lesoult, Thermodynamic assessment of the Fe–Al–Zr phase diagram, *Calphad.* 33 (2009) 442–449.
- [150] C. Guo, Z. Du, C. Li, B. Zhang, M. Tao, Thermodynamic description of the Al–Fe–Zr system, *Calphad.* 32 (2008) 637–649.
- [151] Y. Yang, L. Tan, H. Bei, J.T. Busby, Thermodynamic modeling and experimental study of the Fe–Cr–Zr system, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 190–202.
- [152] W.L. Huang, Y. Yu, S.Y. Yang, C.P. Wang, X.J. Liu, R. Kainuma, K. Ishida, Experimental Investigation of Phase Equilibria in the Cu-Fe-Zr Ternary System, *J. Phase Equilibria Diffus.* 34 (2013) 438–446.
- [153] S.Y. Yang, J.B. Zhang, C.P. Wang, W.J. Yu, Z. Shi, X.J. Liu, Experimental investigation of phase equilibria in the Ni-Fe-Zr ternary system, *J. Mater. Res.* 31 (2016) 2407–2414.
- [154] F. Stein, G. Sauthoff, M. Palm, Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system, *J. Phase Equilibria.* 23 (2002) 480–494.
- [155] X. Tao, J. Zhu, H. Guo, Y. Ouyang, Y. Du, Phase stability, thermodynamic and mechanical properties of AlZr_2 , FeZr_2 and Al_2FeZr_6 from first-principles calculations, *J. Nucl. Mater.* 440 (2013) 6–10.
- [156] K. Ali, A. Arya, P.S. Ghosh, G.K. Dey, A first principles study of cohesive, elastic and electronic properties of binary Fe-Zr intermetallics, *Comput. Mater. Sci.* 112 (2016) 52–66.
- [157] E. Hayes, A. Roberson, W. Obrien, Constitution and Mechanical Properties of Zirconium-Iron Alloys, *Trans. Am. Soc. Met.* 43 (1951) 888–905.
- [158] L. Tanner, D. Levinson, Observations on the System Zirconium Iron, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 215 (1959) 1066–1067.

- [159] T. Malakhova, Z. Alekseyeva, The Zr-Fe Phase-Diagram in the Range 20 - 40 at-Percent Fe and the Crystalline-Structure of the Intermetallic Compound Zr_3Fe , *J. -Common Met.* 81 (1981) 293–300.
- [160] T. Malakhova, A. Kobylkin, The Zr-Fe Phase-Diagram (0-66.6 at -Percent Fe), *Russ. Metall.* (1982) 187–191.
- [161] F. Aubertin, U. Gonser, S. Campbell, H. Wagner, An Appraisal of the Phases of the Zirconium-Iron System, *Z. Met.* 76 (1985) 237–244.
- [162] V.N. Svechnikov, A.T. Spektor, The Iron-Zirconium Phase Diagram, *Proc Acad Sci USSR Chem Sect.* 142 (1962) 231–233.
- [163] R. Borrelly, P. Merle, Study by Electron-Diffraction of Precipitation in Low Iron Content Zr-Fe Alloys, *J. Nucl. Mater.* 173 (1990) 105–107.
- [164] Z. Alekseeva, N. Korotkova, The Zr-Fe Phase-Diagram, *Russ. Metall.* (1989) 197–203.
- [165] K. Bhanumurthy, G. Kale, S. Khera, Reaction Diffusion in the Zirconium Iron System, *J. Nucl. Mater.* 185 (1991) 208–213.
- [166] K. Bhanumurthy, G. Kale, Modification of Zirconium-Iron Phase-Diagram, *Scr. Metall. Mater.* 28 (1993) 753–756.
- [167] L. Kumar, R.V. Ramanujan, R. Tewari, P. Mukhopadhyay, S. Banerjee, Active eutectoid decomposition in Zr-3 wt.% Fe, *Scr. Mater.* 40 (1999) 723–728.
- [168] O.Y. Sidorov, M.G. Valishev, Y.O. Esin, P.V. Gel'd, Formation heat of iron-zirconium melts, *Izv Akad Nauk SSSR Met.* 6 (1988) 23–25.
- [169] H. Wang, R. Luck, B. Predel, Calorimetric Determination of the Enthalpy of Mixing of Liquid Iron-Zirconium Alloys, *Z. Met.* 81 (1990) 843–846.
- [170] M. Rösner-Kuhn, J. Qin, K. Schaeffers, U. Thiedemann, M.G. Froberg, Temperature dependence of the mixing enthalpy and excess heat capacity in the liquid system iron-zirconium, *Z. Für Met.* 86 (1995) 682–685.
- [171] J. Gachon, J. Hertz, Enthalpies of Formation of Binary Phases in the Systems FeTi, FeZr, CoTi, CoZr, NiTi, and NiZr, by Direct Reaction Calorimetry, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 7 (1983) 1–12.
- [172] R. Luck, H. Wang, Heat-Capacity of the Fe_2Zr Intermetallic Compound, *J. Alloys Compd.* 191 (1993) L11–L12.

- [173] P. Barberis, N. Dupin, C. Lemaignan, A. Pasturel, J.M. Grange, Microstructure and phase control in Zr-Fe-Cr-Ni alloys: Thermodynamic and kinetic aspects, in: P. Rudling, B. Kammenzind (Eds.), Zircon. Nucl. Ind. 14th Int. Symp., American Society Testing and Materials, W Conshohocken, 2005: pp. 129–156.
- [174] P.R. Ohodnicki, N.C. Cates, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, M. Widom, Ab initio theoretical study of magnetization and phase stability of the $(\text{Fe,Co,Ni})_{(23)}\text{B}_6$ and $(\text{Fe,Co,Ni})_{(23)}\text{Zr}_6$ structures of Cr_{23}C_6 and $\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$ prototypes, Phys. Rev. B. 78 (2008) 144414.
- [175] S.C. Lumley, S.T. Murphy, P.A. Burr, R.W. Grimes, P.R. Chard-Tuckey, M.R. Wenman, The stability of alloying additions in Zirconium, J. Nucl. Mater. 437 (2013) 122–129.
- [176] X. Tao, J. Zhu, H. Guo, Y. Ouyang, Y. Du, Phase stability, thermodynamic and mechanical properties of AlZr_2 , FeZr_2 and Al_2FeZr_6 from first-principles calculations, J. Nucl. Mater. 440 (2013) 6–10.
- [177] A. Pelton, L. Leibowitz, R. Blomquist, Thermodynamic Analysis of Phase-Equilibria in the Iron Zirconium System, J. Nucl. Mater. 201 (1993) 218–224.
- [178] C. Toffolon, C. Servant, J.C. Gachon, B. Sundman, Reassessment of the Nb-Sn system, J. Phase Equilibria. 23 (2002) 134.
- [179] T.G. Ellis, H.A. Wilhelm, Phase equilibria and crystallography for the niobium-tin system, J. Common Met. 7 (1964) 67–83.
- [180] J.H.. Vucht, D.J. Ooijen, H.A.C.. Bruning, Some Investigations on the Niobium-Tin Phase Diagram, Philips Res Repts. 20 (1965) 136–161.
- [181] A.A. Matstakova, B.. Lazarev, Peculiarities of the Constitution Phase Diagram of the System Niobium-Tin, Fiz Met. Metalloved. 35 (1973) 148–156.
- [182] J.P. Charlesworth, I. Macphail, P.E. Madsen, Experimental work on the niobium-tin constitution diagram and related studies, J. Mater. Sci. 5 (1970) 580–603.
- [183] B.N. Cvietchnikov, B.. Pan, Y.I. Beletskye, Met. Fiz-Chimi Met. Cvierp. (1967) 152–157.
- [184] R.A. Schiffman, D.M. Bailey, Thermodynamics of the Incongruently Subliming Niobium-Tin System, High Temp Sci. 15 (1982) 165–177.

- [185] R.E. Enstrom, Superconducting Properties of Nb₆Sn₅ and of Multiphase Nb–Sn Alloys, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 4880–4882.
- [186] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, Binary Alloy Phase Diagrams, Am. Soc. Met. Res. Met. Park OH. (1986).
- [187] P. Fowler, NASA Rep. (1963) 17508.
- [188] L.J. Vieland, *RCA Rev.* 25 (1964) 366.
- [189] G.A. Malets, *Vestn. Akad Navuk B SSR Ser Khim Navuk.* 1 (1975) 126.
- [190] I. Papadimitriou, C. Utton, P. Tsakirooulos, Ab initio investigation of the intermetallics in the Nb-Sn binary system, *Acta Mater.* 86 (2015) 23–33.
- [191] J.P. Abriata, J.C. Bolcich, The Nb–Zr (Niobium–Zirconium) system, *J. Phase Equilibria.* 3 (1982) 34–44.
- [192] P. Flewitt, Reassessment of Monotectoid Loop (beta-Nb+beta-Zr) in Niobium-Zirconium System, *J. Appl. Crystallogr.* 5 (1972) 423-.
- [193] P. Van Effenterre, Rapport CEA-R-4390, CEA, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 1972.
- [194] B.A. Rogers, D.F. Atkins, Zirconium-Columbium diagram, *Trans AIME.* 203 (1955) 1034.
- [195] A. Knapton, Niobium and Tantalum Alloys, *J. -Common Met.* 2 (1960) 113–124.
- [196] C.E. Lundin, R.H. Cox, The determination of the equilibrium phase diagram Zirconium-Niobium, US Atomic Energy Commission, 1960.
- [197] A.. Dwight, Alloying behaviour of Columbium, *Columbium Metall.* 10 (1961) 383.
- [198] H. Richter, P. Wincierz, K. Anderko, Constitution of Zirconium-Niobium alloys, *J -Common Met.* 4 (1962) 252.
- [199] A.R. Miedema, P.F. de Châtel, F.R. de Boer, Cohesion in alloys — fundamentals of a semi-empirical model, *Phys. BC.* 100 (1980) 1–28.
- [200] C. Colinet, A. Pasturel, P. Hicter, Trends in cohesive energy of transition metal alloys, *Calphad.* 9 (1985) 71–99.

- [201] A. Guillermet, Thermodynamic Analysis of the Stable Phases in the Zr-Nb System and Calculation of the Phase-Diagram, *Z. Met.* 82 (1991) 478–487.
- [202] Y. Kwon, J. Corbett, The Zirconium-Tin System, with Particular Attention to the Zr_5Sn_3 - Zr_5Sn_4 Region and Zr_4Sn , *Chem. Mater.* 2 (1990) 27–33.
- [203] D. McPherson, M. Hansen, The System Zirconium-Tin, *Trans. Am. Soc. Met.* 45 (1953) 915–933.
- [204] G.R. Speich, S.. Kulin, *Am Soc Met.* (1953) 197–207.
- [205] G. Gran, S. Andersson, The Crystal Structures of Zr_5Sn_3 and Zr_3Sn , *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 956–957.
- [206] G. Carpenter, E. Ibrahim, J. Watters, The Aging Response of Zirconium-Tin Alloys, *J. Nucl. Mater.* 102 (1981) 280–291.
- [207] D. Arias, L. Roberti, The Solubility of Tin in Alpha-Zirconium and Beta-Zirconium Below 1000-Degrees-C, *J. Nucl. Mater.* 118 (1983) 143–149.
- [208] C. Toffolon-Masclet, J.C. Brachet, C. Servant, J.-M. Joubert, P. Barberis, N. Dupin, P. Zeller, Contribution of Thermodynamic Calculations to Metallurgical Studies of Multi-Component Zirconium Based Alloys, in: Bruce Kammenzind, Magnus Limbäck, Sunriver, Oregon USA, n.d.: pp. 754–775.
- [209] R.J. Perez, C. Toffolon-Masclet, J.-M. Joubert, B. Sundman, The Zr-Sn binary system: New experimental results and thermodynamic assessment, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 32 (2008) 593–601.
- [210] V.I. Baykov, R.J. Perez, P.A. Korzhavyi, B. Sundman, B. Johansson, Structural stability of intermetallic phases in the Zr-Sn system, *Scr. Mater.* 55 (2006) 485–488.
- [211] S.C. Lumley, S.T. Murphy, P.A. Burr, R.W. Grimes, P.R. Chard-Tuckey, M.R. Wenman, The stability of alloying additions in Zirconium, *J. Nucl. Mater.* 437 (2013) 122–129.
- [212] S. Liu, Y. Zhan, J. Wu, X. Wei, Insight into structural, mechanical, electronic and thermodynamic properties of intermetallic phases in Zr-Sn system from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. Solids.* 86 (2015) 177–185.
- [213] N. Subasic, Thermodynamic evaluation of Sn-Zr phase diagram, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 22 (1998) 157–165.

- [214] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J.C. Brachet, A thermodynamic database for zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 275 (1999) 287–295.
- [215] M.G. Valishev, *Izvest Akad Nauk SSS.* 4 (1992) 46.
- [216] V.S. Sudavtsova, *Rasplavy.* 1 (1990) 88.

Chapitre 4

Modélisation thermodynamique – Systèmes ternaires

Dans la continuité du chapitre 3, nous présenterons ici la modélisation thermodynamique des dix sous-systèmes ternaires du système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr. Pour chaque système ternaire, la revue bibliographique, les nouvelles mesures expérimentales, les calculs DFT ainsi que la modélisation Calphad seront présentées.

TABLE DES MATIERES

1. Introduction	153
2. Systèmes Ternaires	154
2.1 Système Cr-Fe-Nb	154
2.1.1 Revue bibliographique	154
2.1.2 Modélisation thermodynamique	156
2.2 Système Cr-Fe-Sn	161
2.2.1 Etudes expérimentales	161
2.2.2 Modélisation thermodynamique	164
2.3 Système Cr-Fe-Zr	167
2.3.1 Revue bibliographique	167
2.3.2 Calculs DFT	169
2.3.3 Modélisation thermodynamique	170
2.4 Système Cr-Nb-Sn	174
2.4.1 Etudes expérimentales	174
2.4.2 Modélisation thermodynamique	178
2.5 Système Cr-Nb-Zr	180
2.5.1 Revue bibliographique	180
2.5.2 Modélisation thermodynamique	181
2.6 Système Cr-Sn-Zr	184
2.6.1 Etudes expérimentales	184
2.6.2 Modélisation thermodynamique	187
2.7 Système Fe-Nb-Sn	190
2.7.1 Etudes expérimentales	190
2.7.2 Modélisation thermodynamique	193
2.8 Système Fe-Nb-Zr	195
2.8.1 Revue bibliographique	195
2.8.2 Etudes expérimentales	197
2.8.3 Calculs DFT	197
2.8.4 Modélisation thermodynamique	198
2.9 Système Fe-Sn-Zr	202
2.9.1 Revue bibliographique	202
2.9.2 Etudes expérimentales	204
2.9.3 Calculs DFT	206
2.9.4 Modélisation thermodynamique	207
2.10 Système Nb-Sn-Zr	211
2.10.1 Revue bibliographique	211
2.10.2 Modélisation thermodynamique	212
3. Conclusion	215

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la modélisation thermodynamique des dix sous-systèmes ternaires du système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr d'intérêt.

Pour chaque système ternaire, nous présentons la revue bibliographique la plus complète possible en essayant toutefois d'être concis afin d'en faciliter la lecture. Nous détaillerons également la méthodologie des optimisations. Lorsque des paramètres ternaires sont utilisés pour la phase liquide, nous montrerons systématiquement la projection liquidus prédite par notre modèle. Enfin, lorsque cela sera possible, nos nouveaux modèles seront comparés à la modélisation de la littérature qui nous sera apparue comme la plus aboutie.

Rappelons que les enthalpies de formation des *end-members* ternaires des phases de Laves C14 et C36 ont été calculées pour tous les systèmes ternaires. En outre, les phases σ et μ ont également fait l'objet de calculs dans le système ternaire Cr-Fe-Nb et la phase A15 a été calculée dans le système Nb-Sn-Zr. Enfin, notons que les solutions solides ternaires en structure fcc, bcc et hcp n'ont pas fait l'objet de calculs SQS contrairement aux solutions solides binaires. En effet, il a été montré que l'extrapolation des solutions solides ternaires à partir des solutions binaires peut être considérée comme suffisante pour décrire les solutions solides ternaires comme dans certaines familles de matériaux comme les platinoïdes [1].

2. SYSTEMES TERNAIRES

2.1 SYSTEME CR-FE-NB

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Cr-Fe-Nb. En complément des données de la littérature [2–4], nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases σ , μ , ainsi que celles des phases de Laves C14 et C36.

Rappelons tout d'abord les trois sous-systèmes binaires Cr-Fe, Fe-Nb et Nb-Cr du système ternaire Cr-Fe-Nb comme illustré en figure 1.

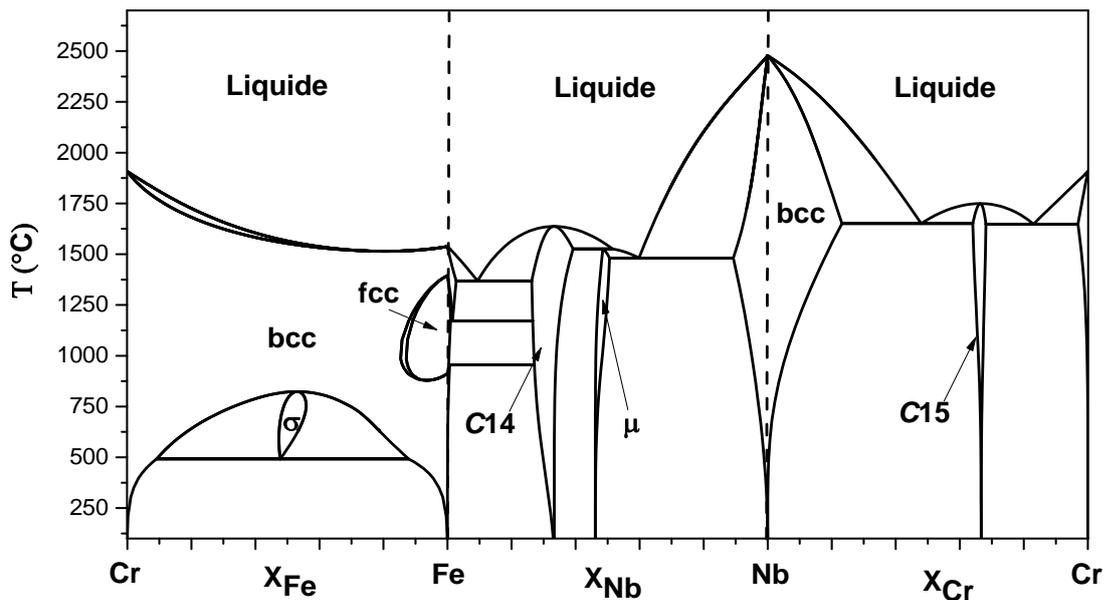


Figure 1: Systèmes binaires Cr-Fe, Fe-Nb et Nb-Cr.

Remarquons que la température du liquidus dans les trois systèmes binaires est relativement comparable à l'exception de la région proche du Nb pur, beaucoup plus réfractaire. Notons également la présence d'un large domaine de solution solide bcc dans le système Cr-Fe d'une part et proche du Nb pur d'autre part.

2.1.1 Revue bibliographique

Présentation du système ternaire

Relativement peu d'études ont été réalisées sur ce système. Kaloev *et al.* [2] ont déterminé expérimentalement les coupes isothermes à 700 °C et 1000 °C de ce système. Kaloev *et al.* [2] ont ainsi montré que le système Cr-Fe-Nb présente quatre phases intermétalliques, les phases C14, C15, μ et σ dont les domaines d'homogénéité sont relativement étendus dans le système ternaire. Mansour *et al.* [3] ont également étudié ce système dans la partie riche en Fe en

synthétisant quatre alliages. Néanmoins, leurs alliages montrent des résultats incompatibles entre eux ainsi qu'avec les données de la littérature.

Plus récemment, Jacob *et al.* [4] ont déterminé les coupes isothermes à 700 °C, 1050 °C et 1350 °C ainsi que les coupes isoplètes partielles à 25 at.% et 40 at.% de Cr. Notons que les investigations de Kaloev *et al.* [2] et Jacob *et al.* [4] n'ont pas mis en évidence de composé ternaire dans ce système.

En figure 2 est reportée la section isotherme à 700 °C du système Cr-Fe-Nb mesurée par Kaloev *et al.* [2].

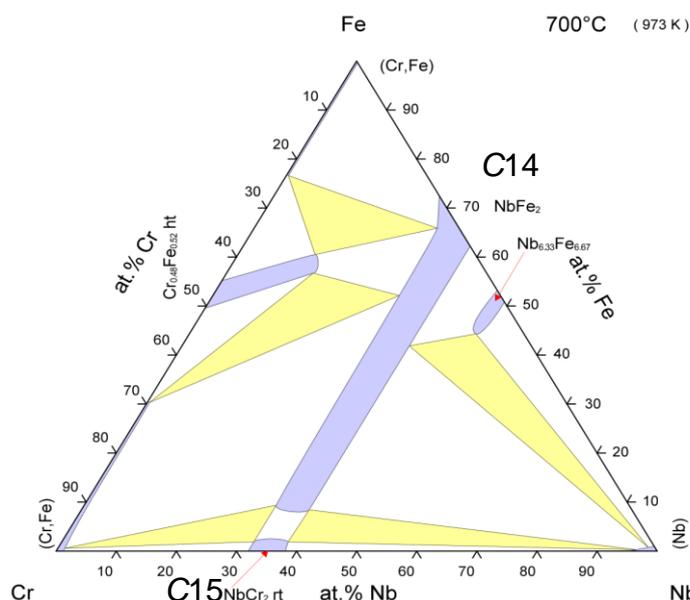


Figure 2: Section isotherme du système Cr-Fe-Nb mesurée à 700 °C [2].

Remarquons le domaine d'homogénéité relativement étendu de la phase C14 dans le système ternaire. Ceci s'explique par la substitution de Cr par Fe sur les sites de faible coordination de la phase C14. Notons de plus l'existence de transitions de phases le long de la ligne NbCr_2 - NbFe_2 entre les phases de Laves C14 et C15.

Données thermodynamiques

Il n'existe pas de mesures ou calculs de paramètres thermodynamiques relatifs au système ternaire Cr-Fe-Nb à l'exception des calculs des enthalpies de formation des *end-members* ternaires de la phase σ réalisés par Connétable *et al.* [5].

Modélisation thermodynamique

La seule modélisation thermodynamique du système Cr-Fe-Nb disponible dans la littérature est celle de Jacob *et al.* [6]. Ces auteurs ont utilisé la modélisation

d'Andersson et Sundman [7] avec la modification de la phase liquide de Lee [8] pour le système Cr-Fe, la modélisation de Khvan *et al.* [9] pour le système Fe-Nb ainsi que celle de Schmetterer *et al.* [10] pour le système Cr-Nb.

Dans le cadre de la thèse, chaque système binaire a fait l'objet d'une réévaluation justifiée et présentée au chapitre III. En conséquence, le système ternaire a également été réévalué.

2.1.2 Modélisation thermodynamique

Afin de modéliser le système ternaire Cr-Fe-Nb, tous les équilibres de phases déterminés par Jacob *et al.* [4] à 700 °C, 1050 °C et 1350 °C ont été pris en compte.

Les domaines d'homogénéité des phases de Laves ont été optimisés en utilisant un paramètre d'interaction ternaire pour la phase C15 et quatre pour la phase C14. En outre, un paramètre d'interaction a été utilisé afin de décrire le domaine d'homogénéité de la phase μ . Les enthalpies de formation des *end-members* ternaires des phases de Laves C14 et C36 ont été fixées aux valeurs calculées par DFT et n'ont pas été optimisées. Notons enfin que nous avons repris la description de la phase liquide reportée par Jacob *et al.* [6].

Le résultat de notre modélisation résulte du meilleur compromis entre tous les équilibres de phases mesurés et est reporté en figure 3 à 7. Nous avons reporté en figure 6 la projection liquidus du système Cr-Fe-Nb comparée aux mesures de Jacob *et al.* [4].

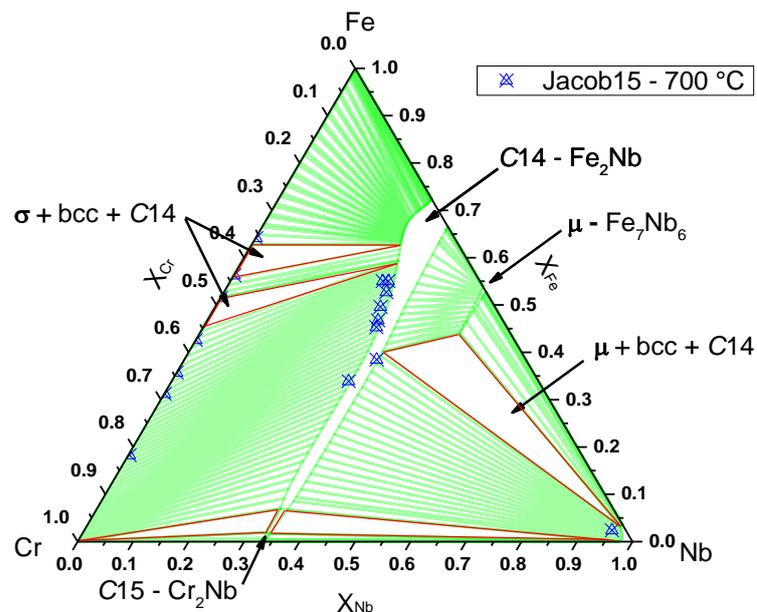


Figure 3: Section isotherme du système Cr-Fe-Nb calculée à 700 °C comparée aux mesures de Jacob [4] de l'équilibre biphasé bcc + C14.

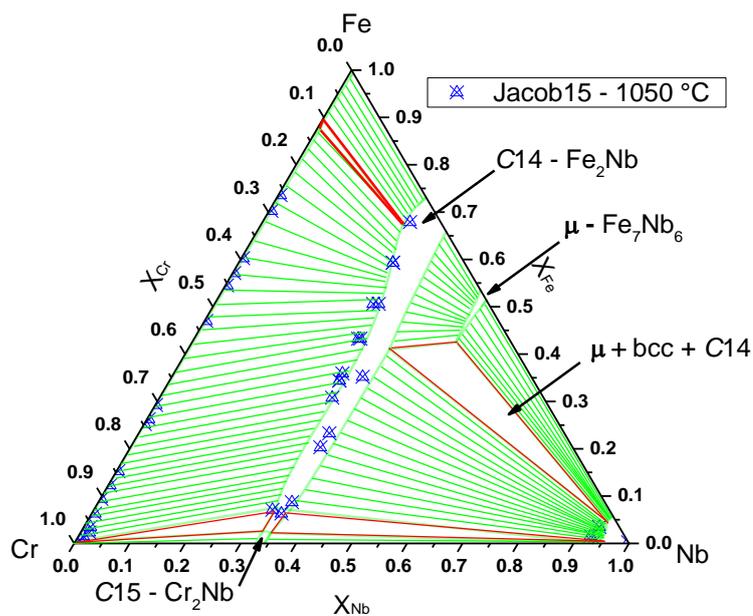


Figure 4: Section isotherme du système Cr-Fe-Nb calculée à 1050 °C comparée aux mesures de Jacob [4] de l'équilibre biphasé bcc + C14.

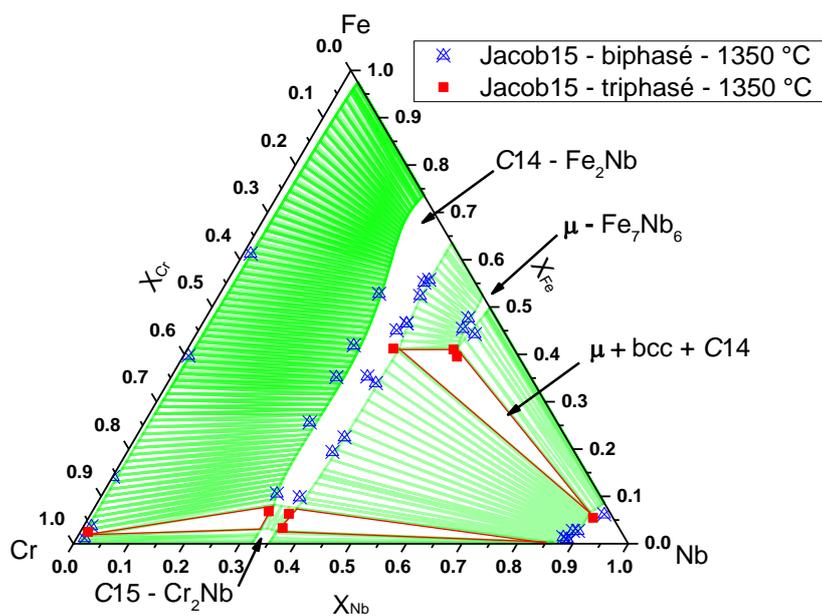


Figure 5: Section isotherme du système Cr-Fe-Nb calculée à 1350 °C comparée aux mesures de Jacob [4] des équilibres biphasés et triphasés du système Cr-Fe-Nb.

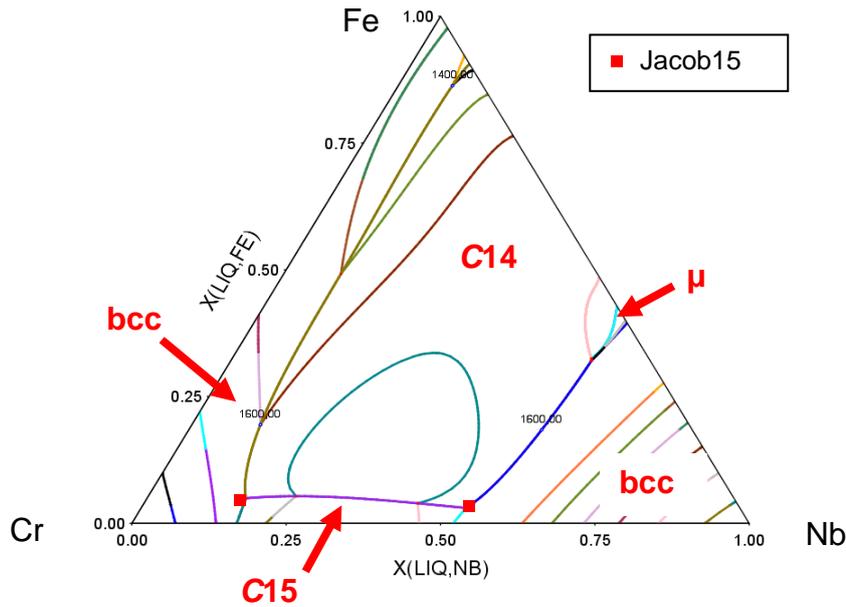


Figure 6: Projection liquidus du système Cr-Fe-Nb calculée par notre modèle, avec les domaines de solidification, comparée aux mesures de Jacob [4].

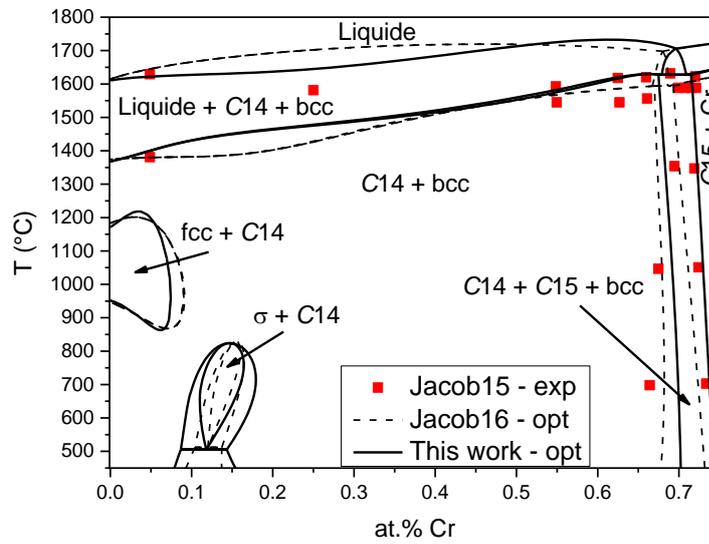


Figure 7: Coupe isoplète à 25 at.% de Nb du système Cr-Fe-Nb calculée et comparée aux données de Jacob15 [4] et Jacob16 [6].

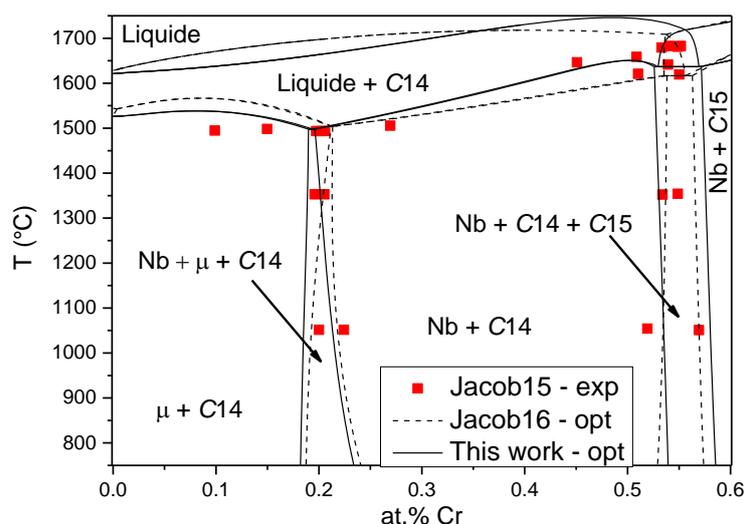


Figure 8: Coupe isoplète à 40 at.% de Nb du système Cr-Fe-Nb calculée et comparée aux données de Jacob15 [4] et Jacob16 [6].

Discussion

Notre modélisation thermodynamique du système Cr-Fe-Nb a été réalisée en utilisant plus de paramètres que celle de Jacob *et al.* [6]. En effet, l'utilisation d'un modèle à trois sous-réseaux pour la phase C14 contre deux dans la description de Jacob *et al.* [6] induit l'utilisation d'un plus grand nombre de paramètres ternaires nécessaires à la modélisation du domaine d'homogénéité de cette phase. Remarquons tout d'abord que nos calculs DFT n'ont prédit aucune solubilité ternaire de la phase σ , ce qui tend à confirmer la version de Jacob *et al.* [4] contrairement à celle de Kaloev *et al.* [2]. Notons, de plus, que les coupes isothermes que nous avons calculées présentent de bons accords avec les mesures de Jacob *et al.* [4], comme reporté en figures 3 à 5. De même, les coupes isoplètes que nous avons calculées présentent des accords raisonnables avec celles mesurées par Jacob *et al.* [4]. Remarquons également que la projection liquidus prévue par notre modèle est en très bon accord avec les deux mesures de Jacob *et al.* [4]. Enfin, remarquons que les températures des invariants de réaction que nous avons calculées présentent des accords avec les mesures de Jacob *et al.* [4] comparables à la description de Jacob *et al.* [6], comme reporté au tableau 1. Nous noterons que ces invariants réactionnels n'ont pas été pris en compte lors de l'optimisation du système ternaire et attestent ainsi de la validité de notre modélisation.

Tableau 1: Invariants de réaction du système Cr-Fe-Nb.

Invariant de réaction [6]	Temp. Mesurée (°C) [4]	Temp. Calculée (°C) [6]	Temp. Calculée (°C) [Ce travail]
Liq + C14 \rightarrow C14 + Nb	1677	1617	1637
Liq + C15 \rightarrow C14 + Cr	1589	1594	1628
Liq \rightarrow C14 + μ + Nb	1497	1498	1498

Conclusion

Le système Cr-Fe-Nb a fait l'objet de calculs DFT et a été modélisé thermodynamiquement. Les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases μ , C14 et C36 ont été calculées par DFT.

La prédiction du système ternaire a été obtenue à partir des modèles des trois systèmes binaires ainsi que par l'utilisation de paramètres ternaires.

Les paramètres ternaires calculés et optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2: Paramètres ternaires du système Cr-Fe-Nb.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{Cr,Fe,Nb} = +35000$ ${}^1L_{Cr,Fe,Nb} = +25000$ ${}^2L_{Cr,Fe,Nb} = -30000$
C14 $(Cr,Fe,Nb)_4$ $(Cr,Fe,Nb)_2(Cr,Fe,Nb)_6$	$G_{Cr:Fe:Nb} = 93258+4*GHSECR+2*GHSERFE+6*GHSERNB$ $G_{Nb:Fe:Cr} = -62796+6*GHSECR+2*GHSERFE+4*GHSERNB$ $G_{Fe:Nb:Cr} = 500131+6*GHSECR+4*GHSERFE+2*GHSERNB$ $G_{Fe:Cr:Nb} = 602468+2*GHSECR+4*GHSERFE+6*GHSERNB$ $G_{Nb:Cr:Fe} = -146641+2*GHSECR+6*GHSERFE+4*GHSERNB$ $G_{Cr:Nb:Fe} = 334466+4*GHSECR+6*GHSERFE+2*GHSERNB$ ${}^0L_{Nb:Cr,Fe:Fe} = -167380+60*T$ ${}^0L_{Nb:Cr,Fe:Cr} = -225675-85*T$ ${}^0L_{Fe,Nb:Cr:Fe} = -280000$ ${}^1L_{Cr,Nb:Fe:Cr} = -450000$
C15 $(Cr,Fe,Nb)_2(Cr,Fe,Nb)_1$	${}^0L_{Cr,Fe:Nb} = -56158+20*T$
C36 $(Cr,Fe,Nb)_4$ $(Cr,Fe,Nb)_4(Cr,Fe,Nb)_{16}$	$G_{Cr:Nb:Fe} = 72590.45+4*GHSECR+16*GHSERFE+4*GHSERNB$ $G_{Nb:Cr:Fe} = 65198.78+4*GHSECR+16*GHSERFE+4*GHSERNB$ $G_{Nb:Fe:Cr} = 16398.36+16*GHSECR+4*GHSERFE+4*GHSERNB$ $G_{Cr:Fe:Nb} = 1834559.47+4*GHSECR+4*GHSERFE+16*GHSERNB$ $G_{Fe:Nb:Cr} = 304131.63+16*GHSECR+4*GHSERFE+4*GHSERNB$ $G_{Fe:Cr:Nb} = 1469312.89+4*GHSECR+4*GHSERFE+16*GHSERNB$
μ $(Cr,Fe,Nb)_1(Nb)_4$ $(Cr,Fe,Nb)_2(Cr,Fe,Nb)_6$	$G_{Cr:Nb:Nb:Fe} = -159610-19*T+GHSECR+6*GHSERNB+6*GHSERFE$ $G_{Cr:Nb:Cr:Fe} = -49986+3*GHSECR+6*GHSERFE+4*GHSERNB$ $G_{Fe:Nb:Cr:Fe} = -42763+7*GHSERFE+4*GHSERNB+2*GHSECR$ $G_{Nb:Nb:Cr:Fe} = +17354+5*GHSERNB+2*GHSECR+6*GHSERFE$ $G_{Cr:Nb:Fe:Fe} = +34655+GHSECR+4*GHSERNB+8*GHSERFE$ $G_{Fe:Nb:Nb:Cr} = -10355+GHSERFE+6*GHSERNB+6*GHSECR$ $G_{Cr:Nb:Fe:Cr} = +91698+7*GHSECR+4*GHSERNB+2*GHSERFE$ $G_{Fe:Nb:Fe:Cr} = +103556+3*GHSERFE+4*GHSERNB+6*GHSECR$ $G_{Nb:Nb:Fe:Cr} = +194624+5*GHSERNB+2*GHSERFE+6*GHSECR$ $G_{Fe:Nb:Cr:Cr} = +34888+GHSERFE+4*GHSERNB+8*GHSECR$ $G_{Cr:Nb:Fe:Nb} = +442921+GHSECR+10*GHSERNB+2*GHSERFE$ $G_{Fe:Nb:Cr:Nb} = +344112+GHSERFE+10*GHSERNB+2*GHSECR$ ${}^0L_{Cr,Fe:Nb:Nb:Cr,Fe} = -315000$

2.2 SYSTEME CR-FE-SN

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Cr-Fe-Sn. Notons qu'à notre connaissance, aucune donnée relative à ce système n'est disponible dans la littérature. Nous avons donc déterminé une section isotherme partielle à 800 °C de ce système par caractérisation d'alliages équilibrés. En outre, les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases C14 et C36 ont été calculées par DFT. Rappelons tout d'abord les trois sous-systèmes binaires Cr-Fe, Fe-Sn et Sn-Cr du système ternaire Cr-Fe-Sn comme illustré en figure 9.

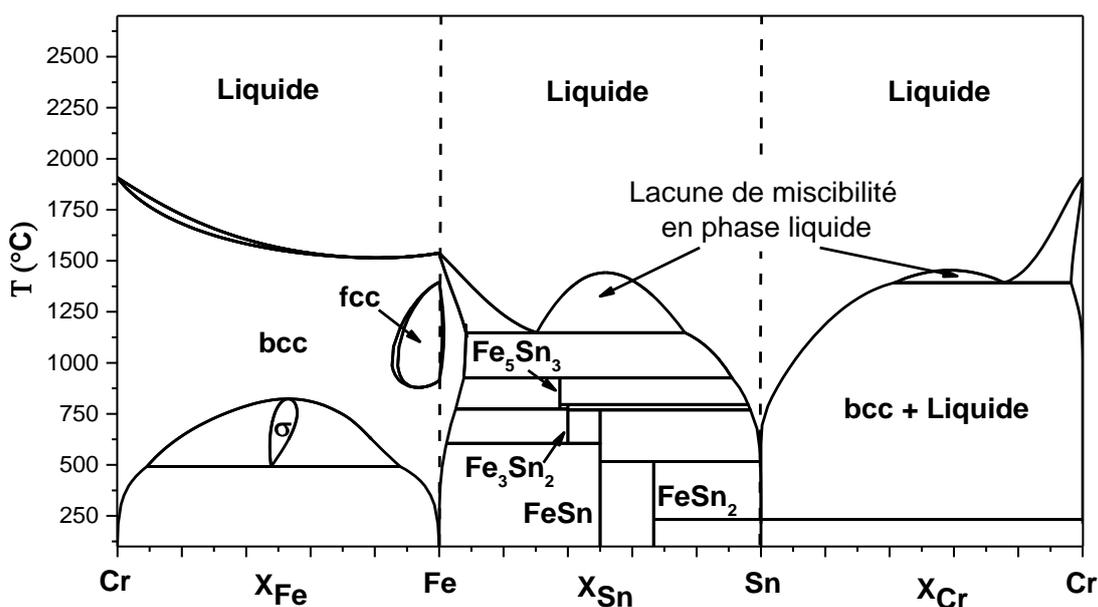


Figure 9: Systèmes binaires Cr-Fe, Fe-Sn et Sn-Cr.

La figure 9 montre l'écart très important entre les températures de fusion de Cr et Fe comparées à celle de Sn. Nous pouvons donc nous attendre à ce que, dans le système ternaire, la phase liquide apparaisse dès 232 °C, à une composition proche de Sn pur. En outre, ces écarts des températures de fusion des éléments purs compliquent singulièrement l'étude expérimentale du système ternaire par synthèse d'alliages équilibrés. Notons également la présence d'une lacune de miscibilité en phase liquide dans les deux systèmes binaires Fe-Sn et Cr-Sn.

2.2.1 Etudes expérimentales

Protocole expérimental

Afin de déterminer quelques équilibres de phases dans le système Cr-Fe-Sn, nous avons synthétisé trois alliages dont les compositions sont reportées en Figure 10. Ces compositions ont été choisies afin de déterminer l'extension de la phase σ dans le système ternaire.

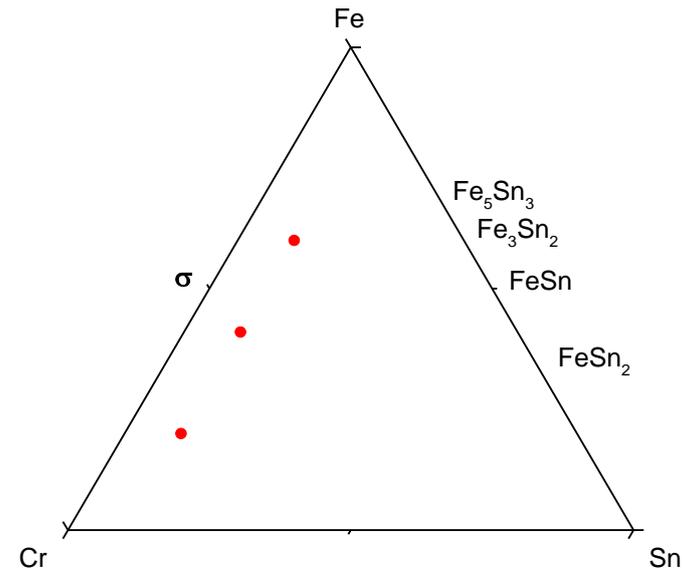


Figure 10: Composition des alliages Cr-Fe-Sn synthétisés.

Ces échantillons ont été caractérisés par microsonde de Castaing et par diffraction des rayons X (affinement Rietveld).

Le tableau 3 résume les compositions et traitements thermiques des alliages Cr-Fe-Sn synthétisés.

Résultats expérimentaux

Les images BSE, les cartographies X de microsonde ainsi que les diffractogrammes des alliages Cr-Fe-Sn synthétisés, avec l'indexation des phases à l'équilibre ont été placés en annexe.

Les résultats des caractérisations des échantillons Cr-Fe-Sn synthétisés sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3: Caractérisation des alliages Cr-Fe-Sn.

Composition nominale	Traitement thermique	Structure (DRX)	Paramètres de maille (Rietveld)	Composition (Microsonde)
Cr ₄₉ Fe ₄₁ Sn ₁₀	20j à 800°C	A5* bcc	a=5,830 Å ; c=3,182 Å a=2,882 Å	Cr _{3,1} Fe _{3,6} Sn _{93,3} Cr ₅₄ Fe _{45,3} Sn _{0,7}
Cr ₇₀ Fe ₂₀ Sn ₁₀	20j à 800°C	A5* bcc	a=5,834 Å ; c=3,183 Å a=2,883 Å	Cr _{3,6} Fe _{2,9} Sn _{93,5} Cr _{77,7} Fe _{21,8} Sn _{0,5}
Cr ₃₀ Fe ₆₀ Sn ₁₀	20j à 800°C	A5* bcc	a=5,827 Å ; c=3,190 Å a=2,894 Å	Cr _{3,1} Fe _{5,6} Sn _{91,3} Cr _{33,7} Fe _{65,1} Sn _{1,2}

*Sn liquide retransformé en A5 après refroidissement

Discussion

Les caractérisations par diffraction des rayons X et microsonde de Castaing montrent que les trois échantillons présentent deux phases à l'équilibre, la phase bcc et la phase liquide riche en Sn retransformée en phase A5 après refroidissement. Le diagramme Cr-Fe-Sn se caractérise donc à 800 °C par la présence d'un large domaine biphasé comme le montre la Figure 11.

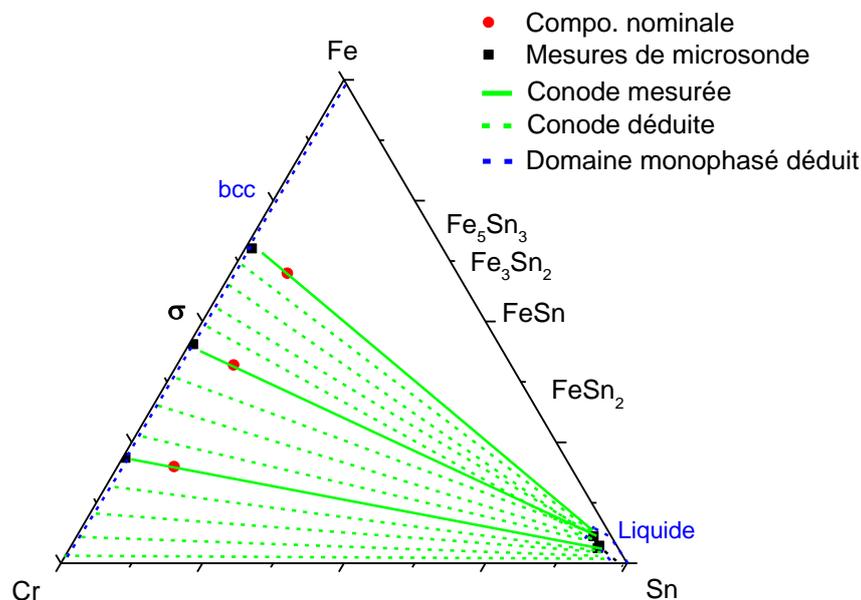


Figure 11: Section isotherme expérimentale à 800 °C du système Cr-Fe-Sn.

Nous supposons que le domaine biphasé bcc + Liquide s'étend jusqu'au système binaire Cr-Sn. Ce système présente en effet, à 800 °C, un large domaine biphasé bcc + Liquide avec la solution solide de Cr s'étendant sur 0,2 at.% Sn et la phase liquide riche en Sn s'étendant sur environ 3 at.% Cr.

Enfin, précisons qu'il existe, du fait du système binaire Cr-Fe, deux domaines triphasés σ + bcc + liquide que nous n'avons pas représentés.

Conclusion

Afin de déterminer les équilibres de phases du système Cr-Fe-Sn, trois nuances d'alliages ont été synthétisées, recuites à 800 °C et caractérisées par microsonde de Castaing et diffraction des rayons X (analyse par la méthode de Rietveld).

Ces trois alliages se situent sur les conodes de l'équilibre biphasé entre la solution solide Cr-Fe de structure bcc très pauvre en Sn et la phase liquide riche en Sn. Ceci montre que la phase σ ne s'étend pas significativement dans le système ternaire, à cette température.

De plus, notre étude n'a pas mis en évidence l'existence, dans ce système, de phases purement ternaires.

2.2.2 Modélisation thermodynamique

Evaluation Calphad

Dans le cas du système Cr-Fe-Sn, une simple combinaison des modélisations des trois systèmes binaires a conduit, par projection, à une description du système ternaire en accord avec les données expérimentales mesurées dans le cadre de la thèse comme reporté en figure 12.

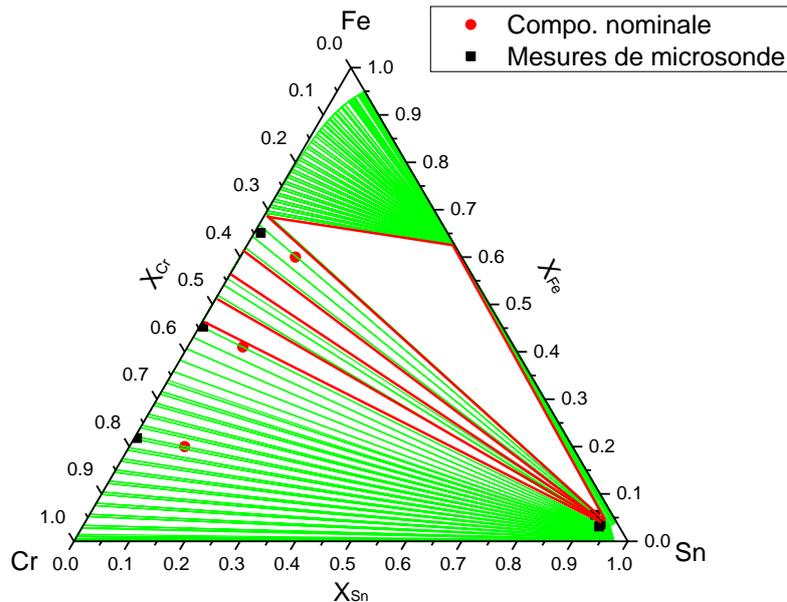


Figure 12: Section isotherme calculée à 800 °C du système Cr-Fe-Sn comparée à nos mesures.

Comme nous l'avons mentionné, une lacune de miscibilité existe dans les systèmes binaires Fe-Sn et Cr-Sn. Pour savoir comment cette lacune de miscibilité évolue dans le système ternaire, nous avons reporté en figures 13 et 14 les sections isothermes à 2000 °C et 2500 °C de ce système.

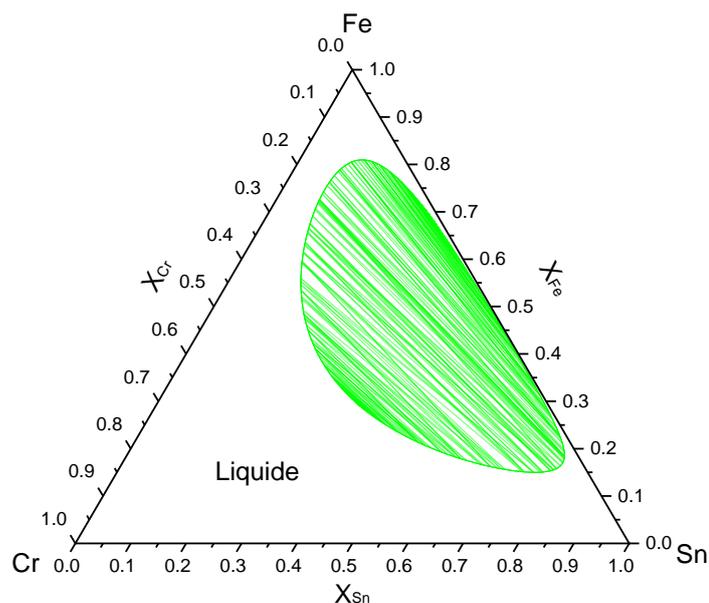


Figure 13: Section isotherme calculée à 2000 °C du système Cr-Fe-Sn.

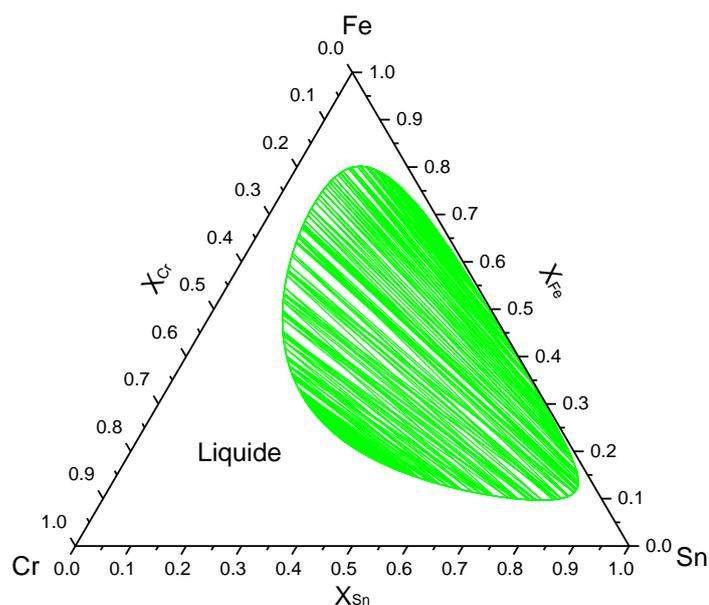


Figure 14: Section isotherme calculée à 2500 °C du système Cr-Fe-Sn.

Nous remarquons que la lacune de miscibilité s'étend dans le système ternaire mais croît avec la température, ce qui est contre-intuitif et aberrant. Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pas réussi à corriger la description de cette lacune. L'une de ces tentatives infructueuse a consisté à changer de modèle d'extrapolation, du modèle symétrique de Muggianu au modèle asymétrique de Toop, l'élément Toop étant Sn (voir Chapitre II, 3.4).

Conclusion

Le système Cr-Fe-Sn, étudié expérimentalement, a fait l'objet de calculs DFT et a finalement été modélisé thermodynamiquement. L'étude expérimentale a été effectuée afin de déterminer quelques équilibres de phase de la section isotherme à 800 °C du système ternaire. Suite à nos observations, aucune phase ternaire n'a été considérée. En outre, les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases C14 et C36 ont été calculées par DFT.

La projection du système ternaire à partir des modèles des trois systèmes binaires reproduit correctement les données expérimentales obtenues dans le cadre de la thèse. Notons toutefois que la description de la phase liquide présente une aberration avec une lacune de miscibilité ternaire inverse. Ceci constitue donc la limite de validité de notre description.

Les paramètres ternaires calculés de ce système sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4: Paramètres ternaires calculés du système Cr-Fe-Sn.

Phase	Paramètres (J/mol)
C14	$G_{Cr:Fe:Sn} = 662283 + 4*GHSERCR + 2*GHSEFFE + 6*GHSEFSN$
$(Cr,Fe,Sn)_4$	$G_{Sn:Fe:Cr} = 427370 + 6*GHSERCR + 2*GHSEFFE + 4*GHSEFSN$
$(Cr,Fe,Sn)_2(Cr,Fe,Sn)_6$	$G_{Fe:Sn:Cr} = 552233 + 6*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 2*GHSEFSN$
	$G_{Fe:Cr:Sn} = 727354 + 2*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 6*GHSEFSN$
	$G_{Sn:Cr:Fe} = 350184 + 2*GHSERCR + 6*GHSEFFE + 4*GHSEFSN$
	$G_{Cr:Sn:Fe} = 377903 + 4*GHSERCR + 6*GHSEFFE + 2*GHSEFSN$
C36	$G_{Cr:Sn:Fe} = 403860 + 4*GHSERCR + 16*GHSEFFE + 4*GHSEFSN$
$(Cr,Fe,Sn)_4$	$G_{Sn:Cr:Fe} = 387129 + 4*GHSERCR + 16*GHSEFFE + 4*GHSEFSN$
$(Cr,Fe,Sn)_4(Cr,Fe,Sn)_{16}$	$G_{Sn:Fe:Cr} = 698620 + 16*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 4*GHSEFSN$
	$G_{Cr:Fe:Sn} = 1673960 + 4*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 16*GHSEFSN$
	$G_{Fe:Sn:Cr} = 682137 + 16*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 4*GHSEFSN$
	$G_{Fe:Cr:Sn} = 1671026 + 4*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 16*GHSEFSN$

2.3 SYSTEME CR-FE-ZR

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Cr-Fe-Zr. En complément des données de la littérature [11–18], nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases C14 et C36. Rappelons tout d'abord les trois sous-systèmes binaires Cr-Fe, Fe-Zr et Zr-Cr du système ternaire Cr-Fe-Zr comme illustré en figure 15.

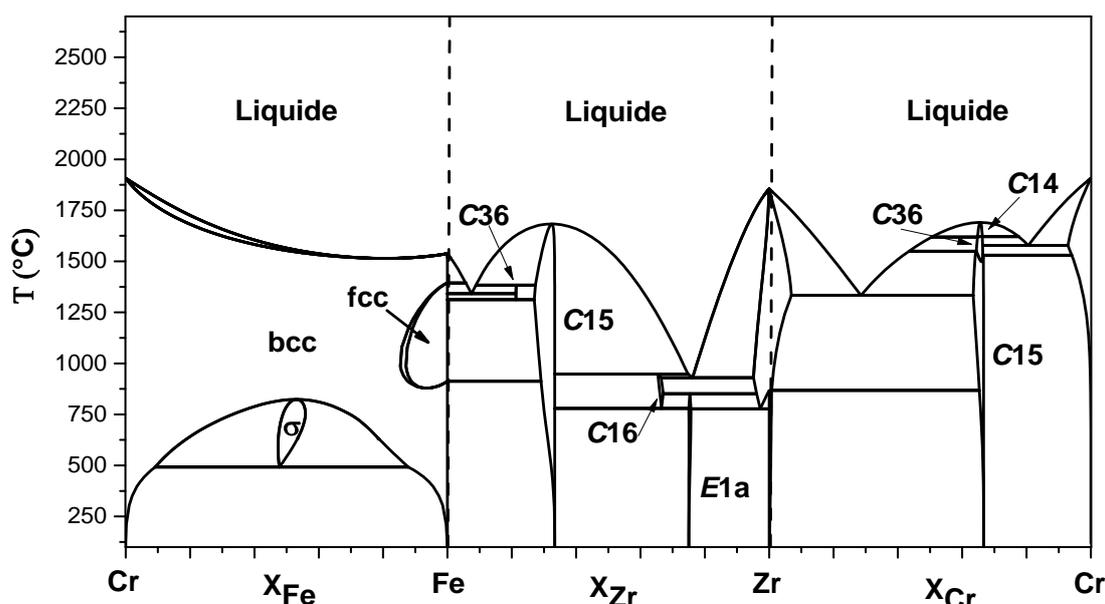


Figure 15: Systèmes binaires Cr-Fe, Fe-Zr et Zr-Cr.

La figure 15 montre que le liquidus des trois systèmes binaires présente une température comprise entre 1500 °C et 1900 °C, à l'exception des réactions eutectiques de part et d'autres du Zr pur.

2.3.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Les premières études portant sur ce système ont été effectuées par Svechnikov *et al.* [12,14], Kanematsu *et al.* [15] et Malakhova [16]. Svechnikov *et al.* [12,14] ont étudié ce système dans la partie pauvre en Zr (jusqu'à 47 at.% de Zr) et ont établi l'existence d'une ligne monovariante ainsi qu'une coupe isoplète à 33 at.% de Zr entre 800 °C et 1800 °C. Malakhova [16] a déterminé des coupes isothermes partielles dans la partie riche en Zr (région Zr-Fe₂Zr-Cr₂Zr) à 700 °C, 800 °C, 875 °C et 1200 °C. Raghavan *et al.* [19] ont effectué une revue bibliographique complète de ce système et en ont déduit une section isotherme à 700 °C ainsi que le schéma réactionnel de ce système. Ainsi, Raghavan *et al.* [19] ont postulé que dans la région riche en Fe, la solution solide

ternaire de structure bcc et le composé intermétallique $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ forment une vallée eutectique. Ceci entre en contradiction avec les études de Stein *et al.* [17] qui ont prouvées que le composé $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ n'est pas stable. Plus récemment, Yang *et al.* [18] ont synthétisé quatre alliages dans la partie riche en Fe.

Remarquons que les différentes études sur ce système n'ont pas mis en évidence de phase intermétallique ternaire.

En figure 16 est reportée la section isotherme à 700 °C du système Cr-Fe-Zr déduite par Raghavan *et al.* [19]. Notons qu'aucune mesure d'équilibre de phases n'a été réalisée dans le domaine pauvre en Zr (< 33 at.%) à l'exception de celles de Yang *et al.* [18], les équilibres de phases tracés par Raghavan *et al.* [19] sont donc conjecturés.

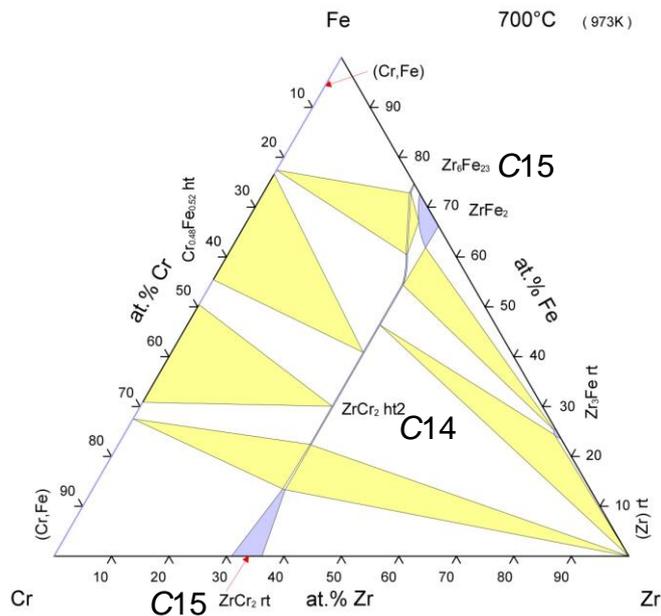


Figure 16: Section isotherme du système Cr-Fe-Zr à 700 °C [19].

Remarquons les transitions de phases entre les phases de Laves le long de la ligne ZrCr_2 - ZrFe_2 . La phase C15 étant stable dans les deux systèmes binaires le long de cette ligne, on s'attend à une extension de la phase C15 dans tout le système alors que cette phase se transforme en phase C14. Remarquons de plus que le domaine d'homogénéité de la phase C14 est beaucoup plus étendu que ceux des phases C15.

Données thermodynamiques

A notre connaissance, il n'existe pas de mesures ou calculs de paramètres thermodynamiques relatifs au système ternaire Cr-Fe-Zr disponible dans la littérature.

Modélisation thermodynamique

Le système Cr-Fe-Zr a fait l'objet d'une seule évaluation thermodynamique complète, effectuée par Yang *et al.* [18]. Ces auteurs ont pris en compte leurs propres mesures en complément des travaux menés par Svechnikov *et al.* [11–14] et Malakhova [16] pour effectuer la modélisation thermodynamique de ce système ternaire.

Yang *et al.* [18] ont considéré la modélisation thermodynamique du système Cr-Fe réalisée par Lee [8], celle de Pavlu *et al.* [20] pour le système Cr-Zr et ont réévalué le système Fe-Zr. Néanmoins, Yang *et al.* [18] n'ont pas tenu compte des études expérimentales de Stein *et al.* [17] et des calculs de Barberis *et al.* [21], Ohodnicki *et al.* [22] Lumley *et al.* [23] et Ali *et al.* [24]. En outre, Yang *et al.* [18] n'ont pas pu différencier la phase C36 de la phase C14 dans le système Fe-Zr. Leur modélisation considère donc une phase de structure hexagonale modélisée à deux sous-réseaux.

2.3.2 Calculs DFT

La figure 17 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases C14 et C15 le long de la ligne d'isocomposition à 33 at.% de Zr (ligne $\text{Cr}_2\text{Zr} - \text{Fe}_2\text{Zr}$).

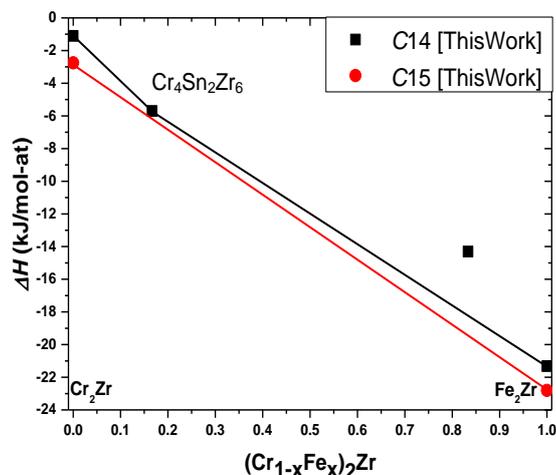


Figure 17: Calcul des enthalpies de formation le long de la ligne $\text{Cr}_2\text{Zr} - \text{Fe}_2\text{Zr}$.

Nos calculs révèlent que le long de la ligne $\text{Cr}_2\text{Zr} - \text{Fe}_2\text{Zr}$, la phase C14 n'est pas stable à 0 K contrairement à la phase C15. Remarquons néanmoins que le *end-member* ternaire de la phase C14 ordonné à la composition $\text{Cr}_4\text{Sn}_2\text{Zr}_6$ est très proche de la stabilité

2.3.3 Modélisation thermodynamique

Afin de modéliser le système ternaire Cr-Fe-Zr, tous les équilibres de phases déterminés par Malakhova [16] à 700 °C, 800 °C et 875 °C ainsi que la ligne monovariante mesurée par Svechnikov *et al.* [12,14] ont été pris en compte. En revanche, nous n'avons pas considéré la coupe isoplète à 33 at.% de Zr mesurée par Svechnikov *et al.* [12]. En effet, Svechnikov *et al.* [12] n'ont pas reporté les compositions des alliages synthétisés spécifiquement pour la détermination de cette coupe, ni le détail des caractérisations effectuées. De plus, Svechnikov *et al.* [12] n'ont pas reporté les points de mesures sur le tracé de la coupe isoplète. Il nous est donc impossible d'utiliser les données de Svechnikov *et al.* [12] comme données d'entrée pour la modélisation de ce système et il est très difficile de comparer notre calcul de la coupe isoplète avec le tracé de Svechnikov *et al.* [12].

Le domaine d'homogénéité des phases de Laves a été optimisé en utilisant deux paramètres d'interaction ternaire pour la phase C15 et trois pour la phase C14.

Le résultat de notre modélisation résulte du meilleur compromis entre tous les équilibres de phases mesurés et est reporté en figures 18 à 21. En figure 22, nous avons reporté la projection liquidus de ce système avec les domaines de solidification.

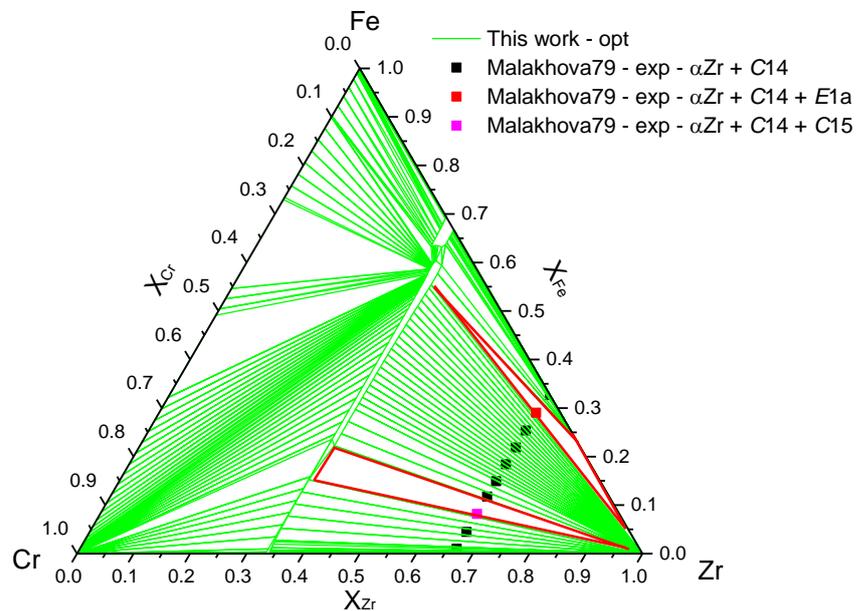


Figure 18: Section isotherme du système Cr-Fe-Zr calculée à 700 °C comparée aux mesures de Malakhova79 [16].

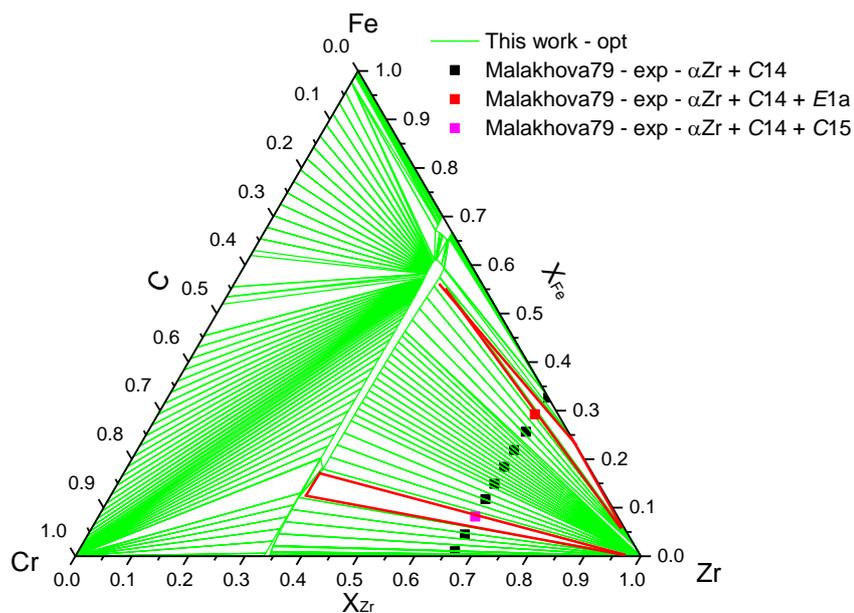


Figure 19: Section isotherme du système Cr-Fe-Zr calculée à 800 °C comparée aux mesures de Malakhova79 [16].

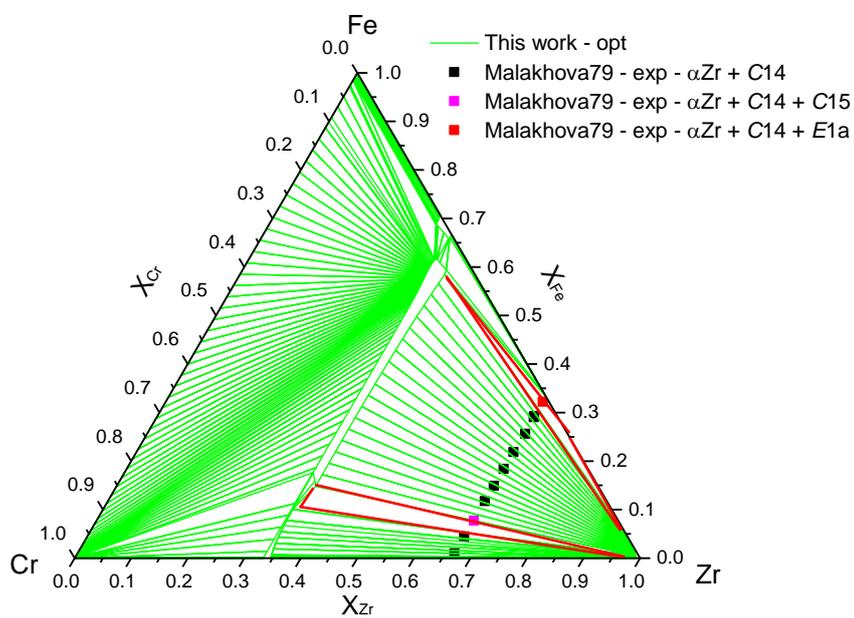


Figure 20: Section isotherme du système Cr-Fe-Zr calculée à 875 °C comparée aux mesures de Malakhova79 [16].

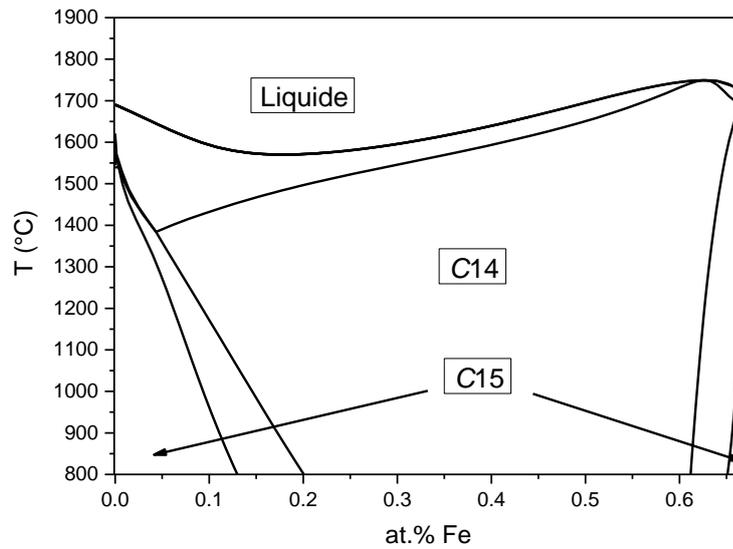


Figure 21: Projection isoplète à 33 at.% de Zr du système Cr-Fe-Zr.

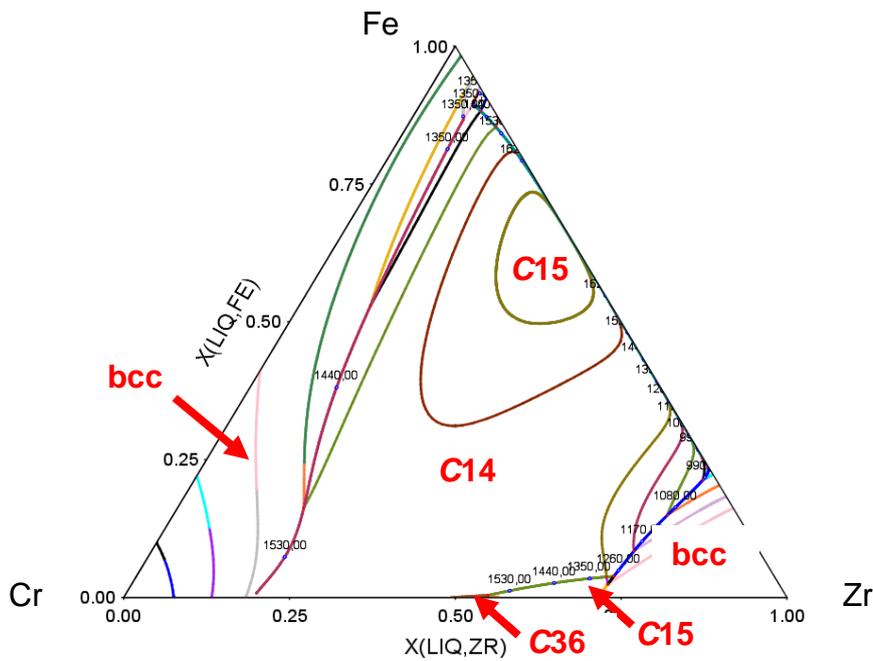


Figure 22: Projection liquidus du système Cr-Fe-Zr avec les domaines de solidification.

Discussion

Notre modélisation thermodynamique du système Cr-Fe-Zr a été réalisée en utilisant un paramètre de plus que celle de Yang *et al.* [18]. Néanmoins, notre description présente de très bon accords avec les mesures d'équilibre de phases obtenues par Malakhova [16] à 700 °C, 800 °C et 875 °C comme reporté en figures 18 à 20. De plus, notre projection liquidus présente, dans la région pauvre

en Zr, une ligne monovariante entre les deux réactions eutectiques des systèmes binaires Cr-Zr et Fe-Zr en accord avec les mesures de Svechnikov *et al.* [12]. Nous noterons cependant les différences significatives entre les équilibres de phases que nous avons calculés dans la région pauvre en Zr et les suppositions de Raghavan *et al.* [19].

Conclusion

Le système Cr-Fe-Zr a fait l'objet de calculs DFT et a été modélisé thermodynamiquement. Les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases de Laves C14 et C36 ont été calculées par DFT.

La prédiction du système ternaire a été obtenue à partir des modèles des trois systèmes binaires ainsi que par l'utilisation de paramètres ternaires.

Les paramètres optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5: Paramètres optimisés du système Cr-Fe-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
Liquide	${}^0L_{Cr,Fe,Zr} = -80000$
C14	$G_{Cr:Fe:Zr} = 350873 + 4*GHSERCR + 2*GHSEFFE + 6*GHSEZR$
$(Cr,Fe,Zr)_4$	$G_{Zr:Fe:Cr} = -87248 + 6*GHSERCR + 2*GHSEFFE + 4*GHSEZR$
$(Cr,Fe,Zr)_2$	$G_{Fe:Zr:Cr} = 669721 + 6*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 2*GHSEZR$
$(Cr,Fe,Zr)_2(Cr,Fe,Zr)_6$	$G_{Fe:Cr:Zr} = 580965 + 2*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 6*GHSEZR$
	$G_{Zr:Cr:Fe} = -227433 + 2*GHSERCR + 6*GHSEFFE + 4*GHSEZR$
	$G_{Cr:Zr:Fe} = 419674 + 4*GHSERCR + 6*GHSEFFE + 2*GHSEZR$
	${}^0L_{Zr:Cr,Fe:Cr} = -250613 + 40,06*T$
	${}^0L_{Zr:Cr,Fe:Fe} = -401478$
	${}^0L_{Zr:Cr,Fe:Cr,Fe} = -391598$
C15	${}^0L_{Cr,Fe:Zr} = -89650 + 51,8*T$
$(Cr,Fe,Nb)_2(Cr,Fe,Nb)_1$	${}^1L_{Cr,Fe:Zr} = -57542 + 10*T$
C36	$G_{Cr:Zr:Fe} = -42991 + 4*GHSERCR + 16*GHSEFFE + 4*GHSEZR$
$(Cr,Fe,Zr)_4$	$G_{Zr:Cr:Fe} = -70419 + 4*GHSERCR + 16*GHSEFFE + 4*GHSEZR$
$(Cr,Fe,Zr)_4(Cr,Fe,Zr)_{16}$	$G_{Zr:Fe:Cr} = 401816 + 16*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 4*GHSEZR$
	$G_{Cr:Fe:Zr} = 2040727 + 4*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 16*GHSEZR$
	$G_{Fe:Zr:Cr} = 364656 + 16*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 4*GHSEZR$
	$G_{Fe:Cr:Zr} = 1937196 + 4*GHSERCR + 4*GHSEFFE + 16*GHSEZR$

2.4 SYSTEME CR-NB-SN

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Cr-Nb-Sn. Notons qu'à notre connaissance, aucune donnée relative à ce système n'est disponible dans la littérature. Nous avons donc déterminé expérimentalement une section isotherme partielle à 800 °C et 1100 °C de ce système par caractérisation d'alliages équilibrés. En outre, les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases C14 et C36 ont été calculées par DFT. Rappelons tout d'abord les trois sous-systèmes binaires Cr-Nb, Nb-Sn et Sn-Cr du système ternaire Cr-Nb-Sn comme illustré en figure 23.

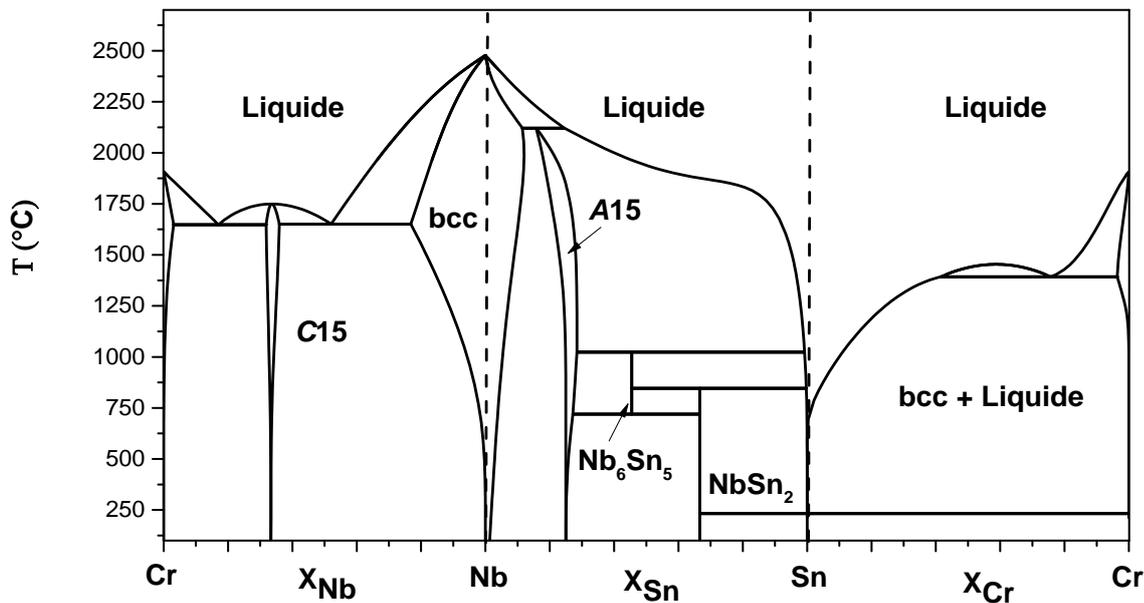


Figure 23: Systèmes binaires Cr-Nb, Cr-Sn et Sn-Nb.

Remarquons en figure 23 la très grande différence de température de fusion des éléments purs Nb et Sn. En effet, ces deux éléments sont respectivement le plus et le moins réfractaires de notre système d'étude. L'écart très important entre les températures de fusion de Nb et de Sn complique l'étude expérimentale du système ternaire.

2.4.1 Etudes expérimentales

Protocole expérimental

Afin de déterminer quelques équilibres de phases du système Cr-Nb-Sn, nous avons calculé deux projections isothermes à 800°C et 1100°C de ce système à partir de la Zircobase [25]. Ces projections, reportées en figure 21 (a) et (b), présentent des équilibres triphasés dont nous avons vérifié l'existence expérimentalement. Les compositions des alliages synthétisés sont reportées en

figure 24 (a) et (b). Notons que les alliages présentant une forte teneur en Sn n'ont pas pu être synthétisés et ne sont donc pas représentés.

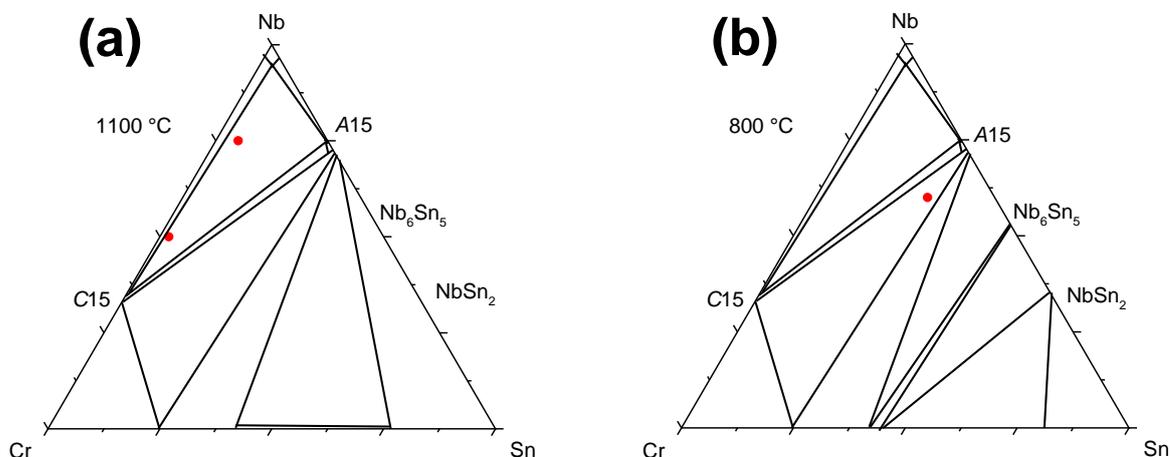


Figure 24: Sections isothermes à 1100 °C (a) et 800 °C (b) du système Cr-Nb-Sn calculée avec la Zircobase – Composition des alliages synthétisés.

Ces échantillons ont été caractérisés par microsonde de Castaing et par diffraction des rayons X (affinement Rietveld).

Comme nous le verrons dans la partie suivante, les équilibres de phases mesurés sont sensiblement différents de ceux prédits par la Zircobase. En outre, notre modèle du système Cr-Nb-Sn a mis en évidence deux réactions invariantes de type U dans la gamme de température étudiée. Afin de vérifier expérimentalement les températures de ces invariants, un alliage supplémentaire a été synthétisé et caractérisé par analyse thermique différentielle. Nous avons représenté, en figure 25 (a) et (b), les équilibres de phases du système Cr-Nb-Sn calculés par notre modèle à des températures respectivement inférieure et supérieure à celle de l'invariant C15 ($\text{Cr}_2\text{Nb} + \text{liquide (Sn)} \rightarrow \text{bcc (Cr)} + \text{NbSn}_2$) ainsi que la composition de l'alliage.

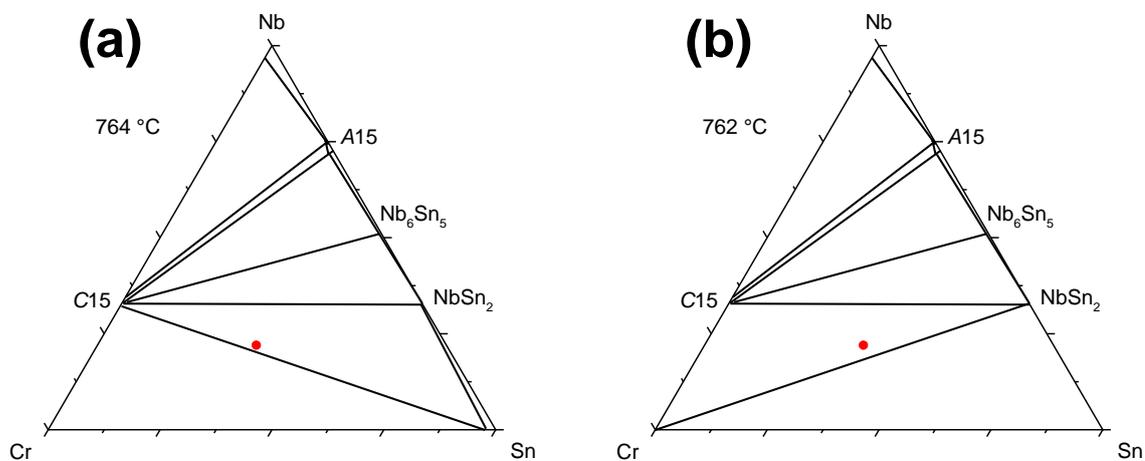


Figure 25: Sections isothermes à 764 °C (a) et 762 °C (b) du système Cr-Nb-Sn calculée avec notre modèle – Composition de l'alliage synthétisé.

Enfin, remarquons que la composition de cet alliage a été choisie car elle permet également la mesure de la température du second invariant de type U mis en évidence par notre modèle, à 896 °C: $A15 (Nb_3Sn) + \text{liquide (Sn)} \rightarrow C15 (Cr_2Nb) + NbSn_2$.

Le tableau 6 résume les compositions et traitements thermiques des alliages Cr-Nb-Sn synthétisés.

Résultats expérimentaux

Les images BSE, les cartographies X de microsonde ainsi que les diffractogrammes des alliages Cr-Nb-Sn synthétisés, avec l'indexation des phases à l'équilibre ont été placés en annexe. Les résultats des caractérisations des échantillons Cr-Nb-Sn synthétisés sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6: Caractérisation des alliages Cr-Nb-Sn.

Composition nominale	Traitement thermique	Structure (DRX)	Paramètres de maille (Rietveld)	Composition (Microsonde)
$Cr_{20}Nb_{75}Sn_5$	15j à 1100°C	C15 A15 bcc	$a=7,000 \text{ \AA}$ $a=5,278 \text{ \AA}$ $a=3,289 \text{ \AA}$	$Cr_{66,8}Nb_{33,1}Sn_{0,1}$ $Cr_{1,2}Nb_{76,9}Sn_{21,9}$ $Cr_{2,9}Nb_{97}Sn_{0,1}$
$Cr_{48}Nb_{50}Sn_2$	15j à 1100°C	C15 A15 bcc	$a=7,002 \text{ \AA}$ $a=5,279 \text{ \AA}$ $a=3,291 \text{ \AA}$	$Cr_{66,7}Nb_{33,2}Sn_{0,1}$ $Cr_{1,5}Nb_{77,7}Sn_{20,8}$ $Cr_{1,5}Nb_{98,4}Sn_{0,1}$
$Cr_{15}Nb_{60}Sn_{25}$	20j à 800°C	C15 A15 Nb_6Sn_5	$a=7,036 \text{ \AA}$ $a=5,279 \text{ \AA}$ $a=5,653 \text{ \AA}; b=9,215 \text{ \AA};$ $c=16,804 \text{ \AA}$	$Cr_{66,5}Nb_{32,9}Sn_{0,6}$ $Cr_{1,1}Nb_{74,6}Sn_{24,3}$ $Cr_{0,5}Nb_{54,3}Sn_{45,2}$
	Traitement thermique		Température de réaction invariante	
$Cr_{45}Nb_{20}Sn_{35}$	Chauffage de 300 °C à 1000 °C (20°C/min) Refroidissement de 1000 °C à 300 °C (20°C/min)		Invariants à 820°C et 925 °C Invariants à 753°C et 867 °C	

Discussion

Les caractérisations par diffraction des rayons X et microsonde de Castaing montrent que les deux alliages recuits à 1100 °C présentent trois phases à l'équilibre, les phases C15, A15 et la solution solide bcc riche en Nb tandis que l'alliage recuit à 800 °C se situe dans l'équilibre entre les phases C15, A15 et Nb_6Sn_5 , comme reporté en Figure 26.

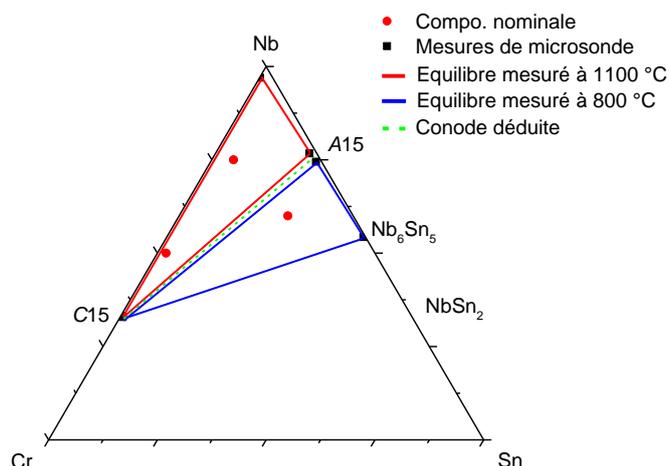


Figure 26: Section isotherme expérimentale à 1100 °C et 800 °C du système Cr-Nb-Sn.

Remarquons que les paramètres de maille des phases C15 et Nb₆Sn₅ à l'équilibre dans ces alliages sont très proches de ceux déterminés dans les systèmes binaires ($a = 6,997 \text{ \AA}$ [26] et $a = 5,656 \text{ \AA}$; $b = 9,212 \text{ \AA}$; $c = 16,800 \text{ \AA}$ [27] respectivement). Ceci indique une très faible solubilité de ces phases dans le système ternaire, en accord avec les mesures de microsonde. La phase A15 présente un domaine d'homogénéité qui s'étend sur environ 1 at.% dans le système ternaire et ses paramètres de maille présentent des écarts plus importants avec ceux déterminés dans le système binaire ($a = 5,286 \text{ \AA}$ [28]). Enfin, l'alliage caractérisé par analyse thermique différentielle a mis en évidence l'existence de deux invariants de type U, dont les températures ont été reportées dans le tableau 5.

Conclusion

Afin de déterminer les principaux équilibres de phases du système Cr-Nb-Sn, trois nuances d'alliages ont été synthétisées, recuites et caractérisées par microsonde de Castaing et diffraction des rayons X (analyse par la méthode de Rietveld).

A 1100°C, nous avons confirmé l'existence de l'équilibre triphasé entre la phase C15, la solution solide bcc de Nb et la phase A15. A 800 °C, nous avons mis en évidence un équilibre triphasé entre les phases A15, C15 et Nb₆Sn₅. Notre étude n'a pas mis en évidence l'existence dans ce système de phases ternaires. Enfin, l'analyse thermique d'un échantillon nous a permis d'identifier deux réactions invariantes.

2.4.2 Modélisation thermodynamique

Evaluation Calphad

Dans le cas du système Cr-Nb-Sn, une simple combinaison des modélisations des trois systèmes binaires initialement modélisés n'a pas permis de reproduire les équilibres de phases mesurés. En effet, la ligne de stabilité entre les phases C15 et Nb_6Sn_5 mesurée à 800 °C n'a pu être prédite. De surcroît, les solubilités ternaires très réduites des phases C15 et Nb_6Sn_5 et, plus généralement, de toutes les phases présentes dans ce système, font que l'origine du désaccord ne peut se trouver que dans les descriptions des systèmes binaires. En effet, les équilibres de phases du système ternaire Cr-Nb-Sn dépendent presque exclusivement des systèmes binaires. Nous avons donc réévalué les systèmes binaires Cr-Nb et Nb-Sn en diminuant légèrement les enthalpies de formations des phases C15 et Nb_6Sn_5 de façon à stabiliser la ligne d'équilibre. La combinaison des nouvelles modélisations des systèmes binaires Cr-Nb, Cr-Sn et Nb-Sn a conduit à une description du système ternaire en accord avec les données expérimentales mesurées dans le cadre de la thèse, comme reporté en figure 27 (a) et (b).

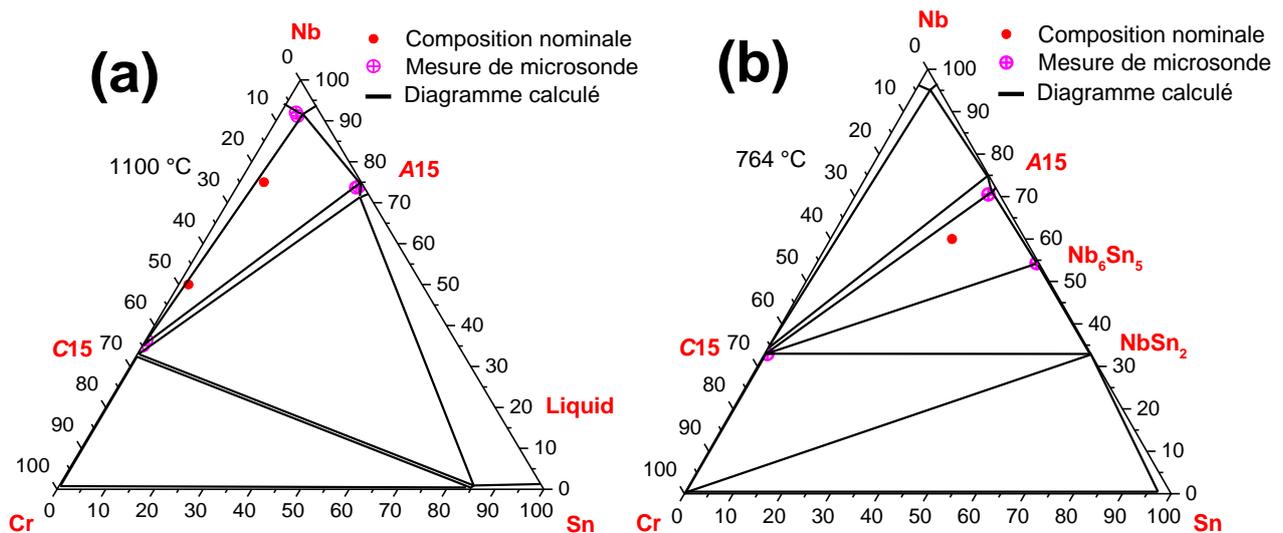


Figure 27: Sections isothermes à 1100 °C (a) et 800 °C (b) du système Cr-Nb-Sn calculée avec notre modèle comparées aux mesures de microsonde.

Discussion

Remarquons que les sections isothermes calculées à 1100 °C et 800 °C présentent des équilibres de phases dont les compositions sont en très bon accord avec les mesures de microsonde comme reporté en figure 25. Les compositions calculées dans les équilibres triphasés sont égales aux mesures expérimentales avec une erreur de ± 1 at%. Notons de plus que notre modélisation prédit deux réactions invariantes de type U, C15 (Cr_2Nb) + liquide (Sn) \rightarrow bcc (Cr) + $NbSn_2$ à 763 °C et A15 (Nb_3Sn) + liquide (Sn) \rightarrow C15 (Cr_2Nb)

+ NbSn₂ à 896 °C en bon accord avec les mesures par analyse thermique différentielle.

Conclusion

Le système Cr-Nb-Sn a été étudié expérimentalement, a fait l'objet de calculs DFT et a finalement été modélisé thermodynamiquement. L'étude expérimentale a été effectuée sur le système ternaire Cr-Nb-Sn afin de déterminer quelques équilibres de phases des sections isothermes à 800 °C et 1100 °C.

En outre, les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases C14 et C36 ont été calculées par DFT.

La prédiction du système ternaire à partir des modèles des trois systèmes binaires reproduit correctement les données expérimentales obtenues dans le cadre de la thèse.

Les paramètres ternaires calculés de ce système sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7: Paramètres optimisés du système Cr-Nb-Sn.

Phase	Paramètres (J/mol)
C14	$G_{Cr:Nb:Sn} = 676249 + 4*GHSECR + 2*GHSERNB + 6*GHSERSN$
(Cr,Nb,Sn) ₄	$G_{Sn:Nb:Cr} = 383249 + 6*GHSECR + 2*GHSERNB + 4*GHSERSN$
(Cr,Nb,Sn) ₂ (Cr,Nb,Sn) ₆	$G_{Nb:Sn:Cr} = -17107 + 6*GHSECR + 4*GHSERNB + 2*GHSERSN$
	$G_{Nb:Cr:Sn} = 382818 + 2*GHSECR + 4*GHSERNB + 6*GHSERSN$
	$G_{Sn:Cr:Nb} = 308297 + 2*GHSECR + 6*GHSERNB + 4*GHSERSN$
	$G_{Cr:Sn:Nb} = 823756 + 4*GHSECR + 6*GHSERNB + 2*GHSERSN$
C36	$G_{Cr:Sn:Nb} = 983794 + 4*GHSECR + 16*GHSERNB + 4*GHSERSN$
(Cr,Nb,Sn) ₄	$G_{Sn:Cr:Nb} = 906444 + 4*GHSECR + 16*GHSERNB + 4*GHSERSN$
(Cr,Nb,Sn) ₄ (Cr,Nb,Sn) ₁₆	$G_{Sn:Nb:Cr} = 143499 + 16*GHSECR + 4*GHSERNB + 4*GHSERSN$
	$G_{Cr:Nb:Sn} = 1501474 + 4*GHSECR + 4*GHSERNB + 16*GHSERSN$
	$G_{Nb:Sn:Cr} = 145348 + 16*GHSECR + 4*GHSERNB + 4*GHSERSN$
	$G_{Nb:Cr:Sn} = 1588883 + 4*GHSECR + 4*GHSERNB + 16*GHSERSN$

2.5 SYSTEME CR-NB-ZR

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Cr-Nb-Zr. En complément des données de la littérature [29–32], nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases C14 et C36. Rappelons tout d’abord les trois sous-systèmes binaires Cr-Nb, Nb-Zr et Zr-Cr du système ternaire Cr-Nb-Zr comme illustré en figure 28.

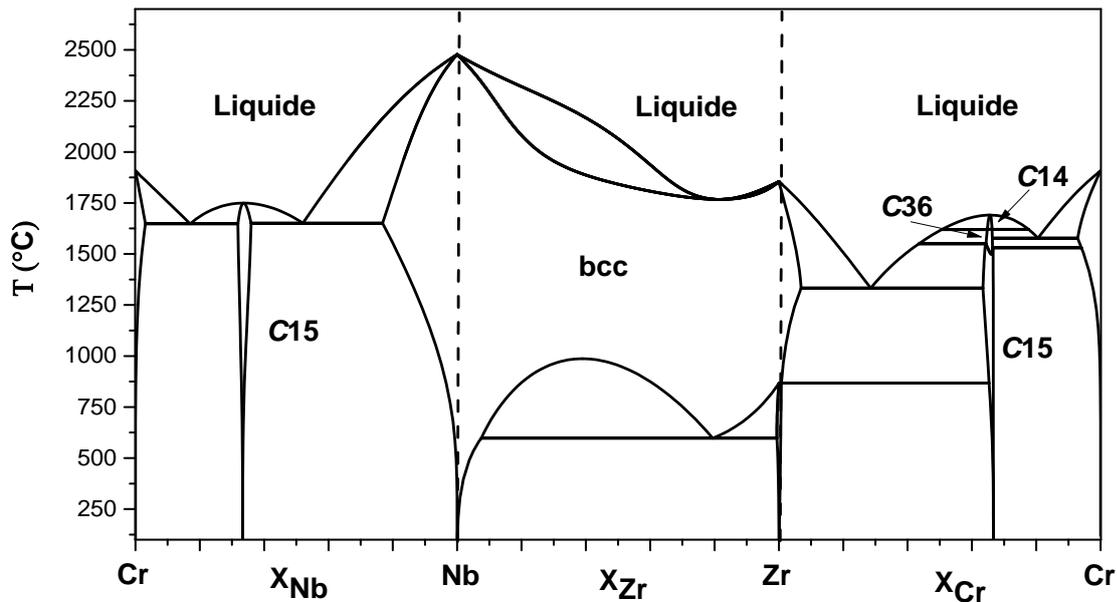


Figure 28: Systèmes binaires Cr-Nb, Nb-Zr et Zr-Cr.

Remarquons en figure 28 le large domaine de solution solide bcc centré sur le système Nb-Zr. Notons également que la température du liquidus pour les trois systèmes binaires est relativement comparable à l’exception de la région proche du Nb pur.

2.5.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Le système Cr-Nb-Zr a été étudié expérimentalement par Kim *et al.* [29], Kornilov *et al.* [33] et Wang *et al.* [31]. Kim *et al.* [29] et Wang *et al.* [31] ont déterminé expérimentalement les coupes isothermes à 1300 °C dans la partie riche en Cr. Leurs mesures présentent de très bons accords entre elles. Kornilov *et al.* [33] ont déterminé une coupe isoplète à 66 at.% de Cr mais ont établi que la phase C36 est stable dans ce système. La figure 29 représente la section isotherme à 1300 °C de ce système modélisé par Lu *et al.* [32] et comparée aux mesures de Kim *et al.* [29].

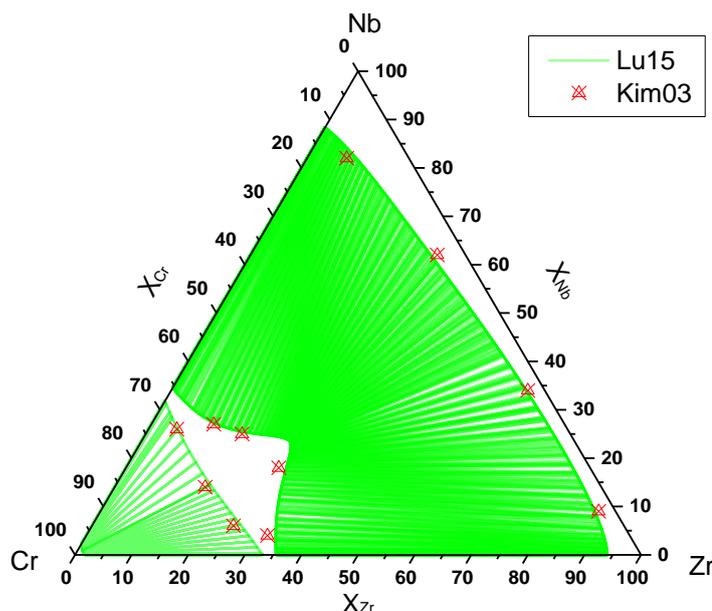


Figure 29: Section isotherme du système Cr-Nb-Zr calculée à 1300 °C par Lu15 [32] comparée aux mesures de Kim03 [29].

Cette section isotherme se distingue par la forme assez originale du domaine d'existence de la phase C15. Ce domaine s'explique par le fait que la solution solide bcc du système Nb-Zr est répulsive et que le composé Nb₂Zr en structure C15 est proche de la stabilité. Cette section isotherme révèle également l'existence d'un très large domaine biphasé C15 + bcc qui recouvre la quasi-totalité de la section isotherme. Enfin, à des teneurs faibles en Cr, se situe le domaine monophasé bcc caractéristique du système binaire Nb-Zr.

Données thermodynamiques

A notre connaissance, il n'existe pas de mesures ou calculs de paramètres thermodynamiques relatifs au système ternaire Cr-Nb-Zr.

Modélisation thermodynamique

Le système Cr-Nb-Zr a récemment été modélisé par Lu *et al.* [32]. Lu *et al.* [32] ont réévalué les systèmes Cr-Nb et Cr-Zr sur la base de calculs DFT et SQS.

2.5.2 Modélisation thermodynamique

La modélisation thermodynamique de Lu *et al.* [32] est en très bon accord avec les différentes études expérimentales. Cependant, le choix des paramètres utilisés par Lu *et al.* [32] nous semble discutable. En effet, afin de décrire le domaine d'homogénéité de la phase C15, Lu *et al.* [32] ont utilisé deux

paramètres d'interaction binaires de la phase C15 dans le système Nb-Zr ainsi qu'un paramètre ternaire. Sachant que la phase C15 n'est pas stable dans le système Nb-Zr il est difficile d'interpréter physiquement le sens des paramètres d'interaction binaires existants entre *end-members* métastables. Nous avons donc réévalué ce système en utilisant deux paramètres d'interaction ternaires. Nous noterons que la description de la solution solide bcc a été reprise de Lu *et al.* [32]. En figure 30, nous avons reporté la section isotherme calculée à 1300 °C de ce système comparée aux mesures de la littérature [29].

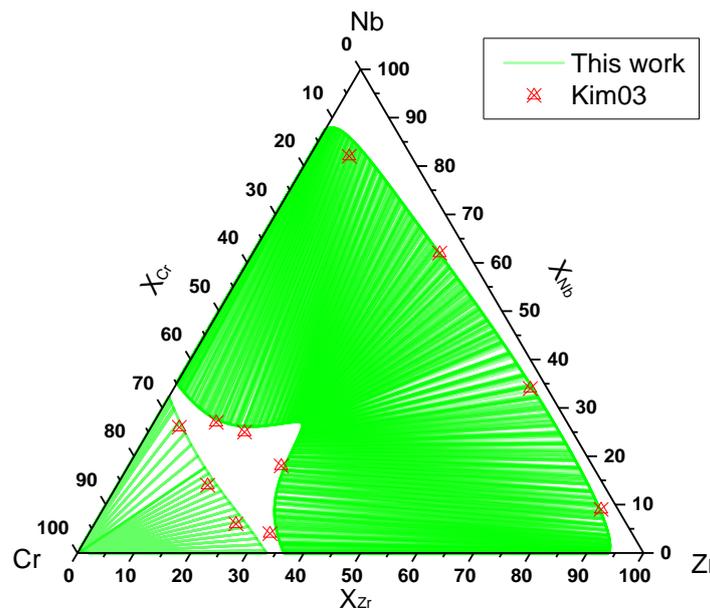


Figure 30: Section isotherme du système Cr-Nb-Zr calculée à 1300 °C comparée aux mesures de Kim03 [29].

Discussion

Notre modélisation a été effectuée en utilisant moins de paramètres que Lu *et al.* [32] tout en présentant un accord comparable avec les données expérimentales comme représenté en figure 0.

Conclusion

Le système Cr-Nb-Zr a fait l'objet de calculs DFT et a été modélisé thermodynamiquement. Les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases de Laves ont été calculées par DFT. De même, les enthalpies de mélange des solutions solides binaires fcc, bcc et hcp ont été calculées.

La prédiction du système ternaire a été obtenue à partir des modèles des trois systèmes binaires ainsi que par l'utilisation de deux paramètres ternaires.

Les paramètres ternaires optimisés et calculés de ce système sont résumés dans le tableau 8.

Tableau 8: Paramètres optimisés du système Cr-Nb-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
bcc	${}^0L_{\text{Cr,Nb,Zr}} = -5000$ ${}^1L_{\text{Cr,Nb,Zr}} = -10200$ ${}^2L_{\text{Cr,Nb,Zr}} = 69500$
C14 (Cr,Nb,Zr) ₄ (Cr,Nb,Zr) ₂ (Cr,Nb,Zr) ₆	$G_{\text{Cr:Nb:Zr}} = 753299 + 4*GHSECR + 2*GHSERNB + 6*GHSEZR$ $G_{\text{Zr:Nb:Cr}} = 50676 + 6*GHSECR + 2*GHSERNB + 4*GHSEZR$ $G_{\text{Nb:Zr:Cr}} = 232337 + 6*GHSECR + 4*GHSERNB + 2*GHSEZR$ $G_{\text{Nb:Cr:Zr}} = 335767 + 2*GHSECR + 4*GHSERNB + 6*GHSEZR$ $G_{\text{Zr:Cr:Nb}} = 60678 + 2*GHSECR + 6*GHSERNB + 4*GHSEZR$ $G_{\text{Cr:Zr:Nb}} = 986560 + 4*GHSECR + 6*GHSERNB + 2*GHSEZR$
C15 (Cr,Nb,Zr) ₂ (Cr,Nb,Zr) ₁	${}^0L_{\text{Cr:Zr,Cr,Nb}} = -140650$ ${}^0L_{\text{Cr:Nb,Zr}} = -18000$
C36 (Cr,Nb,Zr) ₄ (Cr,Nb,Zr) ₄ (Cr,Nb,Zr) ₁₆	$G_{\text{Cr:Zr:Nb}} = 847500 + 4*GHSECR + 16*GHSERNB + 4*GHSEZR$ $G_{\text{Zr:Cr:Nb}} = 829117 + 4*GHSECR + 16*GHSERNB + 4*GHSEZR$ $G_{\text{Zr:Nb:Cr}} = -70241 + 16*GHSECR + 4*GHSERNB + 4*GHSEZR$ $G_{\text{Cr:Nb:Zr}} = 1756055 + 4*GHSECR + 4*GHSERNB + 16*GHSEZR$ $G_{\text{Nb:Zr:Cr}} = -67632 + 16*GHSECR + 4*GHSERNB + 4*GHSEZR$ $G_{\text{Nb:Cr:Zr}} = 1734867 + 4*GHSECR + 4*GHSERNB + 16*GHSEZR$

2.6 SYSTEME CR-SN-ZR

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Cr-Sn-Zr. Notons qu'à notre connaissance, aucune donnée relative à ce système n'est disponible dans la littérature. Nous avons donc déterminé une section isotherme partielle à 900 °C par synthèse et caractérisation d'alliages équilibrés. En outre, les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases C14 et C36 ont été calculées par DFT. Rappelons tout d'abord les trois sous-systèmes binaires Cr-Sn, Sn-Zr et Zr-Cr du système ternaire Cr-Sn-Zr comme illustré en figure 31.

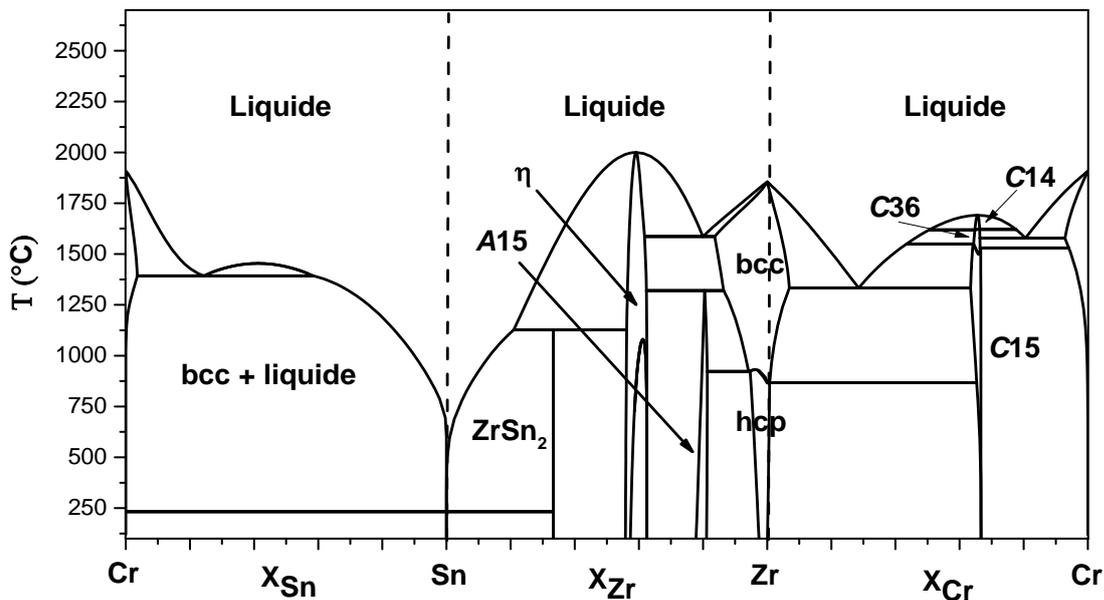


Figure 31: Systèmes binaires Cr-Sn, Sn-Zr et Zr-Cr.

Remarquons en figure 31 l'écart très important entre les températures de fusion de Cr et Zr comparées à celle de Sn. Nous pouvons donc nous attendre à ce que, dans le système ternaire, la phase liquide apparaisse dès 232 °C, à une composition proche de Sn pur.

2.6.1 Etudes expérimentales

Protocole expérimental

Afin de déterminer les principaux équilibres de phases du système Cr-Sn-Zr, nous avons synthétisé trois alliages dont les compositions sont reportées en figure 32. Ces alliages ont été placés en regard des phases intermétalliques binaires de façon à mesurer les équilibres impliquant ces phases. Notons, en

outre, que les alliages à forte teneur en Sn n'ont pas pu être synthétisés et n'ont donc pas été représentés.

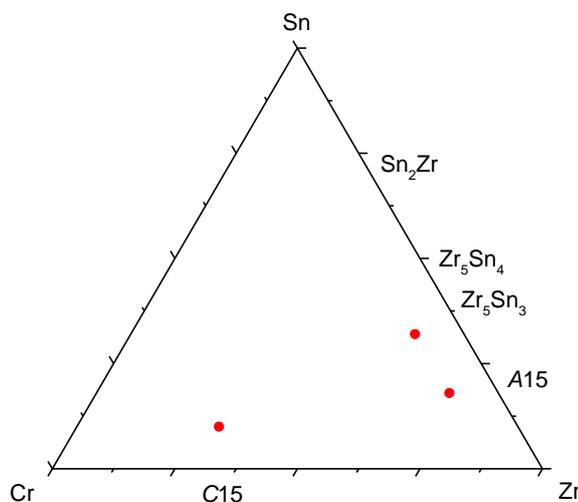


Figure 32: Composition des alliages Cr-Sn-Zr synthétisés.

Ces échantillons ont été caractérisés par microsonde de Castaing et par diffraction des rayons X (affinement Rietveld).

Le tableau 9 résume les compositions et traitements thermiques des alliages Cr-Sn-Zr synthétisés.

Résultats expérimentaux

Les images BSE, les cartographies X de microsonde ainsi que les diffractogrammes des alliages Cr-Sn-Zr synthétisés, avec l'indexation des phases à l'équilibre ont été placés en annexe. Les résultats des caractérisations des échantillons Cr-Sn-Zr synthétisés sont résumés dans le tableau 9.

Tableau 9: Caractérisation des alliages Cr-Sn-Zr.

Composition nominale	Traitement thermique	Structure (DRX)	Paramètres de maille (Rietveld)	Composition (Microsonde)
$\text{Cr}_{61}\text{Sn}_{10}\text{Zr}_{29}$	20j à 900°C	C14	$a=5,192 \text{ \AA}; c=8,478 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{61}\text{Sn}_{6,2}\text{Zr}_{32,8}$
		Zr_5Sn_3	$a=8,467 \text{ \AA}; c=5,789 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{0,6}\text{Sn}_{36,5}\text{Zr}_{62,9}$
		bcc	$a=2,892 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{99}\text{Sn}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}$
$\text{Cr}_{10}\text{Sn}_{34}\text{Zr}_{56}$	20j à 900°C	C15	$a=7,243 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{64,3}\text{Sn}_{1,4}\text{Zr}_{34,3}$
		Zr_5Sn_3	$a=8,507 \text{ \AA}; c=5,819 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{0,9}\text{Sn}_{37}\text{Zr}_{62,1}$
$\text{Cr}_{10}\text{Sn}_{18}\text{Zr}_{72}$	20j à 900°C	C15	$a=7,211 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{63,6}\text{Sn}_{1,2}\text{Zr}_{35,2}$
		A15	$a=5,627 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{0,1}\text{Sn}_{19,7}\text{Zr}_{80,2}$
		Zr_5Sn_3	$a=8,460 \text{ \AA}; c=5,781 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{0,4}\text{Sn}_{37,7}\text{Zr}_{61,9}$

Discussion

Les caractérisations par diffraction des rayons X et microsonde de Castaing montrent que deux des trois alliages présentent trois phases à l'équilibre, les

phases C15, A15 et Zr_5Sn_3 et bcc, C14 et Zr_5Sn_3 tandis que le dernier alliage se situe dans l'équilibre biphasé entre les phases C15 et Zr_5Sn_3 comme reporté en figure 33.

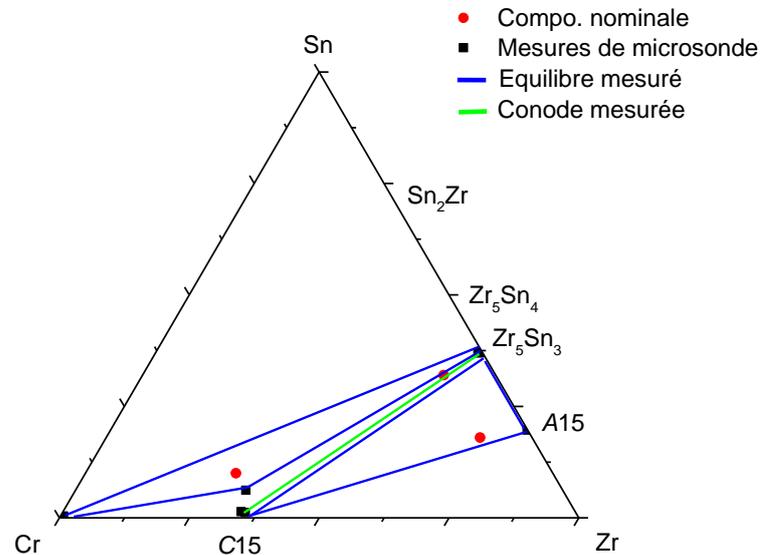


Figure 33: Section isotherme partielle expérimentale à 900 °C du système Cr-Sn-Zr.

Remarquons en premier lieu la présence tout à fait inhabituelle, au sein du diagramme, d'une phase C14 contenant plus de 9 at.% de Sn. Cette phase provient probablement du système binaire Cr-Zr dans lequel elle est stable entre 1635 °C et 1673 °C et serait donc stabilisée à plus basse température par la substitution du Cr par Sn. On en déduit en outre l'existence des trois équilibres biphasés entre les phases C14 et bcc, les phases C14 et Zr_5Sn_3 ainsi qu'entre les phases C14 et C15. De même, nous pouvons déduire des équilibres mesurés, deux équilibres triphasés supplémentaires entre les phases bcc, C15 et C14 d'une part et entre les phases Zr_5Sn_3 , C15 et C14 d'autre part.

Remarquons de plus que les paramètres de maille des phases A15, bcc et Zr_5Sn_3 à l'équilibre dans ces alliages sont très proches de ceux déterminés dans les systèmes binaires ($a = 5,625 \text{ \AA}$ [34], $a = 2,888 \text{ \AA}$ [35], $a = 8,480 \text{ \AA}$ et $c = 5,804 \text{ \AA}$ [36] respectivement). Ceci indique une très faible solubilité de ces phases dans le système ternaire, en accord avec les mesures de microsonde. De même, la phase C15 présente un domaine d'homogénéité qui s'étend sur environ 1,5 at.% dans le système ternaire.

Conclusion

Afin de déterminer quelques équilibres de phases de la section isotherme à 900 °C du système Cr-Sn-Zr, trois nuances d'alliages ont été synthétisées, recuites et caractérisées par microsonde de Castaing et diffraction des rayons X (analyse par la méthode de Rietveld).

Nous avons mis en évidence deux équilibres triphasés entre les phases C14, la solution solide bcc de Cr et la phase Zr_5Sn_3 d'une part et entre les phases C15, A15 et Zr_5Sn_3 d'autre part. Nous avons également mis en évidence un équilibre biphasé entre les phases C15 et Zr_5Sn_3 .

2.6.2 Calculs DFT

Nous avons reporté en figure 34 les enthalpies de formation des phases C14, C15 et C36 le long de la ligne Cr_2Zr - Sn_2Zr .

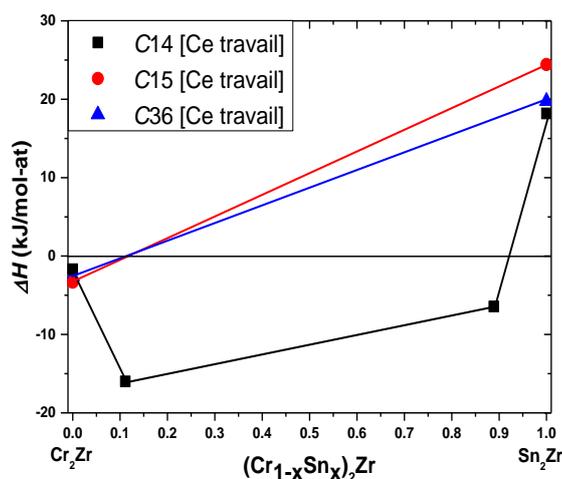


Figure 34: Calcul des enthalpies de formation le long de la ligne Cr_2Zr - Sn_2Zr .

Nos calculs montrent que la phase C14 présente un *end-member* ternaire dont l'enthalpie de formation est négative et dont la composition est très proche de celle de la phase C14 ternaire mise en évidence expérimentalement à 900 °C. Nous noterons que l'existence de cet *end-member* est due au modèle à trois sous-réseaux que nous avons adopté pour cette phase.

2.6.3 Modélisation thermodynamique

Evaluation Calphad

Afin de modéliser ce système, les équilibres de phases que nous avons mesurés ont été pris en compte. Nous avons utilisé un terme entropique pour le *end-member* ternaire de la phase C14 dont la composition est la plus proche de celle mesurée expérimentalement. En outre, un terme d'interaction attractif a été ajouté entre cet *end-member* ternaire et le *end-member* binaire ordonné à la composition Cr_2Zr . Le résultat de notre modélisation est reporté en figure 35 et comparé à la section isotherme expérimentale partielle que nous avons déterminée. En figure 36, nous avons reporté la section isotherme à 1400 °C de ce système.

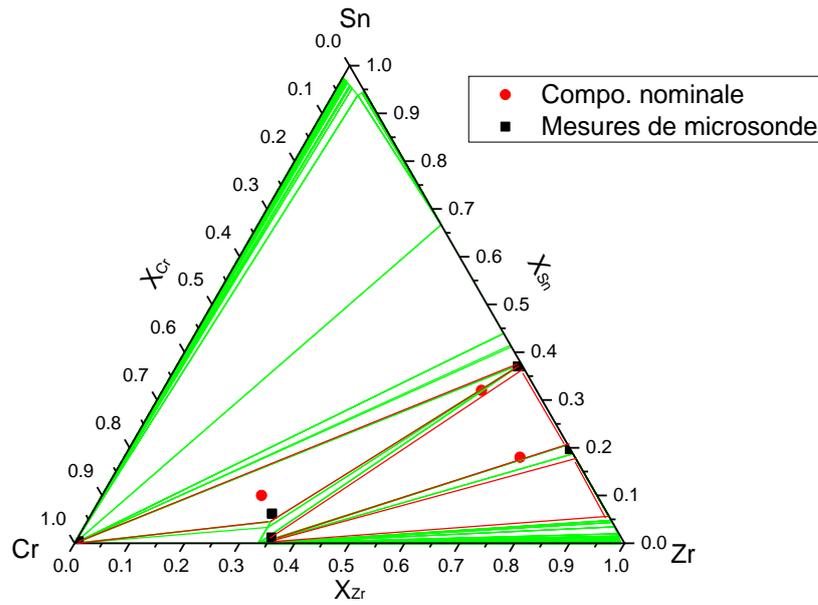


Figure 35: Section isotherme calculée à 900 °C du système Cr-Sn-Zr comparée aux mesures de microsonde.

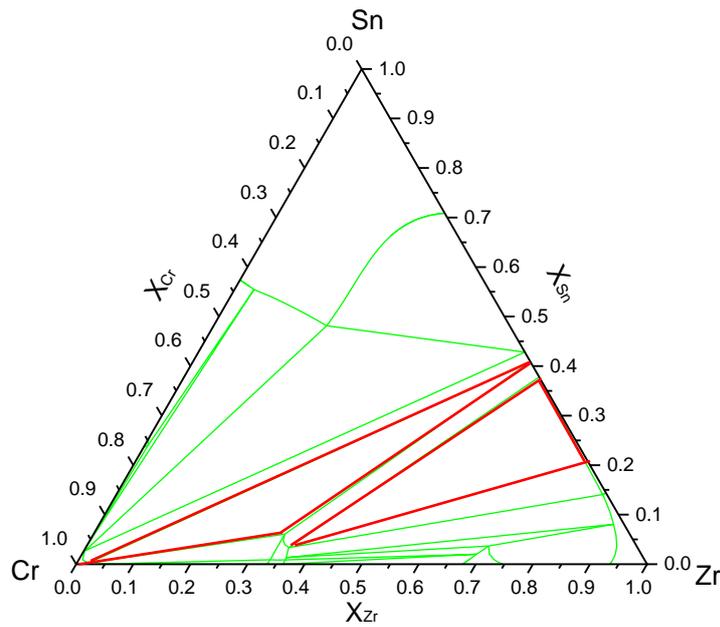


Figure 36: Section isotherme calculée à 1400 °C du système Cr-Sn-Zr comparée aux mesures de microsonde.

Discussion

Remarquons que la section isotherme calculée à 900 °C présente des équilibres de phases dont les compositions sont en très bon accord avec les mesures de microsonde comme reporté en figure 33. Les compositions calculées dans les

équilibres triphasés sont égales aux mesures expérimentales avec une erreur de ± 1 at%. En outre, remarquons que l'utilisation d'un modèle à trois sous-réseaux pour la phase C14 a pour conséquence l'existence d'un *end-member* ternaire dont la composition est très proche de celle mesurée expérimentalement et proche de la stabilité. Il aurait donc été bien moins judicieux de modéliser ce système en utilisant un modèle à deux sous-réseaux de la phase C14. Enfin, avec la figure 35, nous montrons qu'avec l'augmentation de la température, le domaine d'homogénéité de la phase C14 ternaire s'étend vers la phase C14 binaire ordonnée à la composition Cr₂Zr.

Conclusion

Le système Cr-Sn-Zr a été étudié expérimentalement, a fait l'objet de calculs DFT et a finalement été modélisé thermodynamiquement. L'étude expérimentale a été effectuée afin de déterminer quelques équilibres de phase de la section isotherme à 900 °C du système Cr-Sn-Zr. En outre, les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases C14 et C36 ont été calculées par DFT. La prédiction du système ternaire à partir des modèles des trois systèmes binaires reproduit correctement les données expérimentales obtenues dans le cadre de la thèse.

Les paramètres ternaires optimisés et calculés de ce système sont résumés dans le tableau 10.

Tableau 10: Paramètres optimisés du système Cr-Sn-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
C14 (Cr,Sn,Zr) ₄ (Cr,Sn,Zr) ₂ (Cr,Sn,Zr) ₆	$G_{Cr:Sn:Zr} = 966809 + 4 * GHSECR + 2 * GHSERSN + 6 * GHSEZR$ $G_{Zr:Sn:Cr} = -192018 - 40 * T + 6 * GHSECR + 2 * GHSERSN + 4 * GHSEZR$ $G_{Sn:Zr:Cr} = 407848 + 6 * GHSECR + 4 * GHSERSN + 2 * GHSEZR$ $G_{Sn:Cr:Zr} = 132860 + 2 * GHSECR + 4 * GHSERSN + 6 * GHSEZR$ $G_{Zr:Cr:Sn} = -77206 + 2 * GHSECR + 6 * GHSERSN + 4 * GHSEZR$ $G_{Cr:Zr:Sn} = 531853 + 4 * GHSECR + 6 * GHSERSN + 2 * GHSEZR$ ${}^0L_{Zr:Cr,Sn:Cr} = -105000$
C36 (Cr,Sn,Zr) ₄ (Cr,Sn,Zr) ₄ (Cr,Sn,Zr) ₁₆	$G_{Cr:Zr:Sn} = 1048332 + 4 * GHSECR + 16 * GHSERSN + 4 * GHSEZR$ $G_{Zr:Cr:Sn} = 1030802 + 4 * GHSECR + 16 * GHSERSN + 4 * GHSEZR$ $G_{Zr:Sn:Cr} = 149604 + 16 * GHSECR + 4 * GHSERSN + 4 * GHSEZR$ $G_{Cr:Sn:Zr} = 1307473 + 4 * GHSECR + 4 * GHSERSN + 16 * GHSEZR$ $G_{Sn:Zr:Cr} = 148836 + 16 * GHSECR + 4 * GHSERSN + 4 * GHSEZR$ $G_{Sn:Cr:Zr} = 889553 + 4 * GHSECR + 4 * GHSERSN + 16 * GHSEZR$

2.7 SYSTEME FE-NB-SN

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Fe-Nb-Sn. Notons qu'à notre connaissance, aucune donnée relative à ce système n'est disponible dans la littérature. Nous avons donc déterminé une section isotherme partielle à 700 °C par synthèse et caractérisation d'alliages équilibrés. En outre, les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases C14 et C36 ont été calculées par DFT. Rappelons tout d'abord les trois sous-systèmes binaires Fe-Nb, Nb-Sn et Sn-Fe du système ternaire Fe-Nb-Sn comme illustré en figure 37.

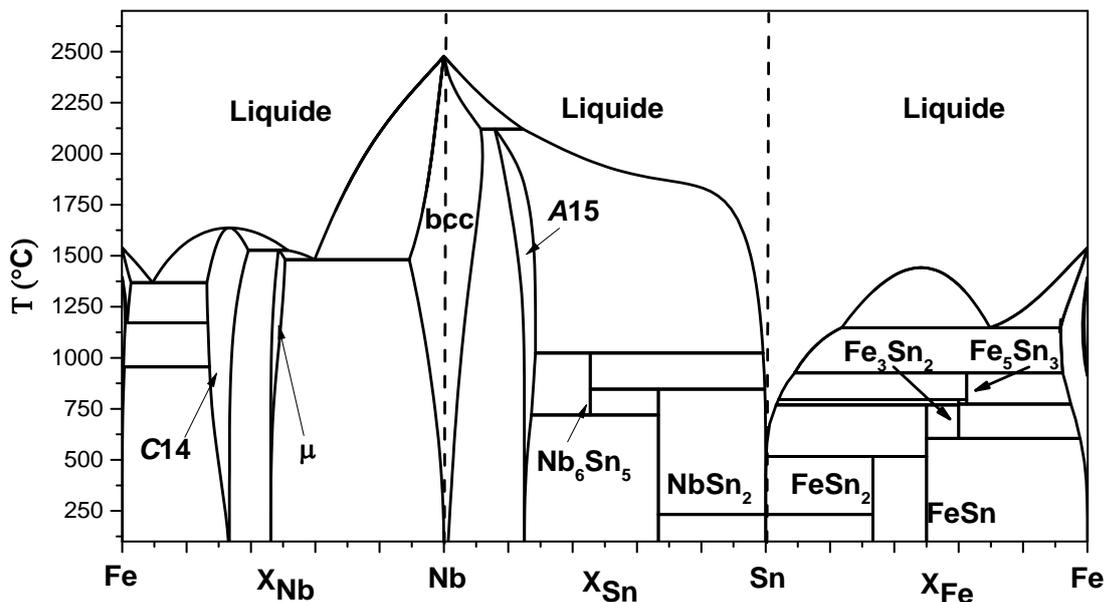


Figure 37: Systèmes binaires Fe-Nb, Nb-Sn et Sn-Fe.

Remarquons en figure 37 la très grande différence de température de fusion des éléments purs Nb et Sn qui sont respectivement le plus réfractaire et le moins réfractaire de notre système d'étude. Comme dans le cas du système Cr-Nb-Sn, l'écart très important entre les températures de fusion de Nb et de Sn complique singulièrement l'étude expérimentale du système ternaire.

2.7.1 Etudes expérimentales

Protocole expérimental

Afin de déterminer les équilibres de phases du système Fe-Nb-Sn, nous avons synthétisé trois alliages dont les compositions sont reportées en Figure 38. Ces alliages ont été placés en regard des phases intermétalliques binaires de façon à mesurer les équilibres impliquant ces phases. Notons, en outre, que les alliages

à forte teneur en Sn n'ont pas pu être synthétisés et n'ont donc pas été représentés.

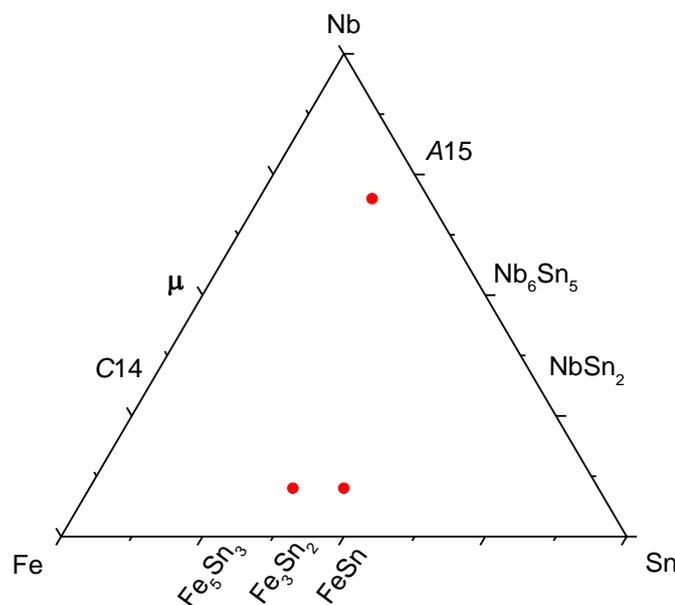


Figure 38: Composition des alliages Fe-Nb-Sn synthétisés.

Ces échantillons ont été caractérisés par microsonde de Castaing et par diffraction des rayons X (affinement Rietveld).

Le tableau 11 résume les compositions et traitements thermiques des alliages Fe-Nb-Sn synthétisés.

Résultats expérimentaux

Les images BSE, les cartographies X de microsonde ainsi que les diffractogrammes des alliages Fe-Nb-Sn synthétisés, avec l'indexation des phases à l'équilibre ont été placés en annexe.

Les résultats des caractérisations des échantillons Fe-Nb-Sn synthétisés sont résumés dans le Tableau 11.

Tableau 11: Caractérisation des alliages Fe-Nb-Sn.

Composition nominale	Traitement thermique	Structure (DRX)	Paramètres de maille (Rietveld)	Composition (Microsonde)
Fe ₁₀ Nb ₇₀ Sn ₂₀	40j à 700°C	C14 A15	a=4,852 Å; c=7,904 Å a=5,279 Å	Fe _{66,4} Nb _{32,7} Sn _{0,9} Fe _{0,7} Nb _{76,4} Sn _{22,9}
Fe ₅₄ Nb ₁₀ Sn ₃₆	40j à 700°C	C14 A5* FeSn	a=4,880 Å; c=7,940 Å a=5,835 Å; c=3,183 Å a=5,299 Å; c=4,448 Å	Fe _{66,4} Nb _{32,5} Sn _{1,1} Fe _{0,3} Nb _{0,2} Sn _{99,5} Fe _{50,1} Nb _{0,1} Sn _{49,8}
Fe ₄₅ Nb ₁₀ Sn ₄₅	40j à 700°C	C14 A5* FeSn	a=4,868 Å; c=7,931 Å a=5,830 Å; c=3,181 Å a=5,296 Å; c=4,448 Å	Fe _{67,4} Nb _{31,5} Sn _{1,1} Fe _{0,0} Nb _{0,1} Sn _{99,9} Fe _{50,4} Nb _{0,1} Sn _{49,5}

*Sn liquide retransformé en A5 après refroidissement

Discussion

Les caractérisations par diffraction des rayons X et microsonde de Castaing montrent que deux alliages recuits à 700 °C présentent trois phases à l'équilibre, la phase C14, FeSn et la phase A5 issue de la solidification de la phase liquide tandis que le troisième alliage se situe dans l'équilibre biphasé entre les phases C14 et A15 comme reporté en Figure 39.

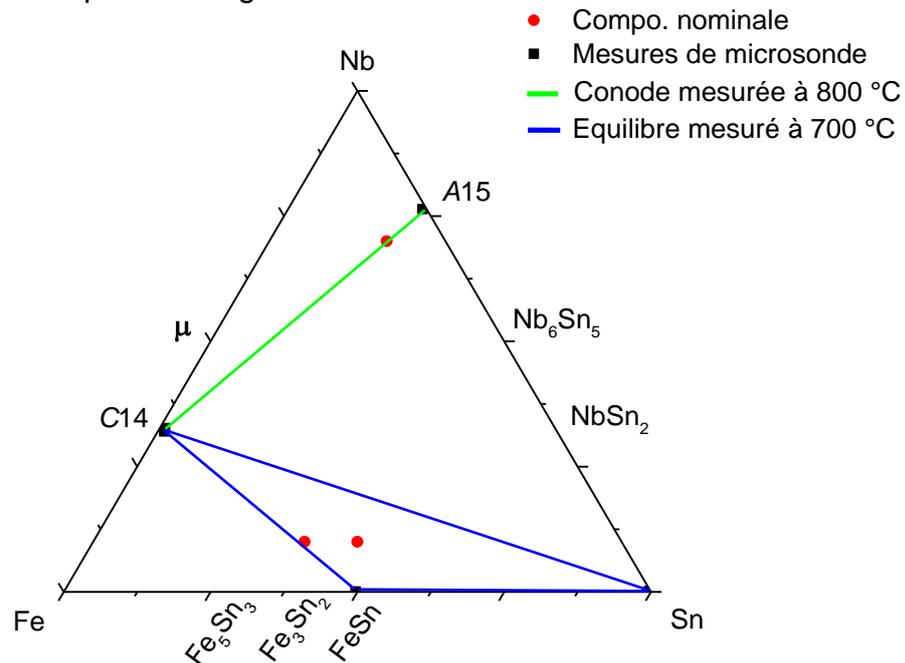


Figure 39: Section isotherme expérimentale du système Fe-Nb-Sn.

Remarquons que les paramètres de maille des phases A15 et A5 issues de la solidification de la phase liquide sont très proches de ceux déterminés dans les systèmes binaires ($a=5,286$ Å [28], $a=5,829$ Å et $c=3,180$ Å [37] respectivement). Ceci indique une très faible solubilité de ces phases dans le

système ternaire, en accord avec les mesures de microsonde. En revanche, la phase C14 présente un domaine d'homogénéité qui s'étend sur 1 at.% environ dans le système ternaire.

Conclusion

Afin de déterminer les équilibres de phases du système Fe-Nb-Sn, trois nuances d'alliages ont été synthétisées, recuites à 700 °C et caractérisées par microsonde de Castaing et diffraction des rayons X (analyse par la méthode de Rietveld).

L'alliage $\text{Fe}_{10}\text{Nb}_{68}\text{Sn}_{22}$ recuit à 700 °C révèle la présence d'un équilibre biphasé entre la phase C14 ordonnée à la stœchiométrie Fe_2Nb et la phase A15 ordonnée à la composition Nb_3Sn , tandis que les alliages $\text{Fe}_{54}\text{Nb}_{10}\text{Sn}_{36}$ et $\text{Fe}_{45}\text{Nb}_{10}\text{Sn}_{45}$ recuits à 700 °C se situent dans l'équilibre triphasé entre la phase C14 ordonnée à la stœchiométrie Fe_2Nb , la phase FeSn et la phase A5 issue de la solidification de la phase liquide. Enfin, notre étude n'a pas mis en évidence l'existence dans ce système de phases purement ternaires.

2.7.2 Modélisation thermodynamique

Evaluation Calphad

Dans le cas du système Fe-Nb-Sn, une simple combinaison des modélisations des trois systèmes binaires a conduit par projection à une description du système ternaire en accord avec les données expérimentales mesurées dans le cadre de la thèse comme reporté en figure 40. En figure 41, nous avons reporté la projection liquidus de ce système sur laquelle nous avons indiqué les domaines de solidification.

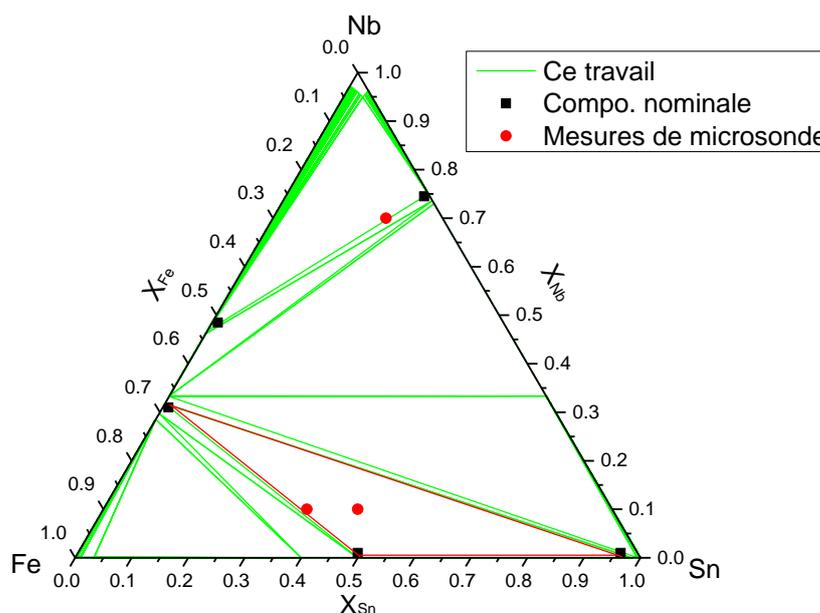


Figure 40: Section isotherme calculée à 700 °C du système Fe-Nb-Sn.

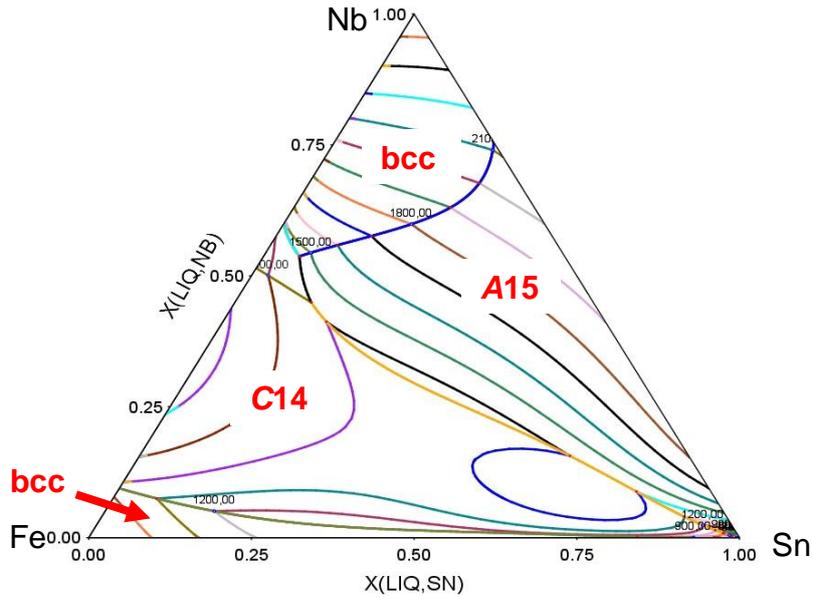


Figure 41: Projection liquidus calculée du système Fe-Nb-Sn et domaine de solidification.

Conclusion

Le système Fe-Nb-Sn a été étudié expérimentalement, a fait l'objet de calculs DFT et a finalement été modélisé thermodynamiquement. L'étude expérimentale a été effectuée afin de déterminer quelques équilibres de phase de la section isotherme à 700 °C. En outre, les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases C14, C15 et C36 ont été calculées par DFT.

La prédiction du système ternaire à partir des modèles des trois systèmes binaires reproduit correctement les données expérimentales obtenues dans le cadre de la thèse.

Les paramètres ternaires calculés de ce système sont résumés dans le tableau 12.

Tableau 12: Paramètres optimisés du système Fe-Nb-Sn.

Phase	Paramètres (J/mol)
C14	$G_{\text{Fe:Nb:Sn}} = 830268 + 4 * \text{GHSE RFE} + 2 * \text{GHSE RN B} + 6 * \text{GHSE RSN}$
$(\text{Fe,Nb,Sn})_4$ $(\text{Fe,Nb,Sn})_2(\text{Fe,Nb,Sn})_6$	$G_{\text{Sn:Nb:Fe}} = 225731 + 6 * \text{GHSE RFE} + 2 * \text{GHSE RN B} + 4 * \text{GHSE RSN}$
	$G_{\text{Nb:Sn:Fe}} = -58986 + 6 * \text{GHSE RFE} + 4 * \text{GHSE RN B} + 2 * \text{GHSE RSN}$
	$G_{\text{Nb:Fe:Sn}} = 283490 + 2 * \text{GHSE RFE} + 4 * \text{GHSE RN B} + 6 * \text{GHSE RSN}$
	$G_{\text{Sn:Fe:Nb}} = 263229 + 2 * \text{GHSE RFE} + 6 * \text{GHSE RN B} + 4 * \text{GHSE RSN}$
	$G_{\text{Fe:Sn:Nb}} = 696282 + 4 * \text{GHSE RFE} + 6 * \text{GHSE RN B} + 2 * \text{GHSE RSN}$
	C36
$(\text{Fe,Nb,Sn})_4$ $(\text{Fe,Nb,Sn})_4(\text{Fe,Nb,Sn})_{16}$	$G_{\text{Sn:Fe:Nb}} = 899991 + 4 * \text{GHSE RFE} + 16 * \text{GHSE RN B} + 4 * \text{GHSE RSN}$
	$G_{\text{Fe:Nb:Sn}} = 1781043 + 4 * \text{GHSE RFE} + 4 * \text{GHSE RN B} + 16 * \text{GHSE RSN}$
	$G_{\text{Nb:Sn:Fe}} = -191483 + 16 * \text{GHSE RFE} + 4 * \text{GHSE RN B} + 4 * \text{GHSE RSN}$
	$G_{\text{Nb:Fe:Sn}} = 1676345 + 4 * \text{GHSE RFE} + 4 * \text{GHSE RN B} + 16 * \text{GHSE RSN}$

2.8 SYSTEME FE-NB-ZR

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Fe-Nb-Zr. En complément des données de la littérature [21,38–47], nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases μ , C14 et C36.

Rappelons tout d'abord les trois sous-systèmes binaires Fe-Nb, Nb-Zr et Zr-Fe du système ternaire Fe-Nb-Zr comme illustré en figure 42.

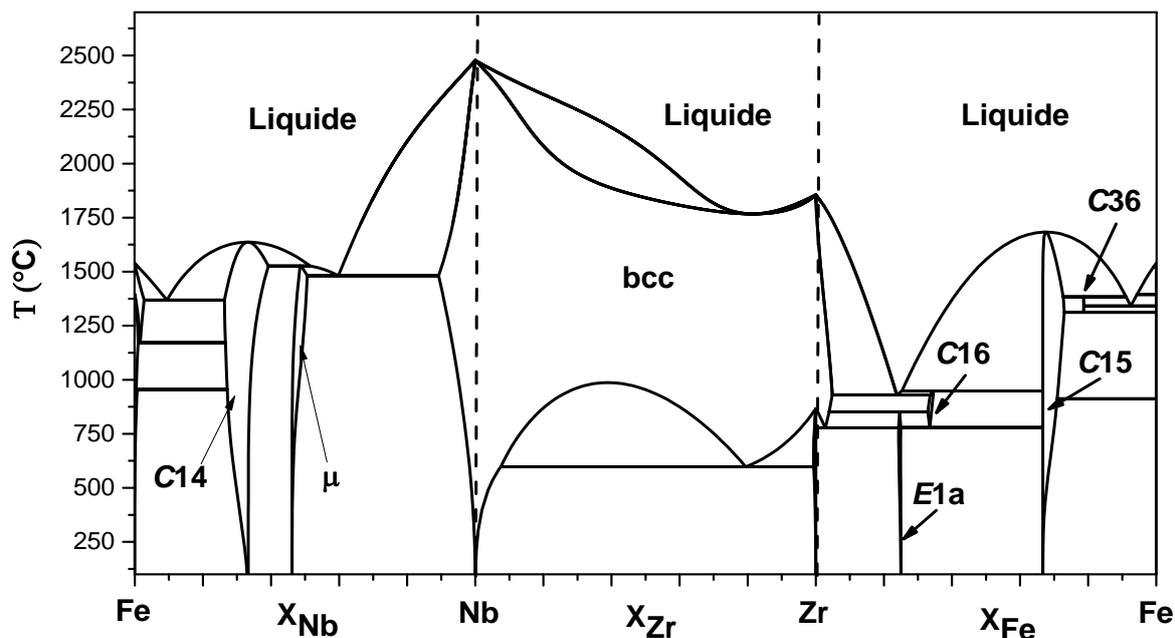


Figure 42: Systèmes binaires Fe-Nb, Nb-Zr et Zr-Fe.

Remarquons l'écart relativement important entre la température du liquidus dans le système Nb-Zr comparée à celle des deux réactions eutectiques situées de part et d'autre de ce système binaire. Remarquons en outre, la présence d'un large domaine de solution solide bcc centré sur le système Nb-Zr.

2.8.1 Revue bibliographique

Présentation du système ternaire

Le système Fe-Nb-Zr a été initialement étudié par Alekseeva *et al.* [45] et Korotkova *et al.* [46] qui ont déterminé sept coupes isothermes de ce système entre 500 °C à 1200 °C. Plus récemment, plusieurs chercheurs [21,38–44,47] ont à nouveau étudié expérimentalement ce système. La figure 43 représente la section isotherme expérimentale à 800 °C déterminée par Granovsky *et al.* [40].

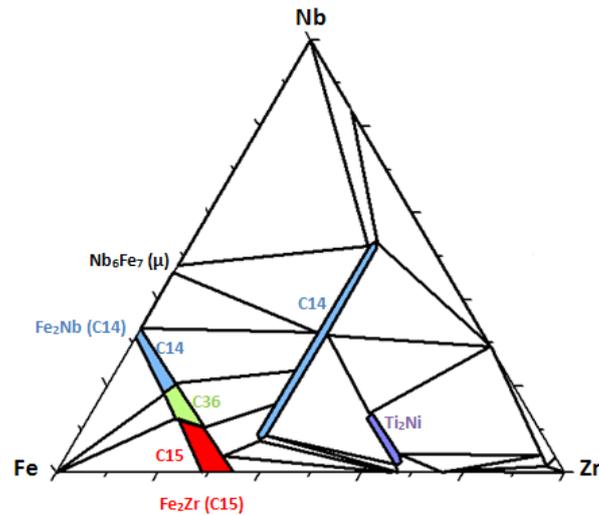


Figure 43: Section isotherme du système Fe-Nb-Zr mesurée à 800 °C [40].

Un point tout à fait remarquable de ce diagramme est la double extension $\text{Fe}_2(\text{Zr},\text{Nb})$ et $(\text{Fe},\text{Nb})_2\text{Zr}$ en structure C14. Ceci s'explique car la phase C14 ordonnée aux compositions Fe_2Zr et Nb_2Zr est très proche de la stabilité, ce qui permet la substitution de Zr par Nb sur les sites de forte coordinence des phases de Laves et la substitution de Fe par Nb sur les sites de faibles coordinences de la structure C14.

Remarquons de plus l'existence de la phase ternaire de structure type Ti_2Ni dans la partie pauvre en Nb.

Notons l'existence d'une controverse concernant la stabilité de la phase ternaire C36. En effet, cette phase a été observée expérimentalement par deux chercheurs [40,48]. Néanmoins leurs alliages ont été synthétisés avec du Zr fortement contaminé par l'oxygène et Stein *et al.* [17] ont montré la très grande influence de l'oxygène sur les équilibres de phases du système Fe-Zr. En outre, de nombreuses autres études [39,41,43,45–47] n'ont pas mis en évidence l'existence de la phase C36.

Données thermodynamiques

A notre connaissance, il n'existe pas de mesures ou calculs de paramètres thermodynamiques relatifs au système ternaire Fe-Nb-Zr.

Modélisation thermodynamique

A notre connaissance, il n'existe pas pour ce système de publication de son évaluation thermodynamique.

2.8.2 Etudes expérimentales

Protocole expérimental

Afin de déterminer si la phase ternaire C36 est stable dans le système Fe-Nb-Zr, l'alliage $\text{Fe}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$ a été synthétisé et recuit pendant trois semaines à 800 °C. Cet échantillon a ensuite été caractérisé par microsonde de Castaing et par diffraction des rayons X (affinement Rietveld).

Résultats expérimentaux

L'image BSE, la cartographie X de microsonde ainsi que le diffractogramme avec l'indexation des phases à l'équilibre ont été placés en annexe. Les caractérisations effectuées sur cet alliage ont révélé que seules les phases C14 et C15 sont stables dans cet alliage.

Conclusion

Afin de déterminer si la phase C36 est stable dans le système Fe-Nb-Zr, l'alliage $\text{Fe}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$ a été synthétisé, recuit à 800 °C pendant trois semaines et caractérisé par microsonde de Castaing et diffraction des rayons X (analyse par la méthode de Rietveld).

Cet alliage se situe sur une conode de l'équilibre biphasé C14 + C15 ce qui prouve que la phase ternaire C36 n'est pas stable à 800 °C.

2.8.3 Calculs DFT

La figure 44 représente les enthalpies de formation calculées à 0 K des *end-members* des phases C14, C15 et C36 le long de la ligne d'isocomposition à 66 at.% de Fe (ligne $\text{Fe}_2\text{Nb} - \text{Fe}_2\text{Zr}$).

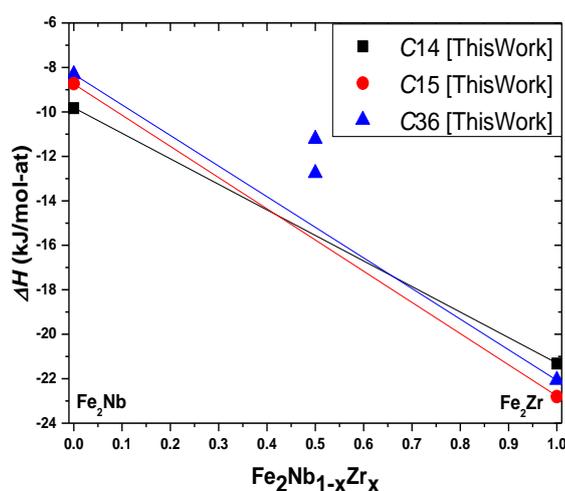


Figure 44: Calcul des enthalpies de formation le long de la ligne $\text{Fe}_2\text{Nb} - \text{Fe}_2\text{Zr}$.

Nos calculs révèlent que le long de la ligne Fe_2Nb - Fe_2Zr , la phase C36 n'est pas stable à 0 K.

2.8.4 Modélisation thermodynamique

Afin de modéliser le système ternaire Fe-Nb-Zr, tous les équilibres de phases déterminés par Liang *et al.* à 700 °C [48] et Ramos *et al.* à 800 °C, 900 °C [41,43] et Toffolon *et al.* à 900 °C [47] ont été pris en compte, à l'exception de ceux faisant intervenir la phase C36. En effet, du fait de notre étude expérimentale et de nos calculs DFT, nous n'avons pas considéré la phase C36 ternaire comme étant stable dans ce système. Plus généralement, les équilibres de phases dans la région pauvre en Zr ne font pas consensus au sein de la communauté scientifique. En effet, les mesures de Granovsky *et al.* [40], Tang *et al.* [49] et Liang *et al.* [48] ne sont pas compatibles entre elles. De ce fait, les mesures réalisées dans cette région du diagramme n'ont pas été considérées.

Le domaine d'homogénéité des phases de Laves a été optimisé en utilisant un paramètre d'interaction ternaire pour la phase C15 et cinq pour la phase C14. En outre, un paramètre d'interaction a été utilisé afin de décrire le domaine d'homogénéité de la phase Ti_2Ni .

Le résultat de notre modélisation résulte du meilleur compromis entre tous les équilibres de phases mesurés et est reporté en figure 45 à 47. En figure 48, nous avons reporté la projection liquidus que nous avons calculée ainsi que les domaines de solidification.

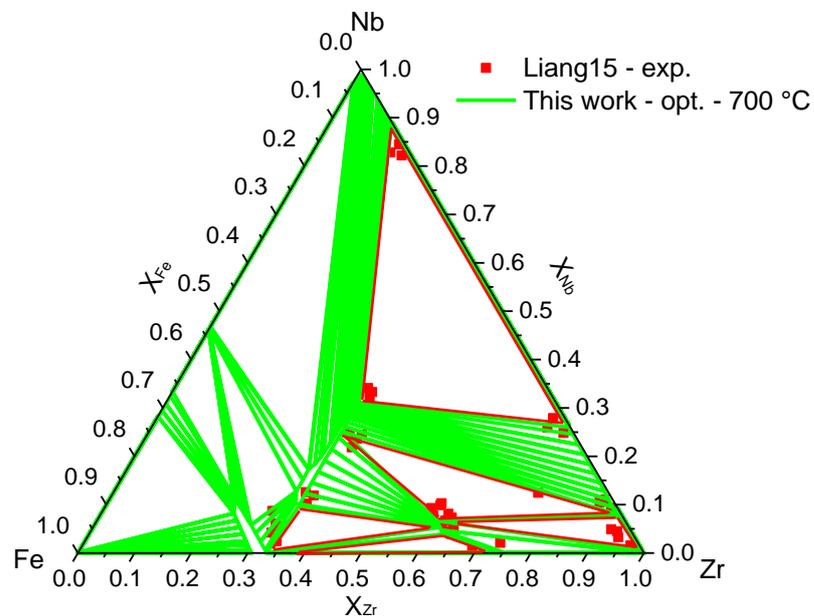


Figure 45: Section isotherme du système Fe-Nb-Zr calculée à 700 °C comparée aux mesures de Liang15 [48].

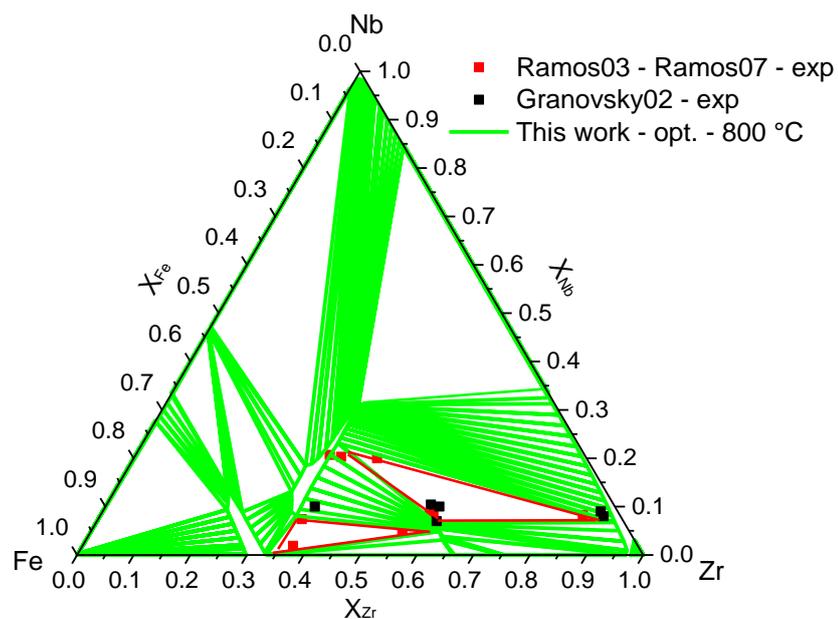


Figure 46: Section isotherme du système Fe-Nb-Zr calculée à 800 °C comparée aux mesures de Ramos03 [41] et Granovsky02 [40].

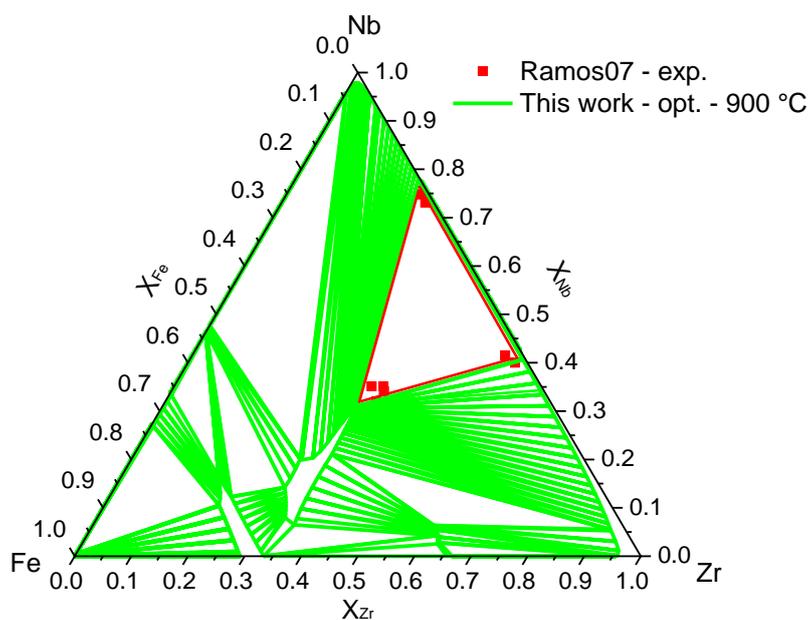


Figure 47: Section isotherme du système Fe-Nb-Zr calculée à 900 °C comparée aux mesures de Ramos07 [43].

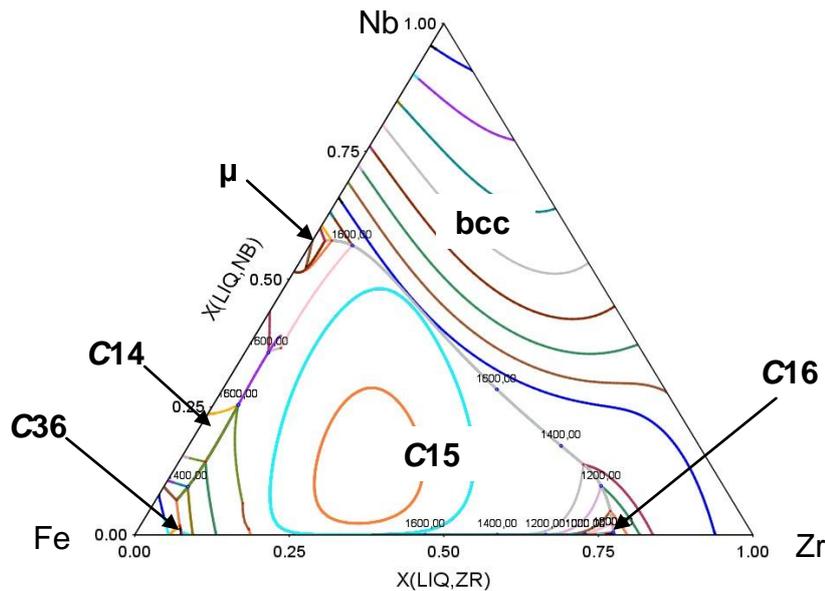


Figure 48: Projection liquidus calculée du système Fe-Nb-Zr et domaines de solidification.

Discussion

Notre modélisation thermodynamique du système Fe-Nb-Zr a été réalisée en utilisant le moins de paramètres ternaires possible. Notons que les coupes isothermes que nous avons calculées présentent de bons accords avec les mesures de Liang *et al.* [48], Ramos *et al.* [41,43] et Granovsky *et al.* [40] comme reporté en figures 45 à 47.

Conclusion

Le système Fe-Nb-Zr a fait l'objet de calculs DFT et a été modélisé thermodynamiquement. Les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases de Laves ont été calculées par DFT.

La prédiction du système ternaire a été obtenue à partir des modèles des trois systèmes binaires ainsi que par l'utilisation de paramètres ternaires.

Les paramètres calculés et optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 13.

Tableau 13: Paramètres optimisés du système Fe-Nb-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
C14 (Fe,Nb,Zr) ₄ (Fe,Nb,Zr) ₂ (Fe,Nb,Zr) ₆	$G_{\text{Fe:Nb:Zr}} = 791789 + 4 \cdot \text{GHSE RFE} + 2 \cdot \text{GHSE RNB} + 6 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Zr:Nb:Fe}} = -212044 + 6 \cdot \text{GHSE RFE} + 2 \cdot \text{GHSE RNB} + 4 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Nb:Zr:Fe}} = 52450 + 6 \cdot \text{GHSE RFE} + 4 \cdot \text{GHSE RNB} + 2 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Nb:Fe:Zr}} = 130401 + 2 \cdot \text{GHSE RFE} + 4 \cdot \text{GHSE RNB} + 6 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Zr:Fe:Nb}} = -62623 + 2 \cdot \text{GHSE RFE} + 6 \cdot \text{GHSE RNB} + 4 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Fe:Zr:Nb}} = 783282 + 4 \cdot \text{GHSE RFE} + 6 \cdot \text{GHSE RNB} + 2 \cdot \text{GHSE RZR}$ ${}^0L_{\text{Zr:Fe,Nb:Fe}} = -273371$ ${}^0L_{\text{Zr:Fe,Nb:Nb}} = 93308$ ${}^0L_{\text{Zr:Fe,Nb:Fe,Nb}} = -480000$ ${}^1L_{\text{Zr:Fe,Nb:Fe,Nb}} = -203918$ ${}^0L_{\text{Zr,Nb:Fe:Fe}} = -111405$
C15 (Fe,Sn,Zr) ₂ (Fe,Sn,Zr) ₁	${}^0L_{\text{Fe,Nb:Zr}} = 40000$
Ti ₂ Ni (Fe,Sn,Zr) ₂ (Fe,Sn,Zr) ₁	${}^0L_{\text{Nb,Zr:Fe:Zr}} = -111736$
C36 (Fe,Nb,Zr) ₄ (Fe,Nb,Zr) ₄ (Fe,Nb,Zr) ₁₆	$G_{\text{Fe:Zr:Nb}} = 1034450 + 4 \cdot \text{GHSE RFE} + 16 \cdot \text{GHSE RNB} + 4 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Zr:Fe:Nb}} = 1000379 + 4 \cdot \text{GHSE RFE} + 16 \cdot \text{GHSE RNB} + 4 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Zr:Nb:Fe}} = -475769 + 16 \cdot \text{GHSE RFE} + 4 \cdot \text{GHSE RNB} + 4 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Fe:Nb:Zr}} = 1629162 + 4 \cdot \text{GHSE RFE} + 4 \cdot \text{GHSE RNB} + 16 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Nb:Zr:Fe}} = -457974 + 16 \cdot \text{GHSE RFE} + 4 \cdot \text{GHSE RNB} + 4 \cdot \text{GHSE RZR}$ $G_{\text{Nb:Fe:Zr}} = 1712688 + 4 \cdot \text{GHSE RFE} + 4 \cdot \text{GHSE RNB} + 16 \cdot \text{GHSE RZR}$

2.9 SYSTEME FE-SN-ZR

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Fe-Sn-Zr. En complément des données de la littérature [50–56], nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases C14 et C36 ainsi que les phases ternaires de ce système.

Rappelons tout d'abord les trois sous-systèmes binaires Fe-Sn, Sn-Zr et Zr-Fe du système ternaire Fe-Sn-Zr comme illustré en figure 49.

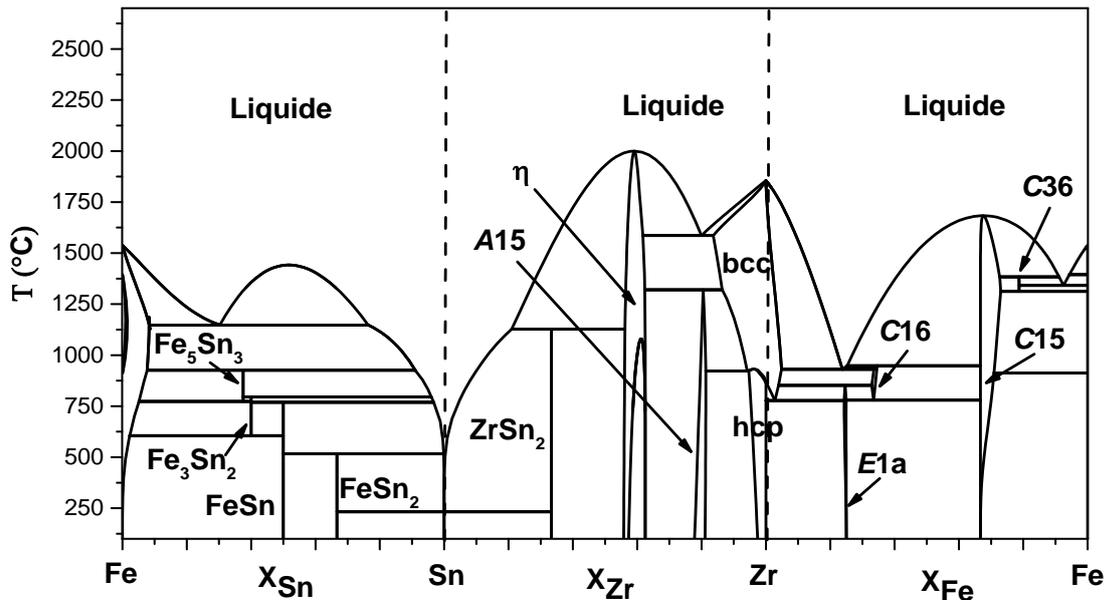


Figure 49: Systèmes binaires Fe-Sn, Sn-Zr et Zr-Fe.

Remarquons tout d'abord le nombre relativement important de phases intermétalliques binaires de ce système. En effet, ce système en comporte douze. Remarquons ensuite les variations relativement importantes de la température du liquidus le long des trois systèmes binaires.

2.9.1 Revue bibliographique

Présentation du système

Les premières études de ce système ont été effectuées par Tanner *et al.* [50] et Korotkova [51] dans la partie riche en zirconium. Ces deux auteurs ont mis en évidence l'existence de la phase ternaire θ , dont la structure a été résolue par Kwon *et al.* [52], comme étant K_2UF_6 . En outre, Kwon *et al.* [52] ont mis en évidence l'existence de la phase $Zr_5Sn_{2,3}Fe_{0,7}$ de prototype W_5Si_3 à 1350 °C. Mazet *et al.* [53] ont découvert, dans la région pauvre en zirconium, le composé Fe_6Sn_6Zr qui cristallise en structure $MgFe_6Ge_6$ (également appelée $HfFe_6Ge_6$). Cette structure se forme suite à l'insertion de zirconium sur certains sites bipyramidaux de la phase FeSn. Plus récemment, Nieva *et al.* [54] ont étudié ce

système dans un plus large domaine de composition. Outre la phase θ , ces auteurs ont découvert deux autres phases ternaires, baptisées X et N, sans qu'ils n'aient pu résoudre leurs structures. La seule étude expérimentale portant sur la partie « pauvre » en zirconium du système Fe-Sn-Zr, a été effectuée à 900 °C par Savidan *et al.* [55]. Lors de cette étude, la présence de la phase ternaire $\text{Fe}_6\text{Sn}_6\text{Zr}$ a été confirmée et deux nouvelles phases ternaires ont été mises en évidence. Ce sont les phases Y et C36. De plus, il a été établi qu'au sein du domaine d'homogénéité de la phase X existait un équilibre entre deux phases ternaires, nommées X' et X''. En outre, Savidan *et al.* [55] ont déterminé la structure de la phase N mise en évidence par Nieva *et al.* [54]. Très récemment, Calta *et al.* [56] ont résolu la structure du composé $\text{Hf}_9\text{Fe}_4\text{Sn}_{10}$. Par affinement Rietveld, nous avons pu montrer que le composé X'' du système Fe-Sn-Zr cristallise dans la même structure. Enfin, Nieva *et al.* [57] ont déterminé la section isotherme de ce système à 800 °C.

Ce diagramme présente, à 900 °C, sept phases intermétalliques ternaires, dont cinq de structures connues, FeSn_2Zr_6 (θ), $\text{Fe}_6\text{Sn}_6\text{Zr}$, $\text{Fe}_{36,36}\text{Sn}_{36,36}\text{Zr}_{27,27}$ (N), $\text{Fe}_{14,39}\text{Sn}_{43,47}\text{Zr}_{39,13}$ (X'') et C36 ainsi que deux phases de structures inconnues, $\text{Fe}_{17,65}\text{Sn}_{39,22}\text{Zr}_{43,13}$ (X') et $\text{Fe}_{36,36}\text{Sn}_{36,36}\text{Zr}_{27,2}$ (Y).

En figure 50 est reportée la section isotherme à 900 °C du système Cr-Fe-Zr reportée par Savidan *et al.* [55].

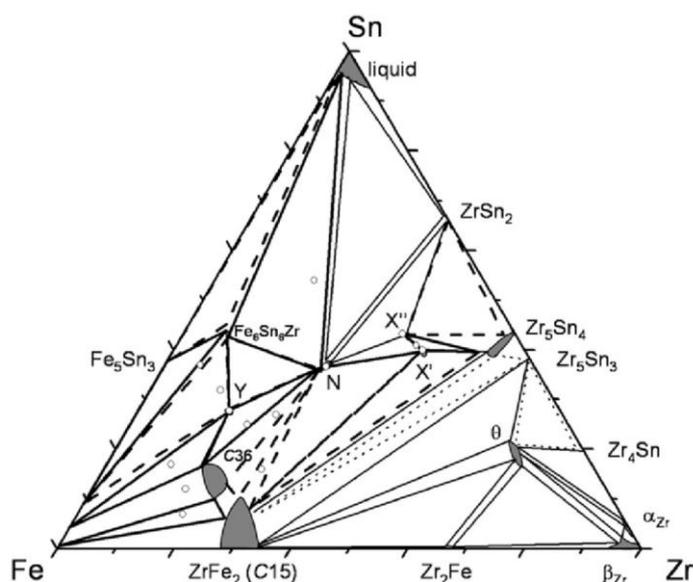


Figure 50: Section isotherme du système Fe-Sn-Zr à 900 °C [55].

Données thermodynamiques

A notre connaissance, il n'existe pas de mesures ou calculs de paramètres thermodynamiques relatifs au système ternaire Fe-Sn-Zr.

Modélisation thermodynamique

A notre connaissance, il n'existe pas de modélisation thermodynamique publiée de ce système ternaire.

2.9.2 Etudes expérimentales

Protocole expérimental

L'étude que nous avons réalisée sur ce système consiste à confirmer l'existence de la phase de prototype W_5Si_3 à 1350 °C et à vérifier si cette phase est également stable à plus basse température (1000 °C). Nous avons donc synthétisé trois alliages dont les compositions sont reportées en Figure 51.

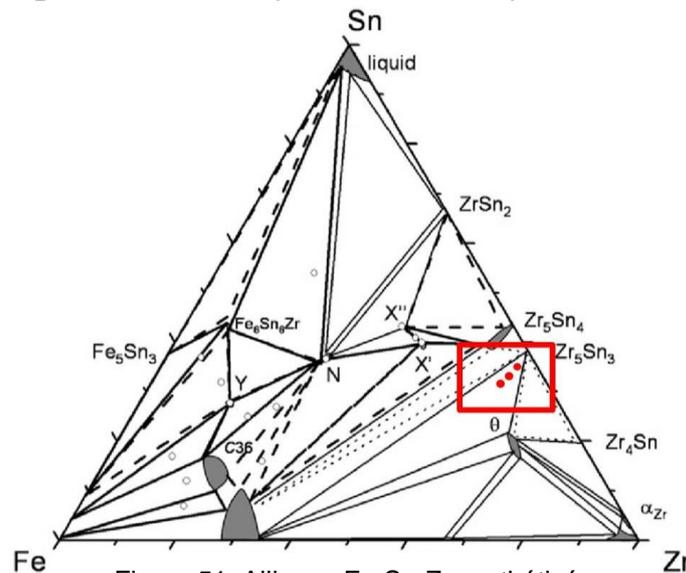


Figure 51: Alliages Fe-Sn-Zr synthétisés.

Ces échantillons ont été caractérisés par microsonde de Castaing et par diffraction des rayons X (affinement Rietveld).

Résultats expérimentaux

Les images BSE, les cartographies X de microsonde ainsi que les diffractogrammes des alliages Fe-Sn-Zr synthétisés ont été placés en annexe.

Les résultats des caractérisations des échantillons Fe-Sn-Zr synthétisés sont résumés dans le Tableau 14.

Tableau 14: Caractérisation des alliages Fe-Sn-Zr synthétisés.

Composition nominale	Traitement thermique	Structure (DRX)	Paramètres de maille (Rietveld)	Composition (Microsonde)
Fe _{0,7} Sn _{2,3} Zr ₅	8h à 1350 °C	W ₅ Si ₃	a=11,170 Å; c=5,490 Å	Zr _{60,6} Sn _{30,1} Fe _{9,2}
Fe _{0,7} Sn _{2,3} Zr ₅	7j à 1000 °C	W ₅ Si ₃	a=11,166 Å; c=5,481 Å	Zr _{60,3} Sn _{29,9} Fe _{9,3}
		Mn ₅ Si ₃	a=8,473 Å; c=5,780 Å	Zr _{60,1} Sn _{38,7} Fe _{1,2}
Fe _{0,85} Sn _{2,15} Zr ₅	7j à 1000 °C	?	?	Zr _{33,4} Sn _{0,2} Fe _{66,4}
		W ₅ Si ₃	a=11,163 Å; c=5,480 Å	Zr _{62,4} Sn _{28,3} Fe _{9,3}
		Mn ₅ Si ₃	a=8,473 Å; c=5,780 Å	Zr _{61,9} Sn _{37,7} Fe _{0,4}
Fe ₁ Sn ₂ Zr ₅	7j à 1000 °C	?	?	Zr _{33,8} Sn _{0,2} Fe _{66,0}
		W ₅ Si ₃	a=11,168 Å; c=5,482 Å	Zr _{60,6} Sn _{30,6} Fe _{8,8}
		Mn ₅ Si ₃	a=8,481 Å; c=5,781 Å	Zr _{60,2} Sn _{39,2} Fe _{0,5}
		?	?	Zr _{32,9} Sn _{0,2} Fe _{66,9}

Discussion

L'échantillon recuit à 1350 °C est monophasé mais présente des infonds de Zr pur. Tous les autres échantillons présentent, en diffraction des rayons X, les phases W₅Si₃ et Mn₅Si₃ ainsi que des pics supplémentaires observés à 2θ = 34,0°, 34,5°, 35,9°, 36,5°, 39,3°, 42,3° et 43,3°. Tous les diffractogrammes des alliages recuits à 1000 °C comportent ces sept pics de Bragg, et leurs intensités augmentent avec le taux de Fe, ce qui indique la présence d'une phase minoritaire stabilisée par la présence de Fe. Malgré de nombreuses tentatives d'indexation avec d'autres phases (phase de Laves, phases intermétalliques du système ternaire Fe-Sn-Zr et leurs oxydes) nous n'avons pas réussi à déterminer l'origine de ces pics de Bragg.

En outre, les analyses par microsonde de Castaing révèlent la présence d'une phase proche de la stœchiométrie Fe₂Zr avec 0,2 at.% de Sn. Cette phase n'étant pas une phase de Laves, il est possible qu'il s'agisse d'une phase ternaire non découverte jusqu'à présent et responsable des sept pics de Bragg observés sur les alliages recuits à 1000 °C. Des investigations sont en cours pour déterminer la structure de cette phase.

Remarquons de plus l'existence de la phase W₅Si₃, mise en évidence par Kwon *et al.* [52], à la fois à 1350 °C et à 1000 °C. Les paramètres de maille obtenus sont en très bon accord avec ceux de la littérature (a = 11,17 Å, et c = 5,48 Å [52]). De plus, nous avons pu établir que cette phase se trouve en équilibre avec la phase Zr₅Sn₃, de structure type Mn₅Si₃. Enfin, nous pouvons remarquer que les paramètres de maille ainsi que la composition de la phase W₅Si₃ sont relativement constants, ce qui indique que cette phase ne présente pas de domaine d'homogénéité du côté riche en Fe.

Conclusion

En conclusion, nous pouvons affirmer que la phase W_5Si_3 est stable à 1350 °C, conformément aux observations de Kwon *et al.* [52]. Nous avons pu déterminer également que cette phase est stable à 1000 °C et qu'elle se trouve en équilibre avec la phase Zr_5Sn_3 ainsi qu'avec une troisième phase proche de la composition $ZrFe_2$. Cependant, la structure de cette troisième phase en équilibre n'a pas pu être résolue. Nous pouvons affirmer qu'il ne s'agit pas d'une phase de Laves, ni d'aucune autre structure identifiée dans le système ternaire Fe-Sn-Zr. En outre, notons que la proportion de cette phase augmente avec le taux de Fe.

2.9.3 Calculs DFT

Le tableau 15 résume l'ensemble des phases intermétalliques ternaires du système Fe-Sn-Zr, leur description cristallographique lorsque cette dernière est connue ainsi que la valeur de l'enthalpie de formation que nous avons calculée.

Tableau 15: Phases ternaires du système Fe-Sn-Zr.

Phase	Groupe d'espace	ΔH_f (kJ/mol)
$Fe_{36,36}Sn_{36,36}Zr_{27,27}$ (N)	<i>Pnma</i>	-32,483
$FeSn_2Zr_6$ (θ)	<i>P-62m</i>	-46,137
Fe_6Sn_6Zr	<i>P6/mmm</i>	-47,124
$Zr_5Sn_{2,3}Fe_{0,7}$	<i>I4/mcm</i>	-13,091
$Fe_{14,39}Sn_{43,47}Zr_{39,13}$ (X'')	<i>Cmc2₁</i>	-44,907
$Fe_{17,65}Sn_{39,22}Zr_{43,13}$ (X')	Inconnu	-47,482
$Fe_{36,36}Sn_{36,36}Zr_{27,2}$ (Y)	Inconnu	-21,3

Nos calculs ont montré que les phases $FeSn_2Zr_6$ (θ), $Fe_{36,36}Sn_{36,36}Zr_{27,27}$ (N) et $Fe_{14,39}Sn_{43,47}Zr_{39,13}$ (X'') sont stables à 0 K. Nous avons, de plus, fixé les enthalpies de formation des phases $Fe_{17,65}Sn_{39,22}Zr_{43,13}$ (X') et $Fe_{36,36}Sn_{36,36}Zr_{27,2}$ (Y), de structure inconnue, de sorte à ce qu'elles soient également stables à 0 K. Nous avons reporté en figure 52 la section isotherme à 25 °C (298 K) du système Fe-Sn-Zr.

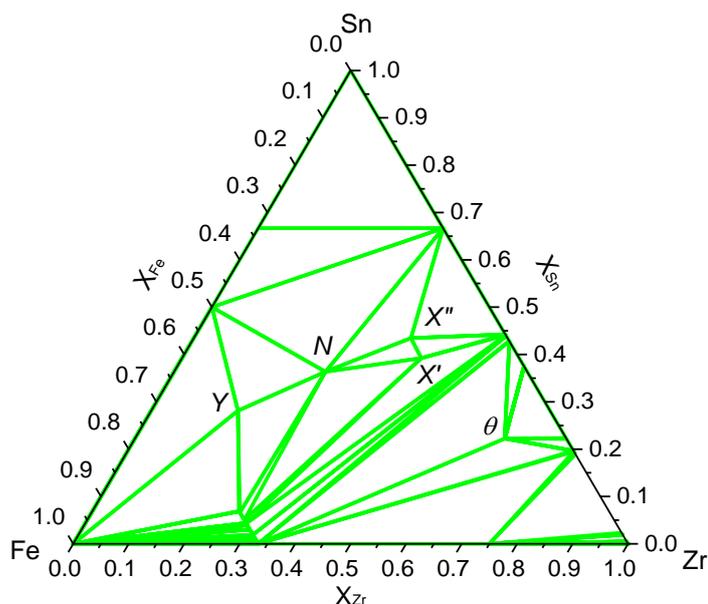


Figure 52: Section isotherme du système Fe-Sn-Zr calculée à 25 °C.

2.9.4 Modélisation thermodynamique

Afin de modéliser le système ternaire Fe-Sn-Zr, tous les équilibres de phases déterminés par Nieva *et al.* [54,57] et Savidan *et al.* [55] ont été considérés. Les enthalpies de formation des phases intermétalliques ternaires de structure connue ont été fixées aux valeurs calculées par DFT, les termes entropiques ayant été optimisés pour les phases FeSn_2Zr_6 (θ), $\text{Zr}_5\text{Sn}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}$ et $\text{Fe}_{36,36}\text{Sn}_{36,36}\text{Zr}_{27,2}$ (Y). Le domaine d'homogénéité des phases de Laves a été optimisé en utilisant deux paramètres d'interaction ternaire pour la phase C36 et un pour la phase C15.

Le résultat de notre modélisation résulte du meilleur compromis entre tous les équilibres de phases mesurés et est reporté en figure 53 à 55. En figure 56, nous avons reporté la projection liquidus de ce système ainsi que les domaines de solidification.

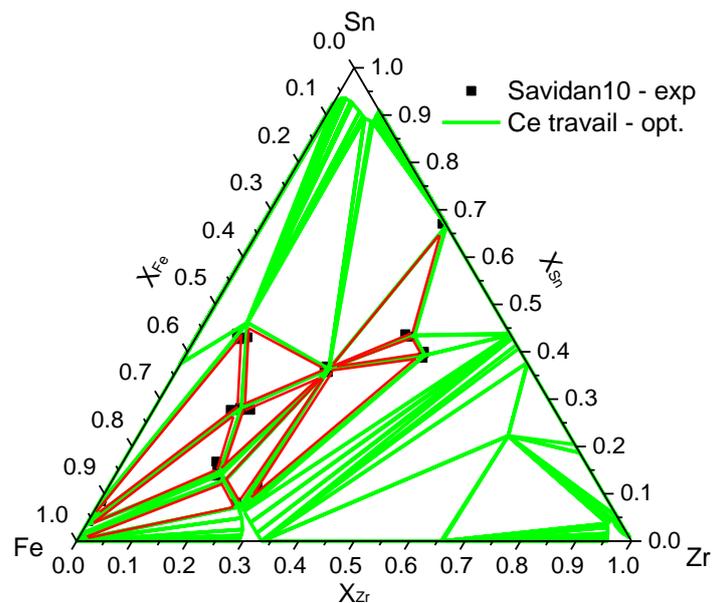


Figure 53: Section isotherme du système Fe-Sn-Zr calculée à 900 °C comparée aux mesures de Savidan10 [55].

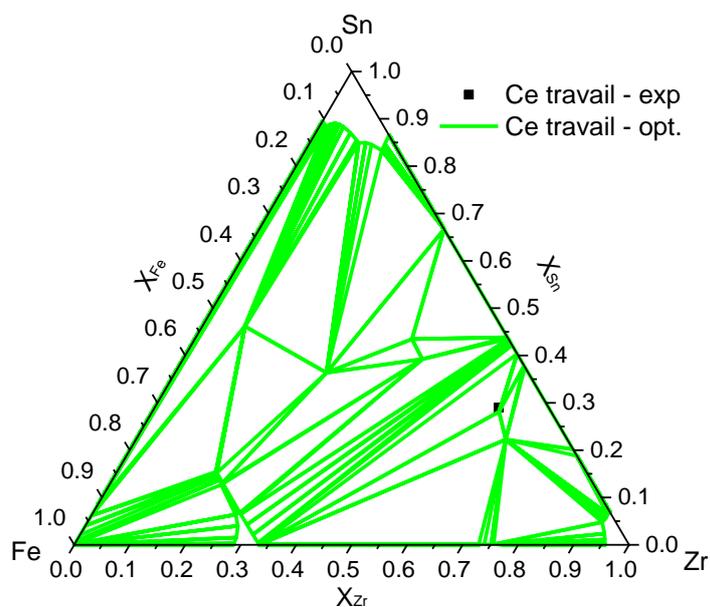


Figure 54: Section isotherme du système Fe-Sn-Zr calculée à 1000 °C comparée à nos mesures de la phase $Zr_5Sn_{2.3}Fe_{0.7}$.

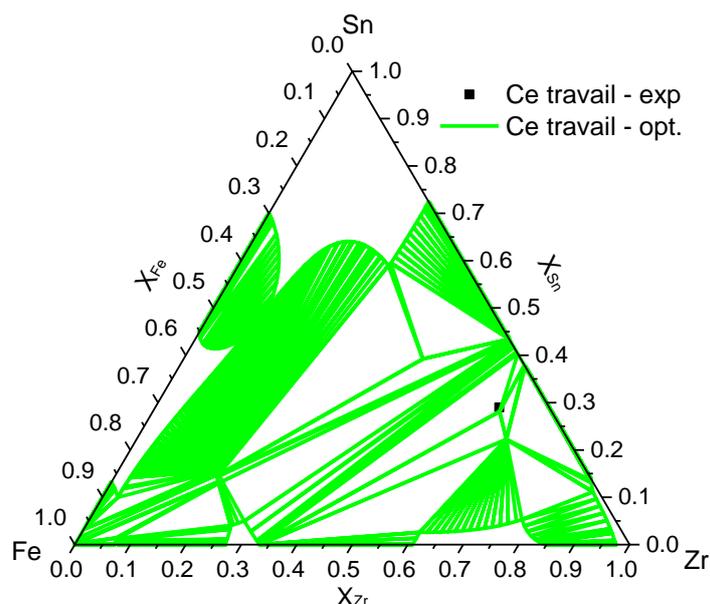


Figure 55: Section isotherme du système Fe-Sn-Zr calculée à 1350 °C comparée à nos mesures de la phase $Zr_5Sn_{2.3}Fe_{0.7}$.

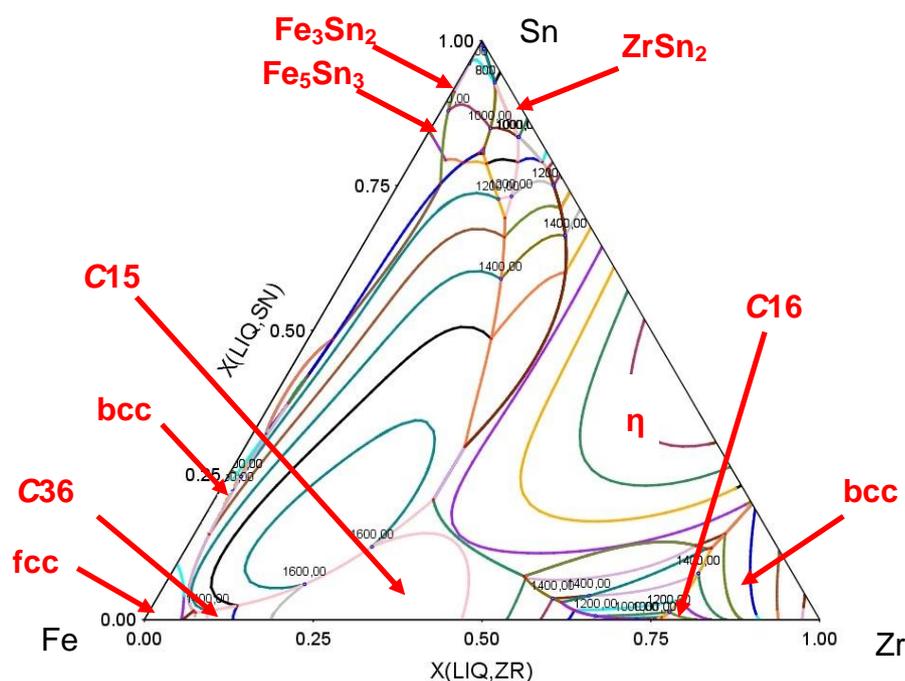


Figure 56: Section liquidus calculée du système Fe-Sn-Zr et domaines de solidification.

Discussion

Notre modélisation thermodynamique du système Fe-Sn-Zr est en très bon accord avec les mesures de Nieva *et al.* [54] et Savidan *et al.* [55] comme reporté

en figure 53. En outre, notre modèle prévoit bien l'existence de la phase $Zr_5Sn_{2,3}Fe_{0,7}$ que nous avons mis en évidence à 1000 °C.

Conclusion

Le système Fe-Sn-Zr a fait l'objet de calculs DFT et a été modélisé thermodynamiquement. Les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases de Laves ont été calculées par DFT. La prédiction du système ternaire a été obtenue à partir des modèles des trois systèmes binaires ainsi que par l'utilisation de paramètres ternaires.

Les paramètres ternaires calculés et optimisés de ce système sont résumés dans le tableau 15.

Tableau 15: Paramètres ternaires optimisés du système Fe-Sn-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
C14 (Fe,Sn,Zr) ₄ (Fe,Sn,Zr) ₂ (Fe,Sn,Zr) ₆	$G_{Fe:Sn:Zr} = 846468 + 4*GHSEFE + 2*GHSESN + 6*GHSEZR$ $G_{Zr:Sn:Fe} = -305871 + 6*GHSEFE + 2*GHSESN + 4*GHSEZR$ $G_{Sn:Zr:Fe} = 156184 + 6*GHSEFE + 4*GHSESN + 2*GHSEZR$ $G_{Sn:Fe:Zr} = -44458 + 2*GHSEFE + 4*GHSESN + 6*GHSEZR$ $G_{Zr:Fe:Sn} = -120232 + 2*GHSEFE + 6*GHSESN + 4*GHSEZR$ $G_{Fe:Zr:Sn} = 665830 + 4*GHSEFE + 6*GHSESN + 2*GHSEZR$
C15 (Fe,Sn,Zr) ₂ (Fe,Sn,Zr) ₁	${}^0L_{Fe:Sn,Zr} = -110000$
C36 (Fe,Sn,Zr) ₄ (Fe,Sn,Zr) ₄ (Fe,Sn,Zr) ₁₆	$G_{Fe:Sn:Zr} = 975964 + 4*GHSEFE + 2*GHSESN + 6*GHSEZR$ $G_{Zr:Sn:Fe} = -369267 - 142*T + 6*GHSEFE + 2*GHSESN + 4*GHSEZR$ $G_{Sn:Zr:Fe} = -368546 + 6*GHSEFE + 4*GHSESN + 2*GHSEZR$ $G_{Sn:Fe:Zr} = 1175979 + 2*GHSEFE + 4*GHSESN + 6*GHSEZR$ $G_{Zr:Fe:Sn} = 1135254 + 2*GHSEFE + 6*GHSESN + 4*GHSEZR$ $G_{Fe:Zr:Sn} = 1205127 + 4*GHSEFE + 6*GHSESN + 2*GHSEZR$ ${}^0L_{Zr:Sn,Zr:Fe} = -650000$
$Fe_{36,36}Sn_{36,36}Zr_{27,27}$ (N) (Fe) ₁₆ (Sn) ₁₆ (Zr) ₁₂	$G = -1633717 + 16*GHSEFE + 16*GHSESN + 12*GHSEZR$
$FeSn_2Zr_6$ (θ) (Fe) ₁ (Sn) ₂ (Zr) ₆	$G = -436825 + 27*T + 1*GHSEFE + 2*GHSESN + 6*GHSEZR$
Fe_6Sn_6Zr (Fe) ₆ (Sn) ₆ (Zr) ₁	$G = -221481 + 6*GHSEFE + 6*GHSESN + 1*GHSEZR$
$Zr_5Sn_{2,3}Fe_{0,7}$ (Fe) ₃ (Sn) ₉ (Zr) ₂₀	$G = -1535868 - 32*T + 3*GHSEFE + 9*GHSESN + 20*GHSEZR$
$Fe_{14,39}Sn_{43,47}Zr_{39,13}$ (X'') (Fe) ₈ (Sn) ₂₀ (Zr) ₁₈	$G = -2140113 + 8*GHSEFE + 20*GHSESN + 18*GHSEZR$
$Fe_{17,65}Sn_{39,22}Zr_{43,13}$ (X') (Fe) ₉ (Sn) ₂₀ (Zr) ₂₂	$G = -2505269 + 9*GHSEFE + 20*GHSESN + 22*GHSEZR$
$Fe_{36,36}Sn_{36,36}Zr_{27,2}$ (Y) (Fe) ₁₈ (Sn) ₉ (Zr) ₅	$G = -850000 + 77*T + 18*GHSEFE + 9*GHSESN + 5*GHSEZR$

2.10 SYSTEME NB-SN-ZR

Nous présentons dans cette partie la modélisation Calphad du système ternaire Nb-Sn-Zr. En complément des données de la littérature [50–56], nous avons calculé par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases C14 et C36.

Rappelons tout d'abord les trois sous-systèmes binaires Nb-Sn, Sn-Zr et Zr-Nb du système ternaire Nb-Sn-Zr comme illustré en figure 57.

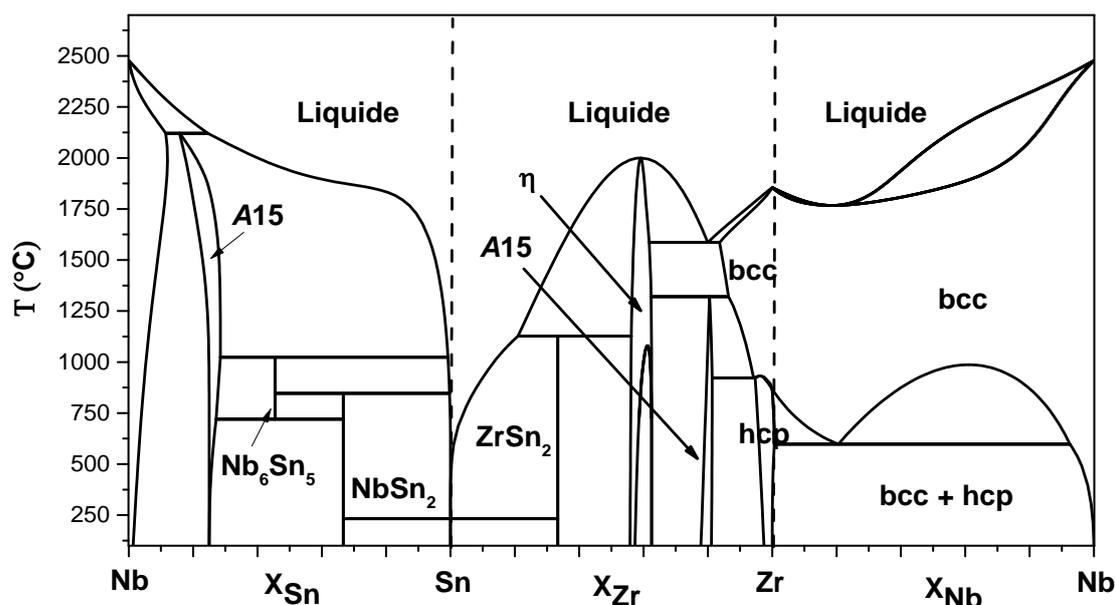


Figure 57: Systèmes binaires Nb-Sn, Sn-Zr et Zr-Nb.

Remarquons tout d'abord l'écart très important entre les températures de fusion de Sn et Nb étant respectivement les moins et les plus réfractaires de notre système d'étude. Remarquons en outre le large domaine de solution solide bcc centré sur le système Nb-Zr.

2.10.1 Revue bibliographique

Présentation du système

La première étude consacrée à ce système a été réalisée par Ivanov *et al.* [58] qui ont mesuré la région pauvre en Sn de la section isotherme entre 500°C et 1050 °C de ce système. Plus tard, Soboleva *et al.* [59] ont déterminé expérimentalement toute la section isotherme à 950 °C de ce système. Cependant, leurs mesures présentent de fortes contradictions avec celles d'Ivanov *et al.* [58] et de nombreuses références sont manquantes. En outre, la section isotherme déterminée par Soboleva *et al.* [59] montre une extension anormale de la solution solide bcc du système Nb-Zr. Korotkova [60] a donc procédé à de nouvelles mesures de ce système en déterminant les coupes

isothermes à 500, 725, 850, 950 et 1050 °C dans la région pauvre en Sn. Les mesures de Korotkova [60] présentent de très bons accords avec celles d'Ivanov *et al.* [58].

Ce système se caractérise par la présence d'une lacune de miscibilité en phase A15, entre les compositions Nb_3Sn et Zr_4Sn . De plus, les investigations d'Ivanov *et al.* [58] et Korotkova [60] n'ont pas mis en évidence de composés ternaires dans ce système. Nous avons reporté en figure 58, la section isotherme partielle de ce système mesurée par Korotkova [60].

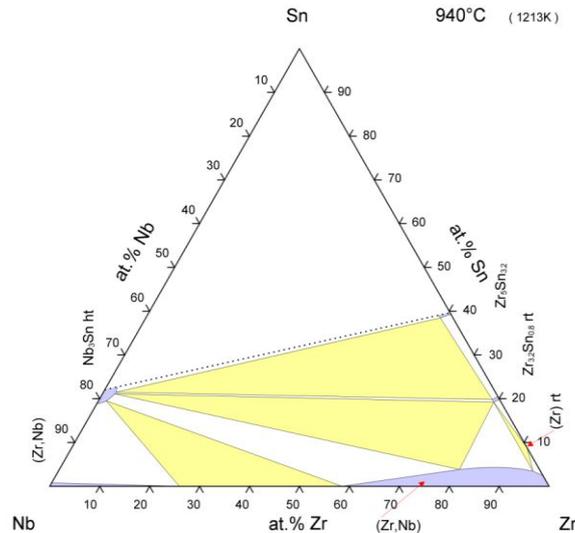


Figure 58: Section isotherme à 950 °C du système Nb-Sn-Zr [60].

Données thermodynamiques

A notre connaissance, il n'existe pas de mesures ou calculs de paramètres thermodynamiques relatifs au système ternaire Nb-Sn-Zr.

Modélisation thermodynamique

A notre connaissance, il n'existe pas de modélisation thermodynamique publiée du système ternaire Nb-Sn-Zr.

2.10.2 Modélisation thermodynamique

Afin de modéliser le système ternaire Nb-Sn-Zr, tous les équilibres de phases déterminés par Ivanov *et al.* [58] et Korotkova [60] ont été pris en compte.

La lacune de miscibilité en phase A15 a été optimisée en utilisant trois paramètres d'interaction ternaire. De plus, nous avons utilisé un paramètre d'interaction ternaire pour modéliser le domaine d'homogénéité de la phase bcc.

Le résultat de notre modélisation résulte du meilleur compromis entre tous les équilibres de phases mesurés et est reporté en figure 59 et 60.

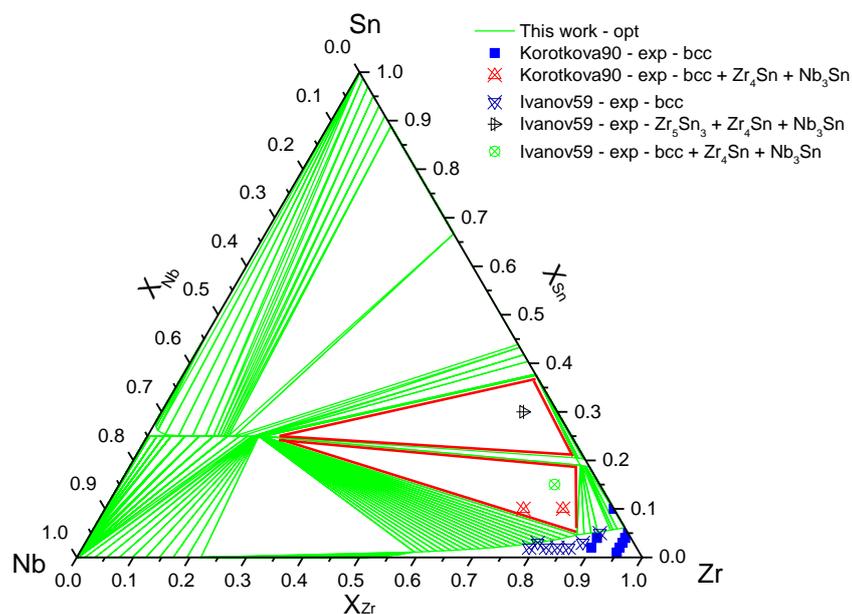


Figure 59: Section isotherme calculée à 950 °C du système Nb-Sn-Zr comparée aux mesures de Korotkova90 [60] et d'Ivanov59 [58].

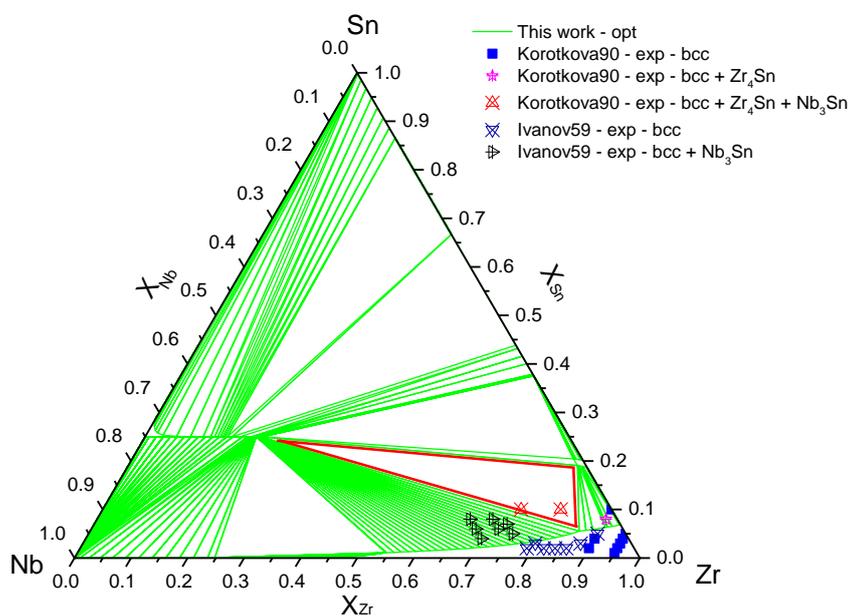


Figure 60: Section isotherme calculée à 1000 °C du système Nb-Sn-Zr comparée aux mesures de Korotkova90 [60] et d'Ivanov59 [58].

Discussion

Notre modélisation thermodynamique du système Nb-Sn-Zr présente un accord raisonnable avec les mesures d'Ivanov *et al.* [58] et de Korotkova [60] comme reporté en figure 59 et 60. Remarquons simplement que leurs échantillons n'ont été caractérisés que par diffraction des rayons X et sans microsonde. Il en résulte que les directions des lignes d'équilibre peuvent varier dans des amplitudes non négligeables tout en étant en accord avec leurs mesures. A titre d'exemple, les compositions des phases de l'équilibre triphasé bcc + Nb₃Sn + Zr₄Sn présentent des différences non négligeables entre le diagramme tracé par Korotkova [60] et celui que nous avons modélisé; les deux versions étant en accord avec les mesures d'Ivanov *et al.* [58] et de Korotkova [60]. Ceci illustre bien l'intérêt de la méthode Calphad qui permet la synthèse des mesures du système ternaire tout en prenant en compte les contraintes liées aux descriptions des systèmes binaires qui le compose.

Conclusion

Le système Nb-Sn-Zr a fait l'objet de calculs DFT et a été modélisé thermodynamiquement. Les enthalpies de formation de tous les *end-members* ternaires des phases de Laves C14 et C36 ont été calculées par DFT.

La prédiction du système ternaire a été obtenue à partir des modèles des trois systèmes binaires ainsi que par l'utilisation de paramètres ternaires et reproduit correctement les données de la littérature.

Les paramètres ternaires optimisés et calculés de ce système sont résumés dans le tableau 16.

Tableau 16: Paramètres optimisés du système Nb-Sn-Zr.

Phase	Paramètres (J/mol)
C14 (Nb,Sn,Zr) ₄ (Nb,Sn,Zr) ₂ (Nb,Sn,Zr) ₆	$G_{\text{Nb:Sn:Zr}} = 232855 + 4 * \text{GHSE} \text{RNB} + 2 * \text{GHSE} \text{RSN} + 6 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Zr:Sn:Nb}} = -171875 + 6 * \text{GHSE} \text{RNB} + 2 * \text{GHSE} \text{RSN} + 4 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Sn:Zr:Nb}} = 205489 + 6 * \text{GHSE} \text{RNB} + 4 * \text{GHSE} \text{RSN} + 2 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Sn:Nb:Zr}} = 70871 + 2 * \text{GHSE} \text{RNB} + 4 * \text{GHSE} \text{RSN} + 6 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Zr:Nb:Sn}} = -138571 + 2 * \text{GHSE} \text{RNB} + 6 * \text{GHSE} \text{RSN} + 4 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Nb:Zr:Sn}} = 306588 + 4 * \text{GHSE} \text{RNB} + 6 * \text{GHSE} \text{RSN} + 2 * \text{GHSE} \text{RZR}$
C15 (Nb,Sn,Zr) ₃ (Nb,Sn,Zr) ₁	${}^0L_{\text{Nb,Zr:Sn}} = -125000$ ${}^1L_{\text{Nb,Zr:Sn}} = -472000 + 15 * T$ ${}^2L_{\text{Nb,Zr:Sn}} = -410000$
C36 (Nb,Sn,Zr) ₄ (Nb,Sn,Zr) ₄ (Nb,Sn,Zr) ₁₆	$G_{\text{Nb:Sn:Zr}} = 966213 + 4 * \text{GHSE} \text{RNB} + 2 * \text{GHSE} \text{RSN} + 6 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Zr:Sn:Nb}} = 156838 + 6 * \text{GHSE} \text{RNB} + 2 * \text{GHSE} \text{RSN} + 4 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Sn:Zr:Nb}} = 121336 + 6 * \text{GHSE} \text{RNB} + 4 * \text{GHSE} \text{RSN} + 2 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Sn:Nb:Zr}} = 556700 + 2 * \text{GHSE} \text{RNB} + 4 * \text{GHSE} \text{RSN} + 6 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Zr:Nb:Sn}} = 910146 + 2 * \text{GHSE} \text{RNB} + 6 * \text{GHSE} \text{RSN} + 4 * \text{GHSE} \text{RZR}$ $G_{\text{Nb:Zr:Sn}} = 966213 + 4 * \text{GHSE} \text{RNB} + 6 * \text{GHSE} \text{RSN} + 2 * \text{GHSE} \text{RZR}$

3. CONCLUSION

Les dix sous-systèmes ternaires du système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr ont été modélisés sur la base de calculs DFT (calcul des enthalpies de formation des *end-members* ternaires des phases de Laves C14 et C36), de données de la littérature et/ou de mesures complémentaires réalisées dans le cadre de cette thèse. Rappelons en effet que les systèmes Cr-Nb-Sn, Cr-Fe-Sn, Cr-Sn-Zr et Fe-Nb-Sn n'avaient jamais été déterminés au début de cette thèse. Au vu du temps imparti au travail expérimental, nous avons préféré nous limiter notre étude à quelques alliages dans chacun des systèmes plutôt que de réaliser une détermination complète d'isothermes, travail qui n'aurait été possible que dans le cas d'un seul système ternaire. Notons, en outre, que la présence de Sn a singulièrement compliqué le travail expérimental et que de nombreux alliages n'ont pu être synthétisés ou caractérisés. Le rapport des résultats obtenus sur le temps de manipulation a ainsi été maximisé. Dans la plupart des cas, notre travail expérimental a permis de déterminer les directions des lignes d'équilibres, la validité des descriptions binaires (cas du système Cr-Nb-Sn) ainsi que l'existence de composés ternaires (cas du système Cr-Sn-Zr). Il s'agit donc d'informations précieuses bien que parcellaires.

Concernant la modélisation, nous pouvons noter le bon accord général existant entre les prédictions de notre base de données et les données expérimentales de la littérature. Remarquons notamment que les systèmes Cr-Nb-Sn, Cr-Fe-Sn et Fe-Nb-Sn ont été obtenus par simple projection des sous-systèmes binaires, ce qui permet d'attester la validité des descriptions des six sous-systèmes binaires associés. Les autres systèmes ternaires ont été optimisés grâce à l'utilisation de paramètres ternaires. Notons, cependant, que nous n'avons pas utilisé de paramètres ternaires pour les solutions solides fcc, bcc et hcp (à l'exception de la solution solide bcc des systèmes Cr-Nb-Zr et Nb-Sn-Zr), ce qui montre que l'extrapolation ternaire de solutions solides binaires calculées par la méthode SQS est tout à fait suffisante, dans la plupart des cas. Nous pouvons également remarquer l'intérêt des calculs DFT ternaires des phases de Laves C14 et C36, en particulier dans le cas des systèmes Cr-Fe-Nb, Cr-Fe-Zr et Fe-Nb-Zr pour lesquels les phases de Laves présentent des domaines d'homogénéité très étendus, ou dans le cas du système Cr-Sn-Zr présentant une phase C14 ternaire.

Enfin, nous noterons les problèmes d'évaluation de la phase liquide ternaire obtenue par projection des descriptions binaires. A titre d'exemple, nous pouvons citer le cas du système Cr-Fe-Sn dans lequel une lacune de miscibilité en phase solide apparaît sur la projection liquidus et croît avec la température. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas réussi à corriger ce phénomène

contre-intuitif et aberrant, qui constitue donc la limite de validité de notre base et peut représenter une perspective d'amélioration.

Références

- [1] S. Gossé, N. Dupin, C. Guéneau, J.-C. Crivello, J.-M. Joubert, Thermodynamic assessment of the PdRhRu system using calphad and first-principles methods, *J. Nucl. Mater. Complete* (2016) 163–173.
- [2] N. Kaloev, E. Sokolovskaya, A. Abramyan, L. Kulova, F. Agaeva, Studies of an Isothermal Section of the Fe-Cr-Nb System at 1273-Degrees-K, *Russ. Metall.* (1987) 207–209.
- [3] S. Mansour, N. Boutarek, H. Aid, S.E. Amara, Phase Equilibrium in the Fe-Cr-Nb Alloys, in: *JEEP – Journ. D' Etude Equilibres Entre Phases*, EDP Sciences, 2009: p. 00003.
- [4] A. Jacob, C. Schmetterer, D. Gruener, E. Wessel, B. Hallstedt, L. Singheiser, The Cr-Fe-Nb ternary system: Experimental isothermal sections at 700 degrees C, 1050 degrees C and 1350 degrees C, *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 168–177.
- [5] D. Connetable, M. Mathon, J. Lacaze, First principle energies of binary and ternary phases of the Fe-Nb-Ni-Cr system, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 35 (2011) 588–593.
- [6] A. Jacob, C. Schmetterer, A. Khvan, A. Kondratiev, D. Ivanov, B. Hallstedt, Liquidus projection and thermodynamic modeling of the Cr-Fe-Nb ternary system, *Calphad.* 54 (2016) 1–15.
- [7] J. Andersson, B. Sundman, Thermodynamic Properties of the Cr-Fe System, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 11 (1987) 83–92.
- [8] B. Lee, Revision of Thermodynamic Descriptions of the Fe-Cr and Fe-Ni Liquid-Phases, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 17 (1993) 251–268.
- [9] A.V. Khvan, B. Hallstedt, Thermodynamic assessment of Fe₃Mn₃Nb₃N and Nb₃C₃N systems, *Calphad.* 40 (2013) 10–15.
- [10] C. Schmetterer, A. Khvan, A. Jacob, B. Hallstedt, T. Markus, A New Theoretical Study of the Cr-Nb System, *J. Phase Equilibria Diffus.* 35 (2014) 434–444.
- [11] V.N. Svechnikov, A.T. Spektor, *Akad Nauk Ukr. SSR Metallofiz.* 16 (1962) 145–152.

- [12] V.N. Svechnikov, A.T. Spektor, Phase diagram of the ternary system chromium/iron/zirconium, *Akad Nauk Ukr. SSR Metallofiz.* 17 (1963) 181–186.
- [13] V.N. Svechnikov, A.T. Spektor, *Akad Nauk Ukr. SSR Metallofiz.* 32 (1970) 33–38.
- [14] V.N. Svechnikov, V.Y. Markiv, V.. Petkov, Interaction of the metallic compound $ZrCr_2$ with some compounds of zirconium with iron, cobalt and nickel, *Metallofiz. Akad Nauk Ukr SSR Inst Met.* 42 (1972) 112–116.
- [15] K. Kanematsu, Y. Fujita, Magnetic Moment in Laves Phase Compound. I. $Zr(Fe_{1-x}V_x)_2$ and $Zr(Fe_{1-x}Cr_x)_2$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 29 (1970) 864–868.
- [16] T.O. Malakhova, The Cr-Fe-Zr phase diagram, in: *Splavy At. Energy*, O.S. Ivanov, Z.M. Alekseeva (Eds.), Moscow, 1979: pp. 123–160.
- [17] F. Stein, G. Sauthoff, M. Palm, Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system, *J. Phase Equilibria.* 23 (2002) 480–494.
- [18] Y. Yang, L. Tan, H. Bei, J.T. Busby, Thermodynamic modeling and experimental study of the Fe–Cr–Zr system, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 190–202.
- [19] V. Raghavan, G.V. Raynor, V.G. Rivlin, D. Indian Institute of Technology, I.I. of Metals, Phase diagrams of ternary iron alloys, Metals Park, Ohio : ASM International ; Delhi : Indian Institute of Technology, 1987.
- [20] J. Pavlu, J. Vrest'al, M. Sob, Stability of Laves phases in the Cr-Zr system, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 33 (2009) 382–387.
- [21] P. Barberis, N. Dupin, C. Lemaignan, A. Pasturel, J.M. Grange, Microstructure and phase control in Zr-Fe-Cr-Ni alloys: Thermodynamic and kinetic aspects, in: P. Rudling, B. Kammenzind (Eds.), *Zircon. Nucl. Ind. 14th Int. Symp.*, American Society Testing and Materials, W Conshohocken, 2005: pp. 129–156.
- [22] P.R. Ohodnicki, N.C. Cates, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, M. Widom, Ab initio theoretical study of magnetization and phase stability of the $(Fe,Co,Ni)_{23}B_6$ and $(Fe,Co,Ni)_{23}Zr_6$ structures of $Cr_{23}C_6$ and $Mn_{23}Th_6$ prototypes, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 144414.

- [23] S.C. Lumley, S.T. Murphy, P.A. Burr, R.W. Grimes, P.R. Chard-Tuckey, M.R. Wenman, The stability of alloying additions in Zirconium, *J. Nucl. Mater.* 437 (2013) 122–129.
- [24] K. Ali, A. Arya, P.S. Ghosh, G.K. Dey, A first principles study of cohesive, elastic and electronic properties of binary Fe-Zr intermetallics, *Comput. Mater. Sci.* 112 (2016) 52–66.
- [25] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J.C. Brachet, A thermodynamic database for zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 275 (1999) 287–295.
- [26] A. Kerkau, D. Grüner, A. Ormeci, Y. Prots, H. Borrmann, W. Schnelle, E. Bischoff, Y. Grin, G. Kreiner, Site occupation reversal in the C14 Laves phase $\text{Nb}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, 4-5. 635 (2009) 637–648.
- [27] R.E. Enstrom, Superconducting Properties of Nb_6Sn_5 and of Multiphase Nb–Sn Alloys, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 4880–4882.
- [28] B. He, C. Dong, W. Cao, C. Liao, L. Yang, H. Chen, Enhancement of the critical current density and upper critical field in Zr and Mo co-doped Nb_3Sn , *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 025016.
- [29] W.Y. Kim, T. Takasugi, Laves phase fields in Cr-Zr-Nb and Cr-Zr-Hf alloy systems, *Scr. Mater.* 48 (2003) 559–563.
- [30] T. Takasugi, Defect Structures and Room-Temperature Mechanical Properties of C15 Laves Phase in Zr-X-Cr (X:Nb, Ta and Hf) Alloy Systems, *Mater. Sci. Forum.* 502 (2005) 169–174.
- [31] W.-B. Wang, H.-J. Lu, J.-Y. Shen, X.-G. Lu, Y.-L. He, Experimental investigation of phase equilibria in the Zr-Nb-Cr system at 1573 K and 1373 K, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 626–632.
- [32] H.-J. Lu, W.-B. Wang, N. Zou, J.-Y. Shen, X.-G. Lu, Y.-L. He, Thermodynamic modeling of Cr–Nb and Zr–Cr with extension to the ternary Zr–Nb–Cr system, *Calphad.* 50 (2015) 134–143.
- [33] I. Kornilov, S.P. Alisova, P.B. Budberg, Equilibrium phase diagram for the $\text{NbCr}_2\text{-ZrCr}_2$ metallic compound system, *Inorg Mater.* 1 (1965) 1993–1995.
- [34] R.J. Perez, C. Toffolon-Masclet, J.-M. Joubert, B. Sundman, The Zr-Sn binary system: New experimental results and thermodynamic assessment, *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 32 (2008) 593–601.

- [35] I.I. Bulyk, Y.B. Basaraba, A.M. Trostyanchyn, V.M. Davydov, Disproportionation in Hydrogen and Recombination of the Laves Phases of Zirconium with Chromium, *Mater. Sci.* 41 (2005) 395–405.
- [36] N. Melnychenko-Koblyuk, V.. Romaka, L. Romaka, Y. Stadnyk, Interaction between the components in the (Zr, Hf)-Ag-Sn ternary systems, *Chem Met Alloys.* 4 (2011) 234–242.
- [37] A.V. Morozkin, V.Y. Irkhin, V.N. Nikiforov, Thermoelectric properties of Pr₃Rh₄Sn₁₃-type Yb₃Co₄Ge₁₃ and Yb₃Co₄Sn₁₃ compounds, *J. Alloys Compd.* 549 (2013) 121–125.
- [38] D.S. Mainardi, D. Arias, M.S. Granovsky, in: Bariloche, Argentina, 1999.
- [39] C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias, Mossbauer spectroscopy of the Zr-rich region in Zr-Nb-Fe alloys with low Nb content, *Hyperfine Interact.* 122 (1999) 201–207.
- [40] M.S. Granovsky, M. Canay, E. Lena, D. Arias, Experimental investigation of the Zr corner of the ternary Zr-Nb-Fe phase diagram, *J. Nucl. Mater.* 302 (2002) 1–8.
- [41] C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias, Effects of Nb content on the Zr₂Fe intermetallic stability, *J. Nucl. Mater.* 312 (2003) 266–269.
- [42] H.-G. Kim, J.-Y. Park, Y.-H. Jeong, Ex-reactor corrosion and oxide characteristics of Zr–Nb–Fe alloys with the Nb/Fe ratio, *J. Nucl. Mater.* 345 (2005) 1–10.
- [43] C. Ramos, C. Saragovi, M.S. Granovsky, Some new experimental results on the Zr–Nb–Fe system, *J. Nucl. Mater.* 366 (2007) 198–205.
- [44] C.P. Ramos, M.S. Granovsky, C. Saragovi, Mossbauer spectroscopy characterization of Zr-Nb-Fe phases, *Phys. B-Condens. Matter.* 389 (2007) 67–72.
- [45] Z. Alekseeva, N. Korotkova, *Izv Akad Nauk SSSR Met.* 1 (1989) 199–205.
- [46] N. Korotkova, Z. Alekseeva, *Izv Akad Nauk SSSR Met.* 3 (1989) 207.
- [47] C. Toffolon-Masclat, J.C. Brachet, C. Servant, J.M. Joubert, P. Barberis, N. Dupin, P. Zeller, Contribution of Thermodynamic Calculations to Metallurgical Studies of Multi-Component Zirconium Based Alloys, in: B. Kammenzind, M. Limback (Eds.), *Zircon. Nucl. Ind. 15th Int. Symp.*, Amer Society Testing and Materials, W Conshohocken, 2009: p. 754.

- [48] J. Liang, M. Zhang, Y. Ouyang, G. Yuan, J. Zhu, J. Shen, M.R. Daymond, Contribution on the phase equilibria in Zr–Nb–Fe system, *J. Nucl. Mater.* 466 (2015) 627–633.
- [49] Y.-Y. Tang, C.-Z. Liao, J.-L. Meng, J.-M. Zhu, Q.-M. Zhu, L.-Q. Nong, J.-L. Liang, Phase equilibria in the Fe–Nb–Zr ternary system at 1,200 °C, *Rare Met.* 32 (2013) 201–207.
- [50] L. Tanner, D.W. Levinson, The system zirconium–iron–tin, *Trans ASM.* 52 (1960) 1115–1136.
- [51] N.V. Korotkova, The zirconium corner of the phase diagram Zr–Sn–Fe, *Russ Met.* 5 (1990) 201–208.
- [52] Y. Kwon, S.. Sevov, J.D. Corbett, Substituted W_5Si_3 - and Zr_6Al_2Co -type phases formed in the zirconium-antimony and zirconium–tin systems with iron group metals, *Chem. Mater.* 2 (1990) 550–556.
- [53] T. Mazet, B. Malaman, Local chemical and magnetic disorder within the $HfFe_6Ge_6$ -type RFe_6Sn_6 compounds ($R = Sc, Tm, Lu$ and Zr), *J. Magn. Magn. Mater.* 219 (2000) 33–40.
- [54] N. Nieva, D. Arias, Experimental partial phase diagram of the Zr–Sn–Fe system, *J. Nucl. Mater.* 359 (2006) 29–40.
- [55] J.-C. Savidan, J.-M. Joubert, C. Toffolon-Masclat, An experimental study of the Fe–Sn–Zr ternary system at 900 °C, *Intermetallics.* 18 (2010) 2224–2228.
- [56] N.P. Calta, M.G. Kanatzidis, $Hf_3Fe_4Sn_4$ and $Hf_9Fe_{4-x}Sn_{10+x}$: Two stannide intermetallics with low-dimensional iron sublattices, *J. Solid State Chem.* 236 (2016) 130–137.
- [57] N. Nieva, C. Corvalán, M.J. Jiménez, A. Gómez, C. Arreguez, J.-M. Joubert, D. Arias, Phase diagram of the Fe–Sn–Zr system at 800 °C, *J. Nucl. Mater.* 487 (2017) 186–191.
- [58] O.S. Ivanov, V.K. Grigorovich, Structure and properties of zirconium alloys, *Int. Conf. Geneva Pap. Sov. Sci. Mosc.* 3 (1959) 439.
- [59] N.G. Soboleva, Y.M. Sokolovskaya, V.. Agafonov, M.A. Fyedorova, Physicochemical investigation of the ternary system niobium-zirconium-tin, *Strukt Faz Fazovye Prevrashch Diagrammy Sostoyaniya Met Sist.* (1974) 149–152.

- [60] N.V. Korotkova, Phase equilibria in the Zr-Nb-Sn system, *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 4 (1990) 202–208.

Chapitre 5

Applications

Dans ce chapitre, nous présenterons quelques applications de notre base de données thermodynamique quinaire. La visée de ce chapitre n'est évidemment pas de dresser une liste exhaustive de toutes les possibilités offertes par cet outil mais de les illustrer en répondant à des problématiques industrielles ou plus fondamentales. Nous montrerons en particulier le pouvoir prédictif de notre base de données au travers de deux alliages quinaires industriels. Dans une seconde partie, nous reviendrons sur les gaines revêtues au Cr. En effet, l'interface entre la gaine et le revêtement peut être le siège de phénomènes de diffusion correctement prédits par notre base.

TABLE DES MATIERES

1. Prédiction des Equilibres de phases	225
1.1 Equilibre de phases de l'Alliage Zr-1,0Sn-0,3Nb-0,3Fe-0,1Cr	225
1.2 Equilibre de phases de l'Alliage Zr-0,7Nb-0,3Sn-0,35Fe-0,25Cr	227
2. Gaines revêtues au Cr – Interface Zircaloy-4 / Cr	229
2.1 Diffusion de Fe à l'interface	229
2.2 Equilibres de phases à l'interface	232
3. Conclusion	234

1. PREDICTION DES EQUILIBRES DE PHASES

L'une des principales raisons qui plaident en faveur de la création d'une base de données thermodynamique pour des alliages multiconstitués concerne la prédiction des équilibres de phases et des transformations de phases. Dans cette partie, nous avons considéré deux alliages quinaires: Le premier a une composition proche de celle du Zy-4 avec une teneur en Sn de 1 wt.% et le second a une composition plus proche de celle du M5[®] avec une teneur en Nb de 1 wt.%.

1.1 EQUILIBRE DE PHASES DE L'ALLIAGE ZR-1,0SN-0,3NB-0,3FE-0,1CR

L'alliage quinaire Zr-1,0Sn-0,3Nb-0,3Fe-0,1Cr a été étudié expérimentalement par Jianlie *et al.* [1] et Liu *et al.* [2]. Le produit étudié se situe à un stade intermédiaire de la fabrication d'une gaine et a subi un prétraitement de recuit d'une durée de trois heures à des températures comprises entre 750 °C et 820 °C, suivi d'un laminage à chaud aux mêmes températures (taux de déformation de 60%) puis d'un laminage à froid (taux de déformation de 10%). Enfin, cet alliage a été recuit pendant deux heures à des températures comprises entre 750 °C et 820 °C [1] et à 590 °C [2].

Jianlie *et al.* [1] ont mesuré par calorimétrie les températures de décomposition des phases secondaires précipitées entre 750 °C et 1000 °C et ont établi les équilibres de phases dans cette gamme de température par analyse EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) et MET (Microscopie Electronique en Transmission). Liu *et al.* [2] ont déterminé les équilibres de phases de l'alliage ayant subi le recuit final de deux heures à 590 °C par EDS et MET. Remarquons néanmoins que Jianlie *et al.* [1] et Liu *et al.* [2] n'ont pas reporté les compositions des phases à l'équilibre.

Les comparaisons entre les équilibres et transformations de phases secondaires précipités mesurés et les prédictions de notre base ainsi que celles de la Zircobase [3] ont été reportées dans le tableau 1.

Tableau 1: Comparaison entre les équilibres de phases mesurés et prédits de l'alliage Zr-1,0Sn-0,3Nb-0,3Fe-0,1Cr après traitement thermique.

Recuit de 2h à 590 °C			
Phases secondaires précipitées			
(Nb,Fe) ₂ Zr (C14)	(Cr,Fe) ₂ Zr (C15)	(Zr,Nb) ₂ Fe (Ti ₂ Ni)	Expérimental [2]
(Nb,Fe) ₂ Zr (C14)	(Cr,Fe) ₂ Zr (C15)	(Zr,Nb) ₂ Fe (Ti ₂ Ni)	Ce travail
(Nb,Fe,Cr) ₂ Zr (C14)	(Cr,Fe) ₂ Zr (C14)	(Zr,Nb) ₂ Fe (Ti ₂ Ni)	Zircobase [3]
Recuit de 2h à 750 °C puis chauffage jusqu'à 1000 °C			
Phases secondaires précipitées (Température de décomposition)			
(Cr,Fe) ₂ Zr (814 °C) (C14)	(Zr,Nb) ₂ Fe (861 °C) (Ti ₂ Ni)		Expérimental [1]
(Cr,Fe) ₂ Zr (826 °C) (C14)	(Zr,Nb) ₂ Fe (789 °C) (Ti ₂ Ni)		Ce travail
(Cr,Fe) ₂ Zr (819 °C) (C14)	(Zr,Nb) ₂ Fe (752 °C) (Ti ₂ Ni)		Zircobase [3]

Remarquons que pour l'alliage recuit à 590 °C, notre base de données prédit correctement les équilibres de phases mesurés par Liu *et al.* [2] contrairement à la Zircobase [3] qui prévoit une lacune de miscibilité en phase C14.

L'alliage recuit à 750 °C et caractérisé par Jianlie *et al.* [1] présente deux phases secondaires précipitées dont nous avons reporté les températures de décomposition dans le tableau 1. Remarquons que notre base de données ainsi que la Zircobase [3] prévoient des équilibres de phases en accord avec ceux mesurés avec, de plus, une température de décomposition de la phase C14 en très bon accord avec la mesure de Jianlie *et al.* [1]. Néanmoins, un écart important subsiste entre la mesure et les prédictions de la température de décomposition de la phase Ti₂Ni mais notre base présente de meilleures prédictions que la Zircobase [3].

Enfin, notons que Jianlie *et al.* [1] ont rapporté la présence de petits précipités, minoritaires, correspondant à la phase E1a à la stœchiométrie FeZr₃. Notons d'ailleurs que l'identification de cette phase ne repose que sur une raie de faible intensité et un épaulement relativement mal défini dans la publication de Jianlie *et al.* [1]. Ces précipités observés à 750 °C et qui se décomposent à 780 °C n'ont pas été prévus par nos calculs. Une hypothèse envisageable serait que cette phase soit issue de la solidification de l'alliage. En effet, lors du refroidissement de l'alliage, la transformation allotropique de Zr (de β-Zr à α-Zr) s'accompagne d'une diminution très importante de la solubilité de Fe (solubilité importante dans le β-Zr qui devient très faible dans le α-Zr). Parallèlement, le Nb, diffusant très lentement, reste en grande partie piégé dans les phases β-Zr qui ne

se retransforment pas à l'issue du refroidissement. Ainsi, le Fe précipite avec le seul élément majoritairement disponible, le Zr, pour former la phase $E1a$ à la stoechiométrie $FeZr_3$. Les étapes de laminage à chaud ainsi que les traitements de recuit contribuent à faire disparaître ces phases métastables au profit des phases $(Cr,Fe)_2Zr$ de structure C14 et $(Zr,Nb)_2Fe$ d'isotype Ti_2Ni . Néanmoins, le Nb diffusant relativement lentement dans l'alliage de Zr, l'équilibre ne serait pas forcément atteint au cours des recuits intermédiaires et comme la phase $E1a$ à la stoechiométrie $FeZr_3$ est, dans cette gamme de température, la phase la plus proche de la stabilité d'après notre base de données et contrairement à la Zircobase [3], elle serait la plus susceptible de se former selon nous.

1.2 EQUILIBRE DE PHASES DE L'ALLIAGE ZR-0,7NB-0,3SN-0,35FE-0,25CR

L'alliage quinaire Zr-0,7Nb-0,3Sn-0,35Fe-0,25Cr a été étudié expérimentalement par Barberis *et al.* [4]. Le produit étudié se situe également à un stade intermédiaire de la fabrication d'une gaine et a subi un laminage à chaud puis à froid, suivi d'un traitement thermique à une température inférieure à 600 °C. Cet alliage a ensuite été recuit pendant deux heures à 675 °C.

Barberis *et al.* [4] ont déterminé les compositions des phases à l'équilibre par analyse EDS. Remarquons que Barberis *et al.* [4] n'ont en revanche pas déterminé les structures cristallographiques des phases à l'équilibre.

Les comparaisons entre les compositions des phases secondaires précipités mesurées et les prédictions de notre base ainsi que celles de la Zircobase [3] ont été reportées dans le tableau 2.

Tableau 2: Comparaison entre les compositions mesurées et prédites des phases à l'équilibre de l'alliage Zr-0,7Nb-0,3Sn-0,35Fe-0,25Cr recuit 2h à 675 °C.

Phases secondaires précipitées					
Phase	Zr	Nb	Fe	Cr	Réf.
$Zr(Nb,Fe,Cr)_2$	33,8	20,2	29,2	16,8	Expérimental [4]
$Zr(Fe,Cr)_2$	33,0	4,6	29,5	32,9	Expérimental [4]
$Zr(Nb,Fe)_2$ C14	34,2	24,6	38,4	2,7	Ce travail
$Zr(Fe,Cr)_2$ C15	32,0	3,8	33,0	31,1	Ce travail
$Zr(Nb,Fe)_2$ C14	33,4	3,16	36,1	27,3	Zircobase [3]

Remarquons en premier lieu que les mesures de Barberis *et al.* [4] révèlent la présence de deux phases secondaires précipitées, l'une riche en Nb et la seconde pauvre en Nb. Notre base de données prédit également deux phases secondaires précipitées dont les compositions s'accordent avec celles mesurées. La phase C15 prédite par notre base a une composition très proche de la phase $Zr(Fe,Cr)_2$, tandis que la composition de la phase C14 ne diffère de celle de la phase $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ que par une plus grande substitution de Cr par Fe. Enfin, remarquons que la Zircobase [3] ne prédit qu'une seule phase secondaire précipitée dont la composition est relativement proche de la phase $Zr(Fe,Cr)_2$ mesurée par Barberis *et al.* [4].

2. GAINES REVETUES AU CR – INTERFACE ZIRCALOY-4 / CR

Comme nous l'avons évoqué au chapitre I, l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP) est l'un des scénarios de référence des études de dimensionnement des REP dans lequel la température des gaines peut atteindre 1200°C. Ces conditions extrêmes entraînent une oxydation accélérée de la gaine et des éléments du cœur du réacteur. S'il se poursuit, il se transforme en scénario d'accident grave (extrêmement improbable) qui peut avoir de lourdes conséquences sur l'intégrité du réacteur. A titre d'exemple, citons le cas de l'accident récent des réacteurs japonais Fukushima Daiichi, où la production d'hydrogène due à la réaction d'oxydation des composants du cœur du réacteur a provoqué l'explosion d'un bâtiment réacteur. Cet accident a renouvelé l'intérêt du développement de nouveaux concepts de gaines avec, en particulier, l'idée de développer un revêtement protecteur sur les gaines en alliage de zirconium comme le Zircaloy-4. Ce revêtement permettrait de ralentir la vitesse d'oxydation à haute température, en phase vapeur. Différentes études menées au CEA sur divers types de revêtements (métalliques, céramiques, simples ou multicouches) ont conduit à la sélection d'un revêtement métallique de chrome [5]. Ces nouvelles gaines présentent des comportements très prometteurs [6] et de nombreuses études se consacrent actuellement à caractériser l'interface entre la gaine et le revêtement [7].

2.1 DIFFUSION DE FE A L'INTERFACE

Nous avons reporté, en figure 1 [8], une image de microscopie électronique en transmission au niveau de l'interface Zircaloy-4 / Cr ainsi que les profils de concentration en Zr, Fe et Cr, centrés sur l'interface, mesurés par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). L'interface entre la gaine et le revêtement se présente sous la forme d'une région d'épaisseur relativement constante de quelques dizaines de μm . Le profil de concentration de Zr (de Cr) montre une concentration diminuant linéairement depuis le Zircaloy-4 (ou respectivement le revêtement) vers le revêtement (ou respectivement le Zircaloy-4). En revanche, le profil de concentration de Fe ne montre pas une diminution linéaire mais une accumulation de Fe au niveau de l'interface. La concentration de Fe au niveau de l'interface dépasse ainsi nettement la concentration nominale de Fe dans le Zircaloy-4.

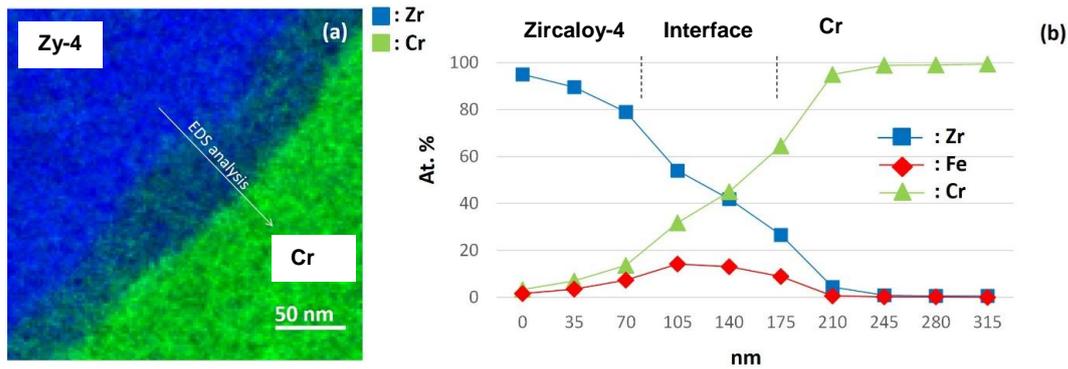


Figure 1: (a) Image MET et (b) analyses EDS de l'interface d'une gaine de Zircaloy-4 revêtue au Cr.

Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons assimilé cette situation à un couple de diffusion entre le Cr pur d'une part et un alliage binaire Zr-Fe contenant 0,2 wt% de Fe d'autre part. Nous avons cherché à déterminer le chemin de diffusion de Fe dans ce couple en considérant que, le long du chemin de diffusion, l'activité de Fe doit décroître [9]. En outre la conservation de matière au cours du processus de diffusion impose que le chemin de diffusion coupe le segment ayant pour extrémité les compositions des 2 membres du couple de diffusion [9]. Un autre facteur à prendre en compte concerne le procédé de dépôt. Il s'agit d'un procédé particulier faisant partie de la famille des dépôts physiques en phase vapeur (PVD), appelé dépôt par pulvérisation à magnétron par impulsions à haute puissance (HIPIMS). En outre, cet échantillon est issu d'une campagne sur une machine en cours de développement et la température superficielle au moment du dépôt est évaluée à environ 800 °C.

La figure 2 est une projection isotherme à 800 °C du système Cr-Fe-Zr centrée sur la partie pauvre en Fe, sur laquelle nous avons placé les compositions des membres du couple de diffusion.

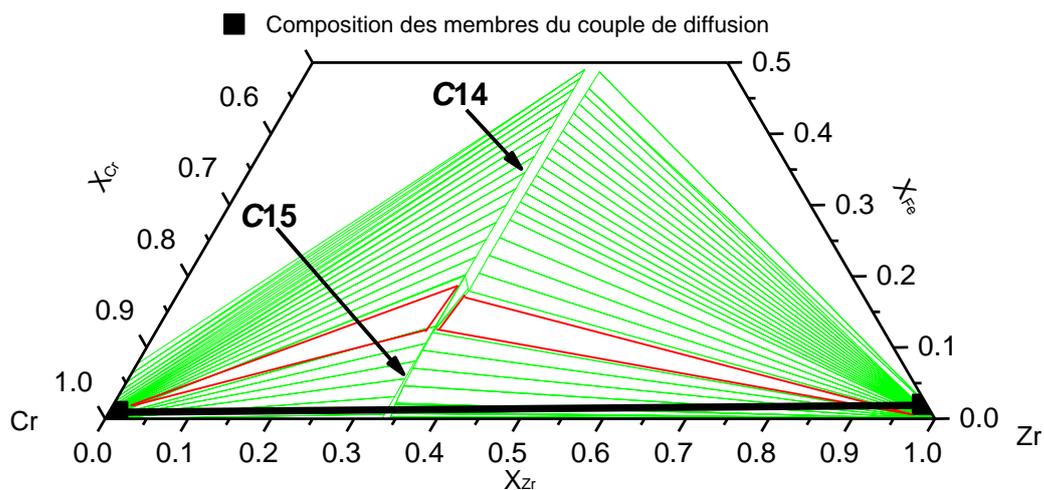


Figure 2: Section isotherme partielle du système Cr-Fe-Zr calculée à 800 °C et composition des membres du couple de diffusion.

La première étape consiste à calculer l'activité de Fe dans les deux membres du couple de diffusion. Dans le Cr pur, l'activité de Fe est évidemment nulle, puisque la concentration de Fe l'est également. Dans le Zircaloy-4, notre base nous donne une valeur de l'activité de Fe de $1,335 \cdot 10^{-5}$.

La seconde étape consiste à calculer le diagramme d'activité de Fe, dans le système Cr-Fe-Zr, à 800 °C et de reporter les valeurs de l'activité de Fe dans les deux membres du couple de diffusion. Le diagramme est reporté en figure 3.

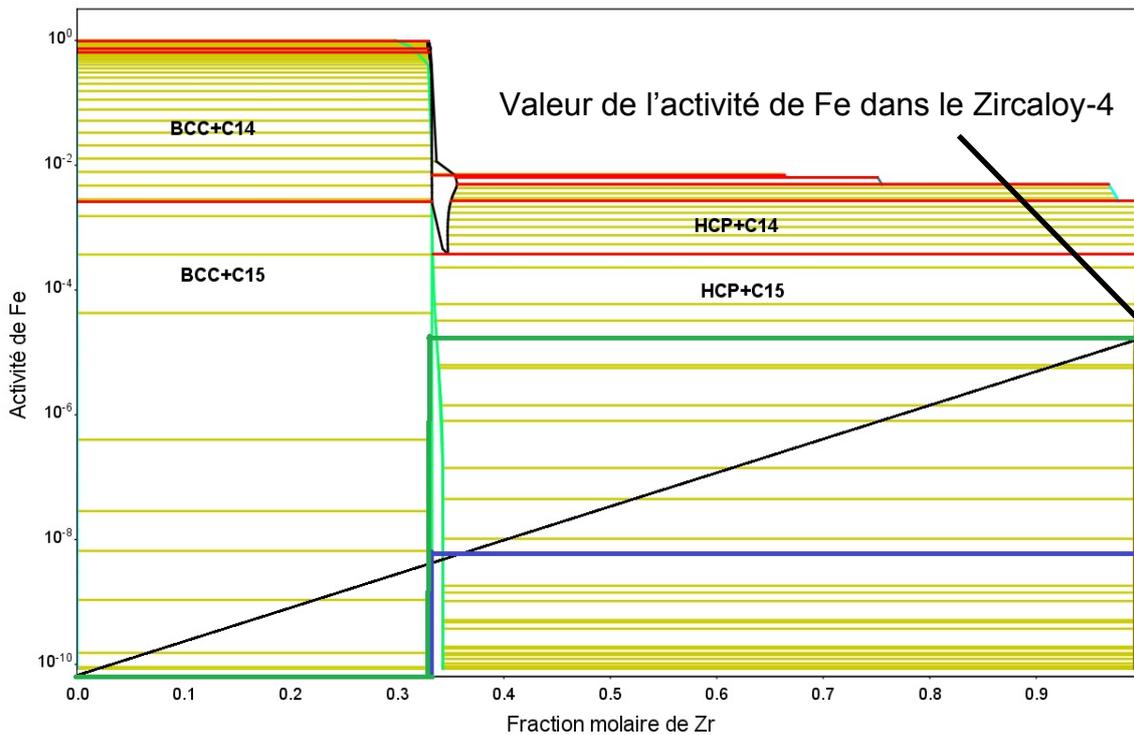


Figure 3: Diagramme d'activité de Fe calculé à 800 °C, superposé aux chemins de diffusion limites.

Le respect des deux règles énoncées précédemment conduit aux deux chemins de diffusion limites (bleu et vert), reportés en figure 3. Un chemin de diffusion passant par des activités inférieures à celles du chemin bleu ne permettrait pas de couper le segment ayant pour extrémité les compositions des deux membres du couple de diffusion et ne respecterait donc pas la loi de conservation de la matière. En revanche, un chemin passant par des activités supérieures à celles décrites par le chemin vert s'accompagnerait d'une augmentation de l'activité de Fe le long du chemin de diffusion.

Il existe donc différents chemins de diffusion respectant les deux règles énoncées précédemment, encadrés par les chemins vert et bleu. Nous avons reporté en figure 4 ces deux chemins de diffusion limites que nous avons décomposé arbitrairement en 4 portions distinctes.

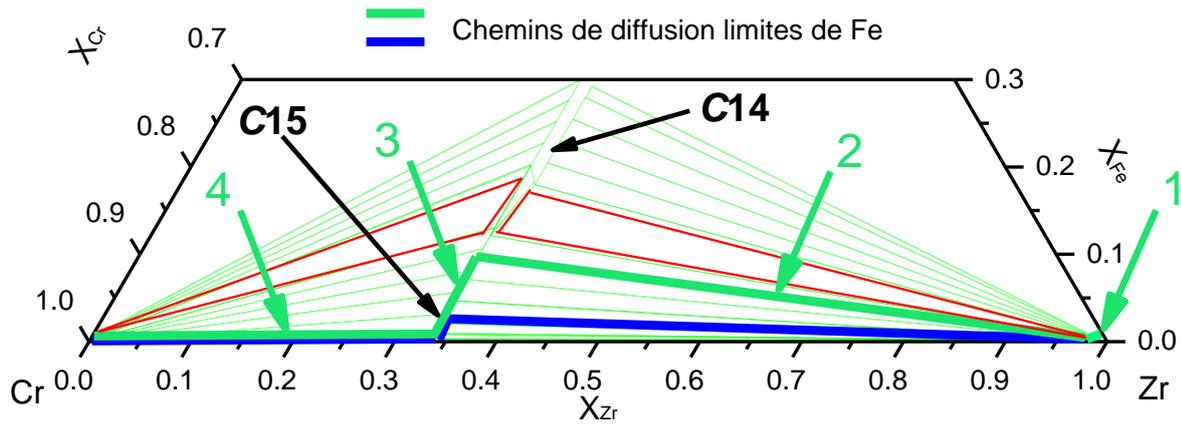


Figure 4: Section isotherme partielle du système Cr-Fe-Zr calculée à 800 °C et chemin de diffusion.

L'activité de Fe décroît le long du chemin 1 (depuis l'état initial jusqu'à la conode 2) du fait de la diminution de la concentration en Fe. Le long de la conode 2, l'activité du Fe est constante, la phase C15 se forme et la concentration en Fe augmente. Le chemin de diffusion se poursuit ensuite suivant le chemin 3 où la concentration en Fe diminue progressivement, l'activité de Fe décroît et devient quasiment nulle au niveau de la conode 4.

Ce chemin traduit une augmentation brutale de la concentration de Fe à l'interface entre le Zircaloy-4 et la phase C15, qui peut atteindre 10 at.%, en accord qualitatif avec les mesures reportées en figure 1. En outre, notre modèle prévoit l'existence d'une asymétrie dans la répartition de Fe, puisque la concentration de Fe doit augmenter brutalement du côté du Zircaloy-4 jusqu'à l'interface et diminuer progressivement du côté du revêtement de Cr, en accord qualitatif avec les mesures reportées en figure 1.

2.2 EQUILIBRES DE PHASES A L'INTERFACE

Le chemin de diffusion que nous avons calculé dans la partie 2.1 s'accompagne de la formation d'une phase de Laves de structure C15 au niveau de l'interface. Nous avons reporté, en figure 5, les images de MET réalisées par Ribis *et al.* [8] au niveau de l'interface Zircaloy-4 / Cr.

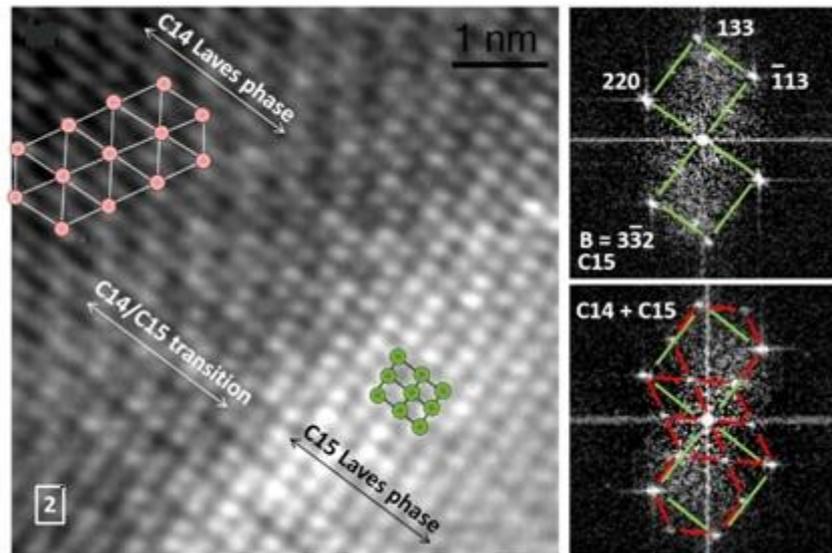


Figure 5: Image de MET de l'interface Zircaloy-4 / Cr.

Ces images de MET montrent que la phase C15 a bien cristallisé au niveau de l'interface. Néanmoins, Ribis *et al.* [8] ont également reporté l'existence de la phase C14.

Nous noterons toutefois que le procédé de dépôt HIPIMS est très énergétique et s'accompagne d'un déplacement balistique important des atomes de la gaine. Il s'agit donc très probablement d'une microstructure hors équilibre. En outre, un calcul avec notre base de données à la jonction des portions 2 et 3 du chemin de diffusion reporté en figure 4 montre que la phase C14 est la phase la plus proche de la stabilité. Les prédictions de notre base de données s'accordent donc bien avec les données expérimentales obtenues par Ribis *et al.* [8].

3. CONCLUSION

Dans ce court chapitre, nous avons présenté quelques applications de notre base de données.

Nous avons, en particulier, montré que notre base de données possède un bon pouvoir prédictif concernant la détermination des équilibres et transformations de phases de systèmes multiconstitués, ce qui constitue le but premier de cet outil.

D'un point de vue plus fondamental, notre base de données a permis d'apporter, pour la première fois, une explication au phénomène de diffusion et d'accumulation de Fe au niveau de l'interface entre la gaine de Zircaloy-4 et le revêtement de Cr. De plus, la détermination du chemin de diffusion de Fe a conduit à une prédiction correcte des équilibres de phases au niveau de l'interface. Nous noterons toutefois que le procédé de dépôt du revêtement de Cr étant très probablement hors équilibre, une phase supplémentaire de structure C14 cristallise à l'interface et correspond à la phase la plus proche de l'équilibre, d'après nos calculs.

Les exemples d'applications que nous avons choisis constituent des validations indirectes mais néanmoins très fortes des descriptions de tous les sous-systèmes binaires et ternaires que nous avons modélisés.

Références

- [1] L. Jianlie, T. Yiyuan, N. Liangqin, Y. Jialin, Z. Yinghong, Intermetallics and phase transformations of the Zr-1.0Sn-0.3Nb-0.3Fe-0.1Cr alloy, *Rare Met.* 27 (2008) 468–472.
- [2] S. Liu, B. Hallstedt, D. Music, Y. Du, Ab initio calculations and thermodynamic modeling for the Fe–Mn–Nb system, *Calphad.* 38 (2012) 43–58.
- [3] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J.C. Brachet, A thermodynamic database for zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 275 (1999) 287–295.
- [4] P. Barberis, C. Vauglin, P. Fremiot, P. Guerin, P. Thermodynamics of Zr Alloys: Application to Heterogeneous Materials, (2015).
- [5] M. Le Flem, C. Ducros, F. Sanchette, *Materiau multicouche resistant a l'oxydation en milieu nucleaire*, 2013.
- [6] I. Idarraga-Trujillo, M. Le Flem, J.C. Brachet, F. Schuster, Assessment at CEA of coated nuclear fuel cladding for LWRs with increasing margins in LOCA and beyond LOCA conditions, in: *TopFuel*, USA, 2013.
- [7] A. Wu, *Etude du comportement hors et sous irradiation aux ions d'un gainage combustible innovant REP base zirconium revêtu de chrome*, Paris Saclay, 2017.
- [8] J. Ribis, A. Wu, J.C. Brachet, F. Barcelo, B. Arnal, Atomic-scale Interface structure of a Cr-coated Zircaloy-4 material, Article à paraître dans *Metallurgical and Materials Transactions A*
- [9] P. Desré, F. Hodaj, *Thermodynamique des matériaux - Equilibres de phases et métastabilité*, EDP Sciences, 2010.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons présenté la construction d'une nouvelle base de données thermodynamique du système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr. Après un travail bibliographique conséquent, nous avons complété les données disponibles dans la littérature par de nouvelles mesures ainsi que par de nouveaux calculs DFT et SQS réalisés de manière systématique. Ces nouvelles données calculées et mesurées ont été utilisées en complément des données de la littérature comme données d'entrée pour la modélisation de ce système. Nous avons, en particulier, réévalué les dix sous-systèmes binaires du système quinaire d'intérêt. Deux de ces systèmes, les systèmes Fe-Sn et Sn-Zr, ont été très fortement modifiés par décalage complet de leurs niveaux énergétiques. Les autres systèmes binaires ont été réévalués afin de tenir compte des modèles en sous-réseaux que nous avons choisis et d'améliorer de manière plus marginale leurs descriptions diagrammatiques. Nous avons noté le bon accord général existant entre nos descriptions des systèmes binaires et les données expérimentales de la littérature. Les descriptions de ces dix sous-systèmes binaires ont ensuite été combinées dans une base de données quinaire dont les prédictions ternaires ont été comparées aux mesures disponibles dans la littérature ainsi qu'à nos propres mesures. Nous avons ainsi noté que les systèmes Cr-Nb-Sn, Cr-Fe-Sn et Fe-Nb-Sn ont été obtenus par simple projection des sous-systèmes binaires, ce qui permet d'attester la validité des descriptions des six sous-systèmes binaires associés. Les autres systèmes ternaires ont été optimisés grâce à l'utilisation de paramètres ternaires. Nous avons également remarqué que l'extrapolation ternaire de solutions solides binaires calculées par la méthode SQS est tout à fait suffisante, dans la plupart des cas, et que l'ajout de paramètres ternaires n'a été nécessaire que dans le cas de la solution solide bcc des systèmes Cr-Nb-Zr et Nb-Sn-Zr. Nous avons également noté le bon accord général existant entre notre description des systèmes ternaires et les données expérimentales de la littérature ou obtenues dans le cadre de la thèse. Enfin, dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous avons montré le pouvoir prédictif de notre base de données. Nous avons pu prévoir correctement les équilibres de phases de plusieurs alliages quinaires industriels mais également expliquer le phénomène de diffusion et accumulation de Fe au niveau de l'interface des gaines revêtues au Cr et prévoir les équilibres de phases entre la gaine et le revêtement. Le bon accord existant entre les mesures expérimentales et les prédictions de notre base exposé dans le chapitre V attestent de la validité de nos modèles. On observe, d'une manière générale, une meilleure prédiction des équilibres de phases avec cette nouvelle base par rapport à ce qui pouvait être fait avec la Zircobase [1].

Cette amélioration du pouvoir prédictif est liée à l'utilisation systématique et massive des calculs DFT qui constitue l'avancée majeure que propose notre base de données. Notre base est en effet la seule qui ait été construite grâce au calcul systématique et complet des enthalpies de formation de tous les *end-members* stables et métastables des phases de Laves C14, C15 et C36

considérées comme des phases quinaires. Nous noterons, de plus, que les phases de Laves sont les phases secondaires précipitées les plus souvent stabilisées dans les alliages quinaires dont les compositions sont proches de celles des gaines. En outre, l'utilisation d'un modèle à trois sous-réseaux pour les phases de Laves C14 et C36 constitue également une avancée notable dans la description de ces phases et a été particulièrement bien justifié dans le cas du système Cr-Sn-Zr.

Toutefois, des perspectives d'amélioration permettraient d'enrichir davantage cette base.

Dans cette thèse, nous avons complété les données de la littérature par de nouvelles mesures puisque les systèmes ternaires Cr-Nb-Sn, Cr-Fe-Sn, Cr-Sn-Zr et Fe-Nb-Sn n'avaient jamais été déterminés. Les méthodes expérimentales que nous avons utilisées (microsonde de Castaing et diffraction des rayons X) sont très complémentaires et bien adaptées à la détermination des équilibres de phases. Dans la plupart des cas, nous avons pu tracer une coupe isotherme partielle du système étudié et mettre en évidence l'existence de composés ternaires. Néanmoins, le temps imparti au travail expérimental étant limité, nous n'avons synthétisé et caractérisé que quelques alliages dans chacun de ces systèmes. **Le premier axe d'amélioration** de cette base consisterait donc à déterminer complètement ces systèmes ternaires dans une plus grande gamme de température (jusqu'à 1200 °C par exemple) afin d'améliorer la description des équilibres et transformations de phases depuis les conditions nominales d'utilisation des gaines jusqu'en conditions accidentelles. Ce travail pourrait également être généralisé à tous les autres systèmes ternaires.

Dans le chapitre IV de ce manuscrit, nous avons montré que nous avons des difficultés concernant la description de la phase liquide dans certains systèmes ternaire. Bien que les prédictions dans la phase liquide ne représentent pas le but premier de notre base, **le second axe d'amélioration** de ce travail consisterait à mesurer le liquidus dans ces systèmes par analyse thermique différentielle. Ces nouvelles mesures pourraient ainsi être utilisées comme données d'entrée pour la modélisation de cette phase et permettre ainsi une meilleure prédiction des températures de fusion d'alliages industriels.

Enfin, nous pouvons noter que nous n'avons pris en compte que les éléments métalliques dans le cadre de cette thèse, mettant ainsi de côté les éléments d'insertion tels que l'oxygène et l'hydrogène. L'oxygène est un élément essentiel des gaines puisqu'il améliore considérablement les propriétés mécaniques de l'alliage sans nuire à sa tenue à la corrosion [2]. Il est donc ajouté lors de l'élaboration de la gaine sous forme de poudre de ZrO_2 [3] jusqu'à obtenir des teneurs comprises entre 800 et 1400 ppm massiques [3]. De plus, au cours du

séjour de la gaine en réacteur, la face externe des gaines en contact avec l'eau du circuit primaire va s'oxyder. En outre, comme nous l'avons expliqué au chapitre I, la réaction d'oxydation en face externe des gaines libère, par dissociation des molécules d'eau, de l'hydrogène dont une partie se combine en dihydrogène et une autre partie pénètre dans la gaine. L'absence de l'oxygène et de l'hydrogène a donc pour conséquence de limiter l'étendue des domaines d'application de cette nouvelle base. **Le troisième axe d'amélioration** de cette base consisterait donc à ajouter ces deux éléments d'insertion avec des modèles pertinents. C'est cet axe qui a été retenu par nos partenaires EDF, AREVA et le CEA et va donner lieu à une nouvelle thèse dans la continuité de la nôtre. La nouvelle base permettra ainsi de tenir compte de toute la complexité des alliages industriels utilisés comme matériaux de gainage dans les REP.

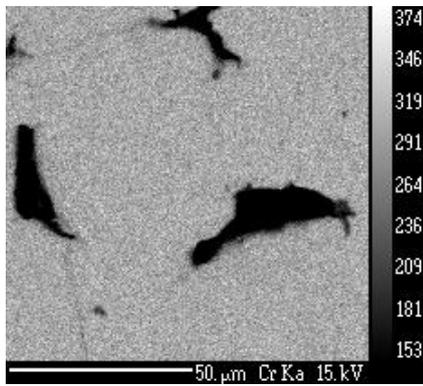
Références bibliographiques

- [1] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J.C. Brachet, A thermodynamic database for zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 275 (1999) 287–295.
- [2] H.-S. Hong, S.-J. Kim, K.-S. Lee, Effects of alloying elements on the tensile properties and oxidation behavior of modified Zircaloy-4 in 360°C water, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 211–217.
- [3] B. Mazeres, Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2013.

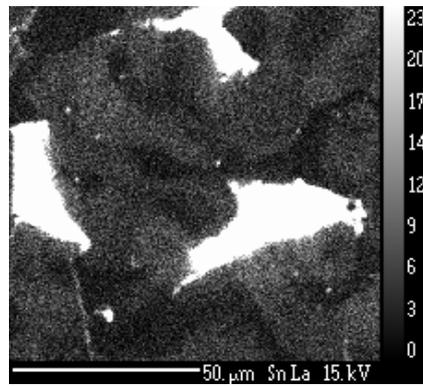
Annexe A

Cartographie X, images BSE et diffractogrammes des échantillons synthétisés et présentés dans les chapitre III et IV.

SYSTEME CR-SN

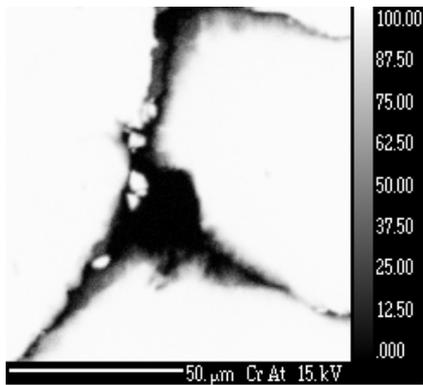


Carto X Cr Wt%

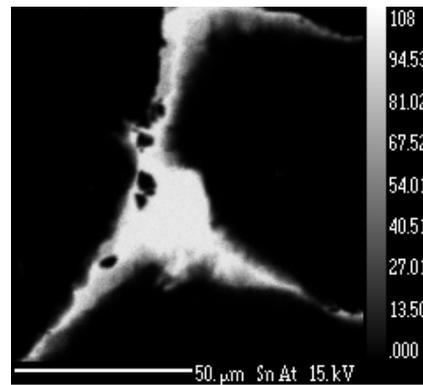


Carto X Sn Wt%

Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{77.2}\text{Sn}_{22.8}$ recuit à 1100 °C

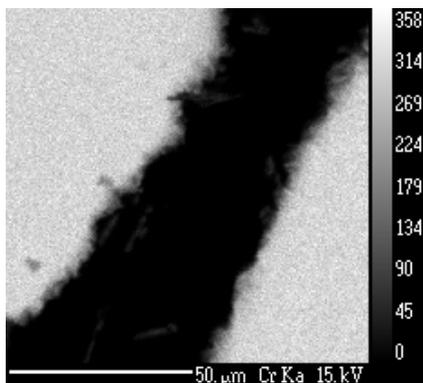


Carto X Cr Wt%

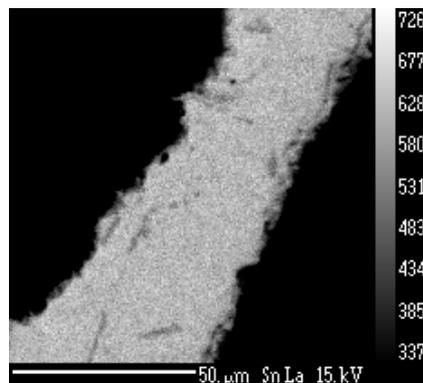


Carto X Sn Wt%

Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{77.2}\text{Sn}_{22.8}$ recuit à 900 °C

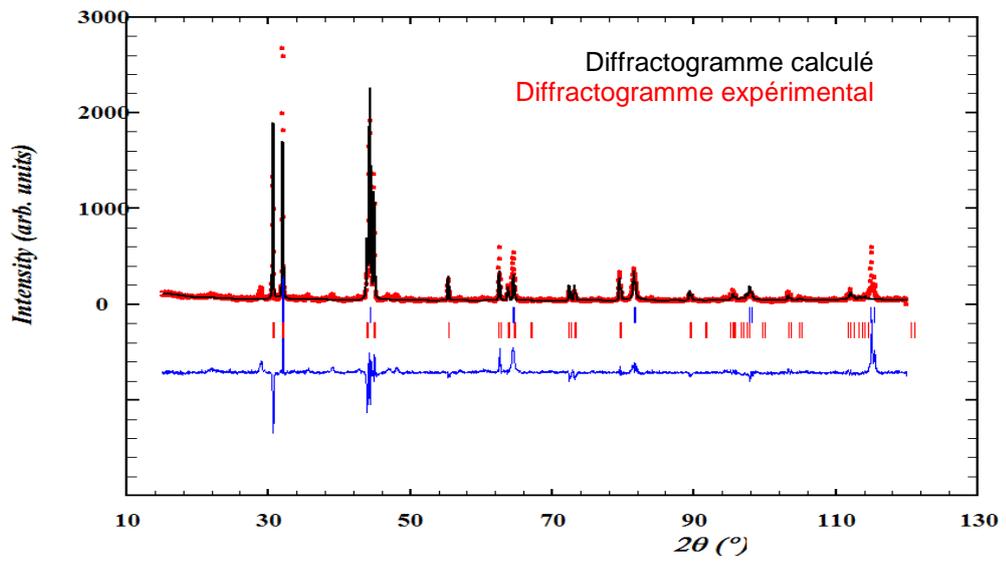


Carto X Cr Wt%

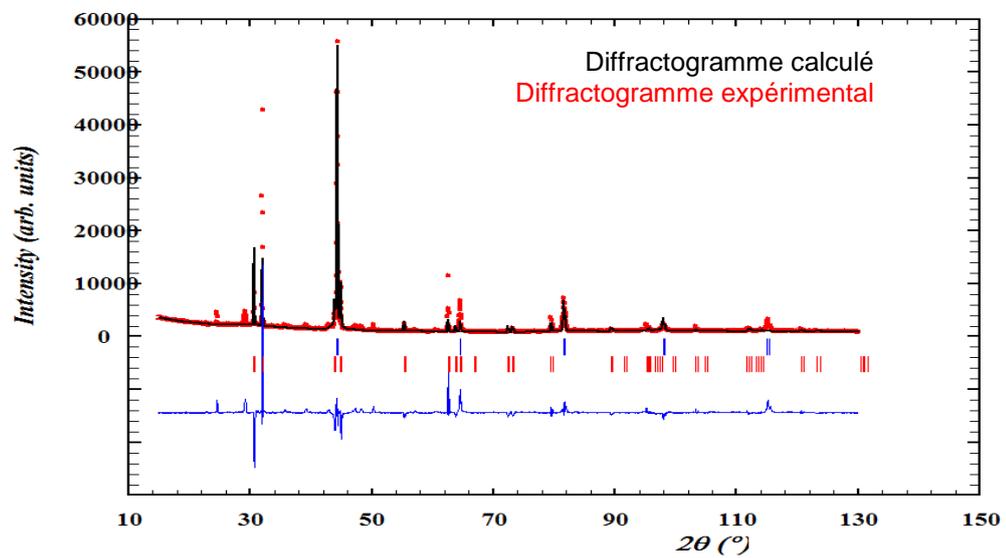


Carto X Sn Wt%

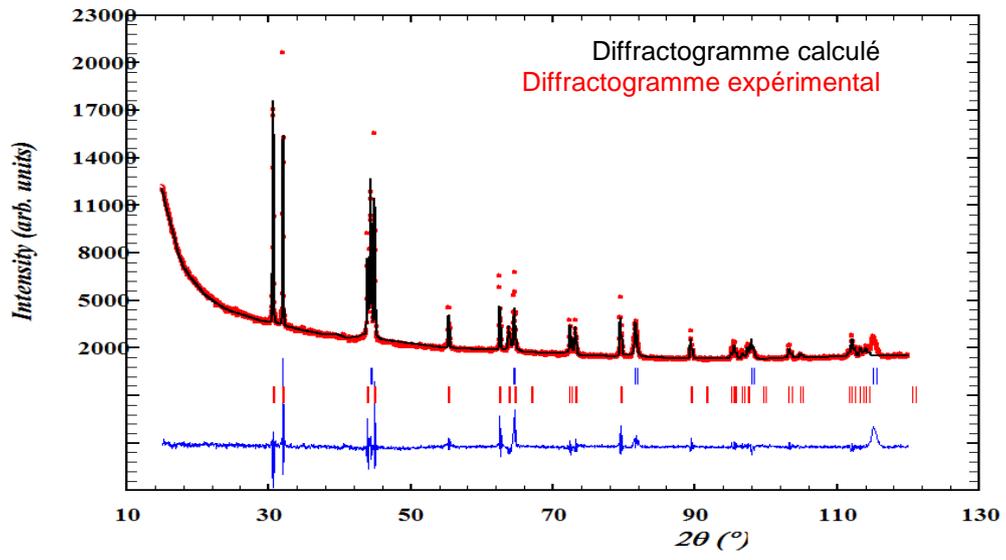
Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{77.2}\text{Sn}_{22.8}$ recuit à 800 °C



Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{77.2}\text{Sn}_{22.8}$ recuit à 1100 °C

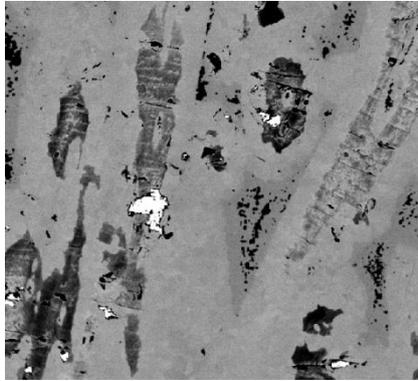


Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{77.2}\text{Sn}_{22.8}$ recuit à 900 °C

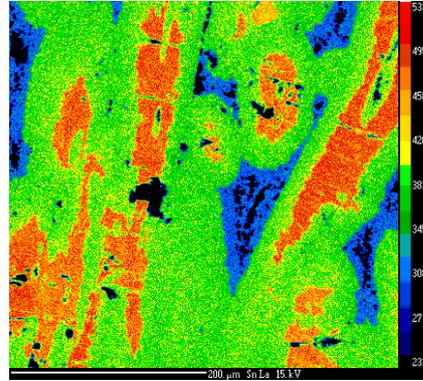


Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{77.2}\text{Sn}_{22.8}$ recuit à $800\text{ }^\circ\text{C}$

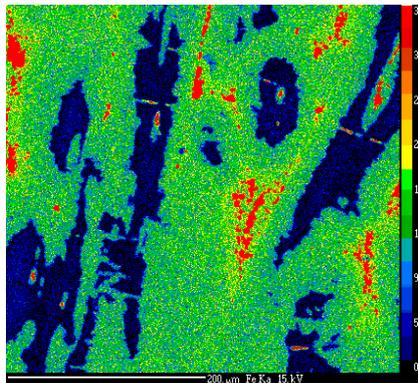
SYSTEME FE-SN-ZR



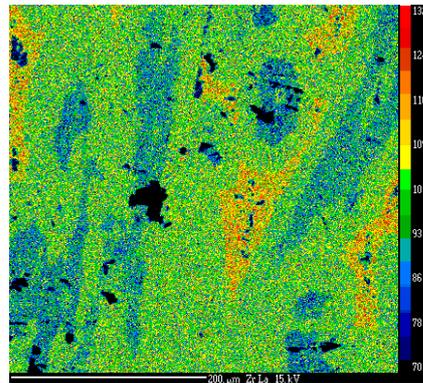
BSE



Carto X Fe Wt%

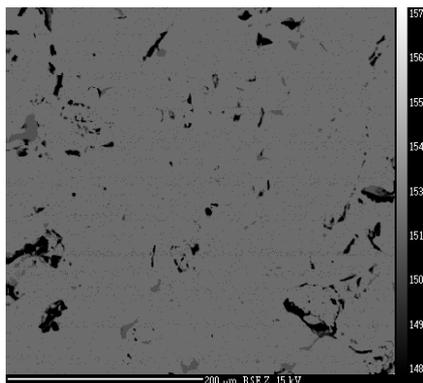


Carto X Sn Wt%

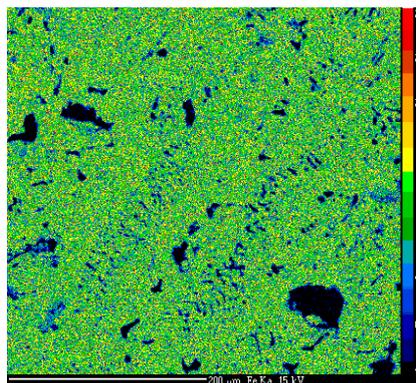


Carto X Zr Wt%

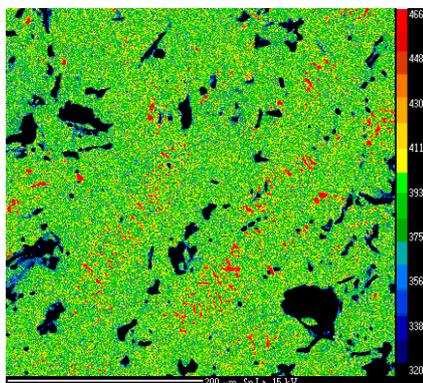
Cartographie X de l'alliage $Fe_{0.7}Sn_{2.3}Zr_5$ recuit à 1350 °C



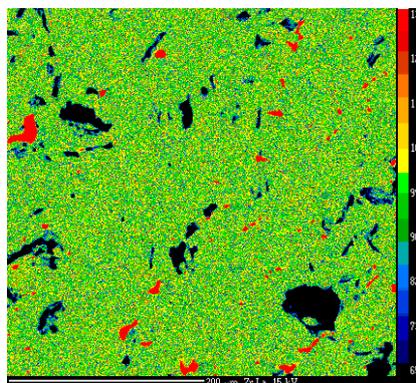
BSE



Carto X Fe Wt%

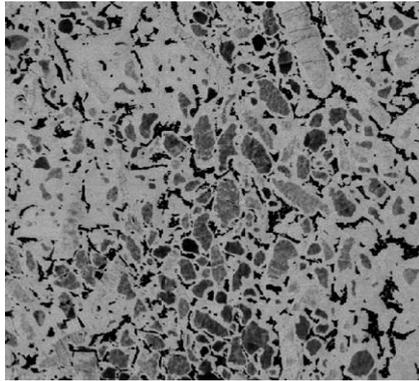


Carto X Sn Wt%

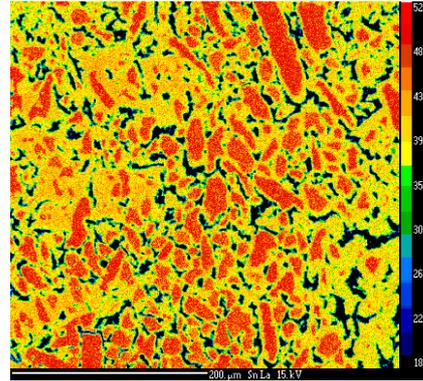


Carto X Zr Wt%

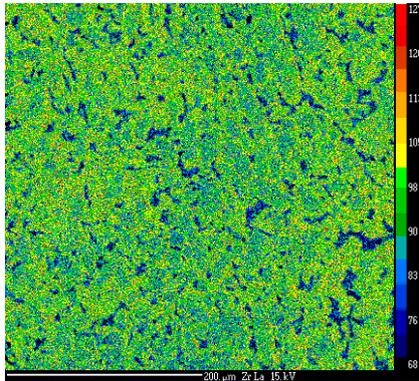
Cartographie X de l'alliage $\text{Fe}_{0.7}\text{Sn}_{2.3}\text{Zr}_5$ recuit à 1000 °C



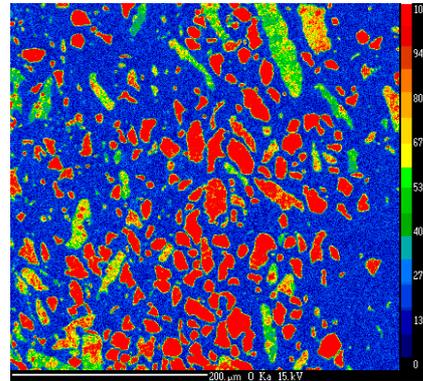
BSE



Carto X Fe Wt%

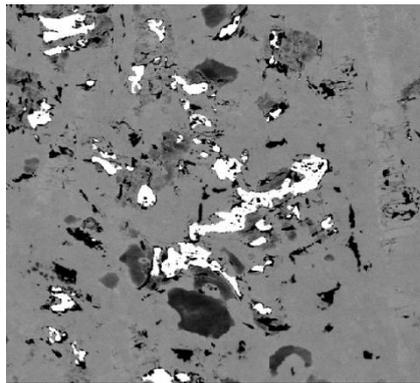


Carto X Sn Wt%

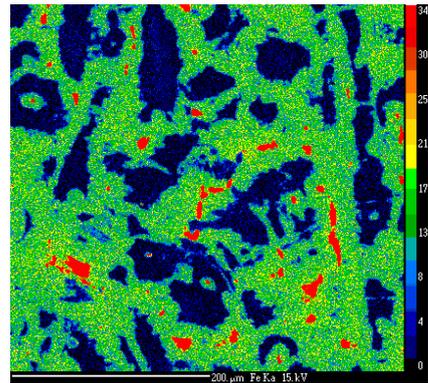


Carto X Zr Wt%

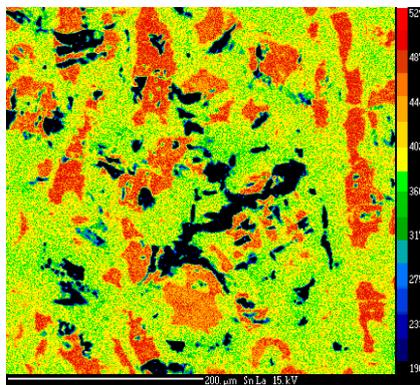
Cartographie X de l'alliage $\text{Fe}_{0.85}\text{Sn}_{2.15}\text{Zr}_5$ recuit à 1000 °C



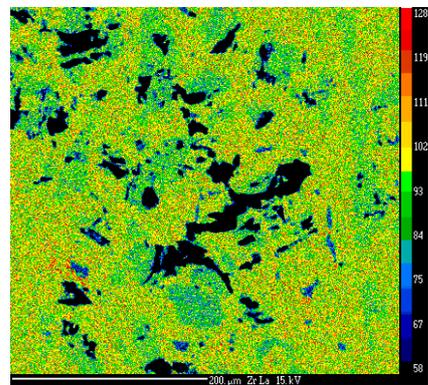
BSE



Carto X Fe Wt%

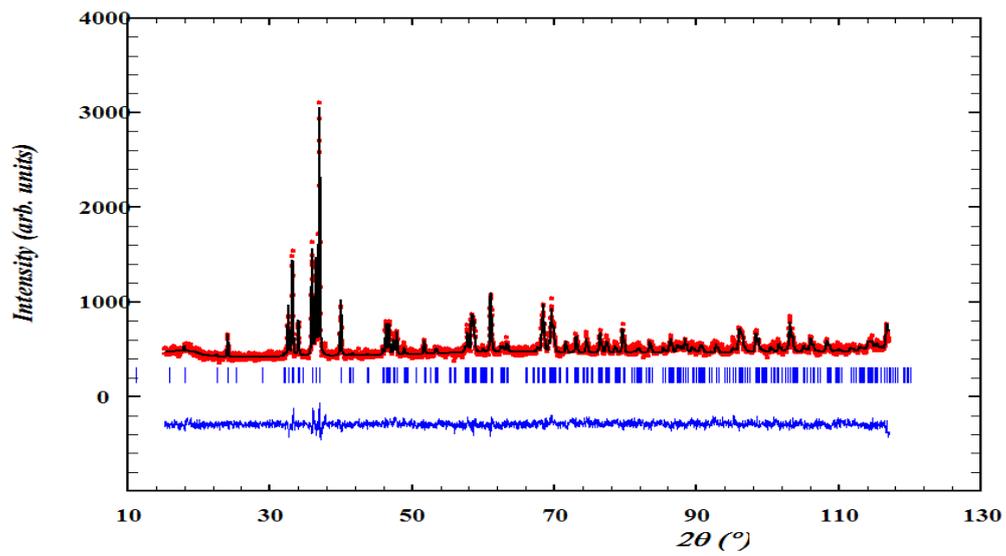


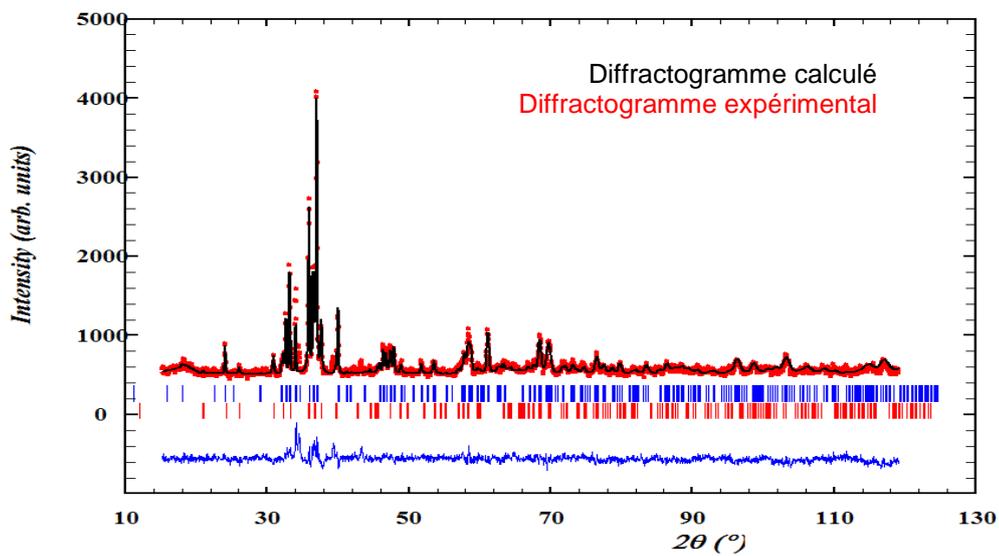
Carto X Sn Wt%



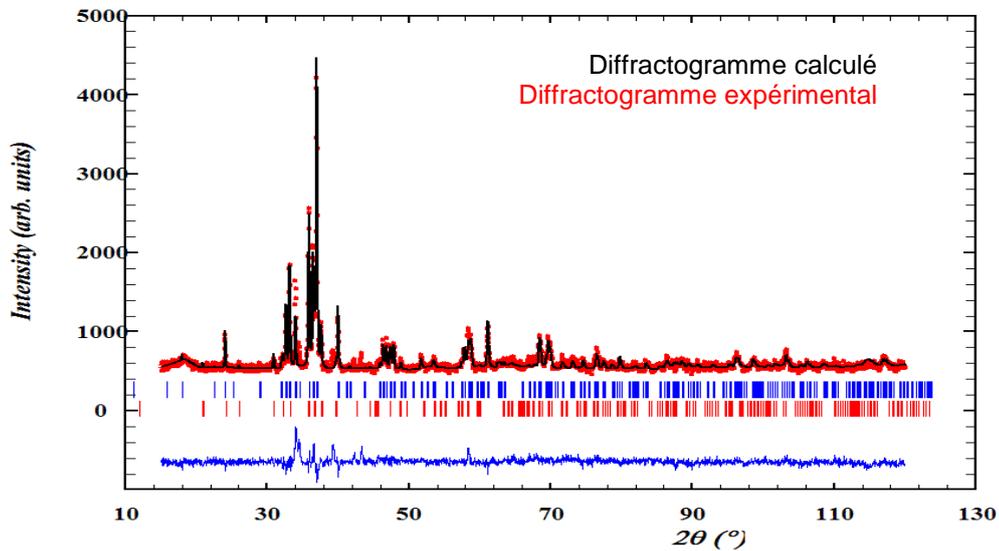
Carto X Zr Wt%

Cartographie X de l'alliage $\text{Fe}_1\text{Sn}_2\text{Zr}_5$ recuit à 1000 °C

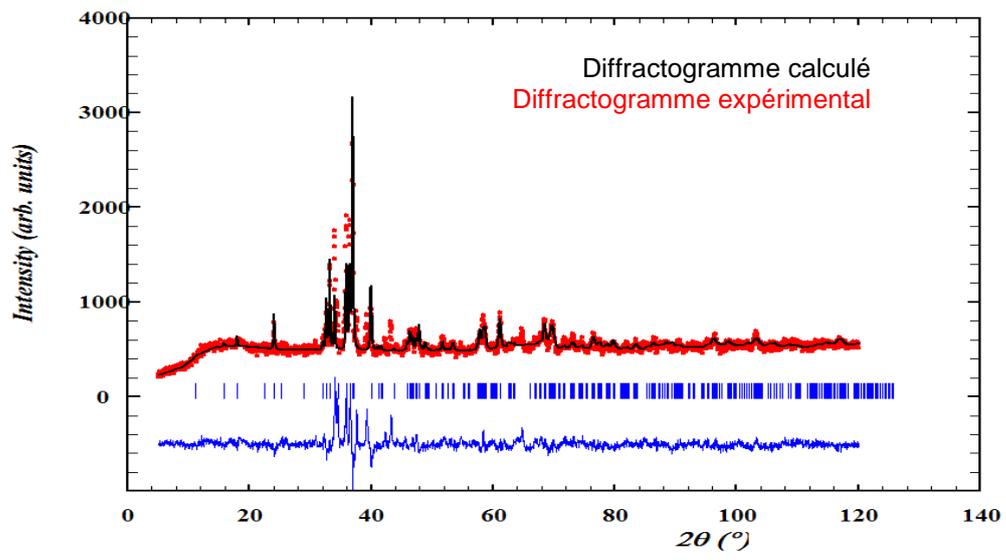




Diffractogramme de l'alliage $\text{Fe}_{0.7}\text{Sn}_{2.3}\text{Zr}_5$ recuit à 1000 °C

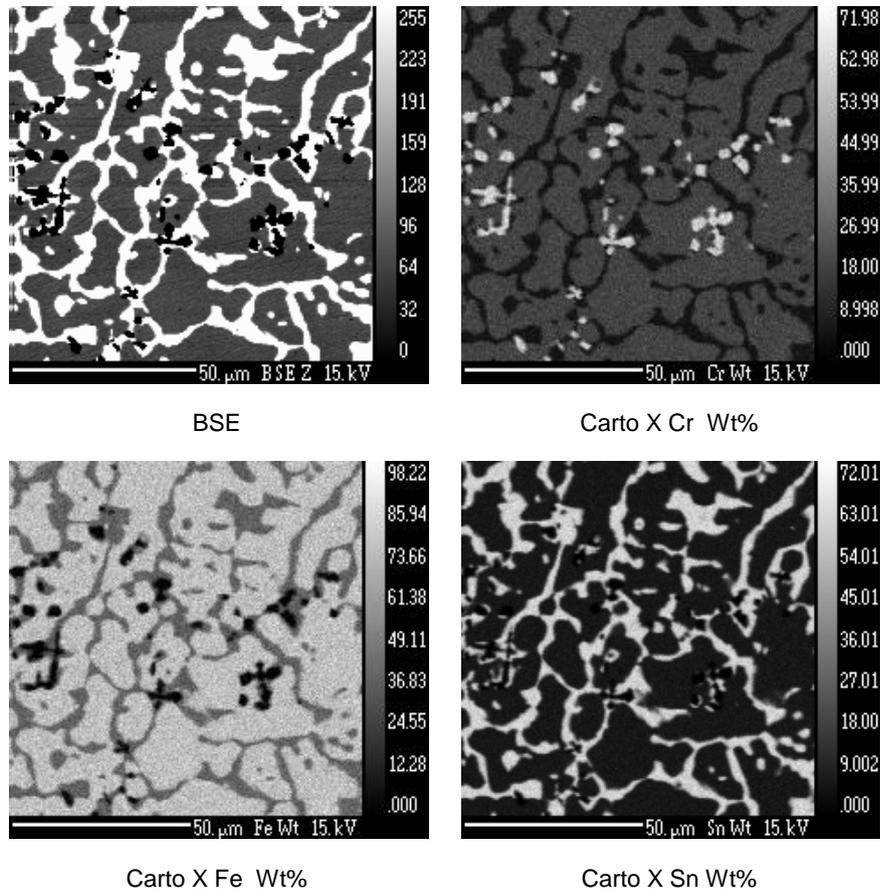


Diffractogramme de l'alliage $\text{Fe}_{0.85}\text{Sn}_{2.15}\text{Zr}_5$ recuit à 1000 °C

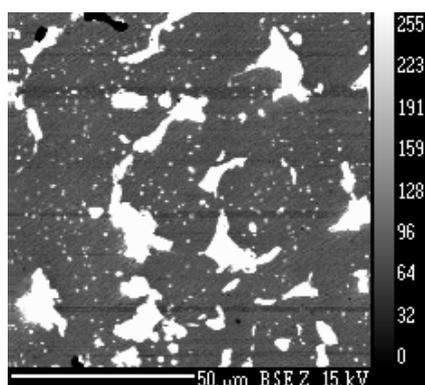


Diffractogramme de l'alliage $\text{Fe}_1\text{Sn}_2\text{Zr}_5$

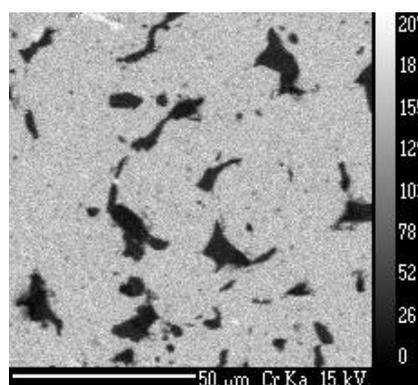
SYSTEME CR-FE-SN



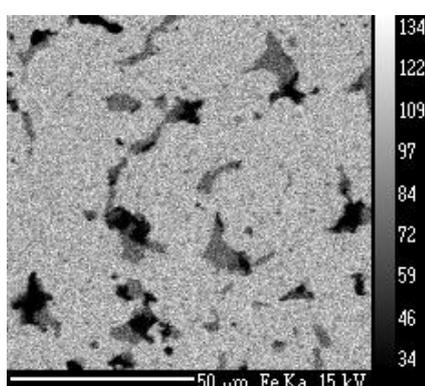
Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Sn}_{10}$



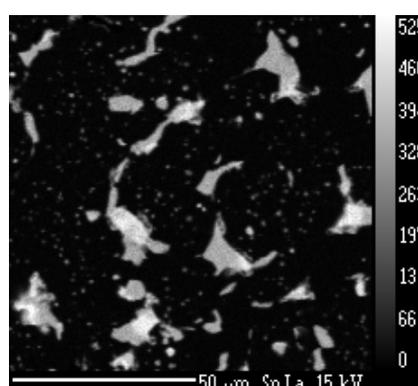
BSE



Carto X Cr Wt%

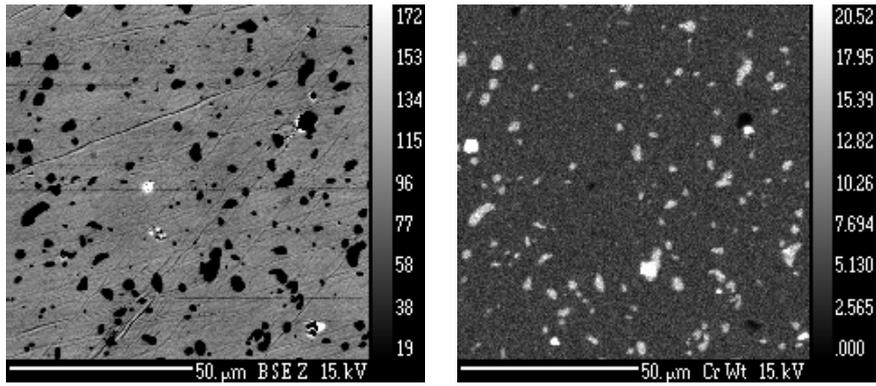


Carto X Fe Wt%



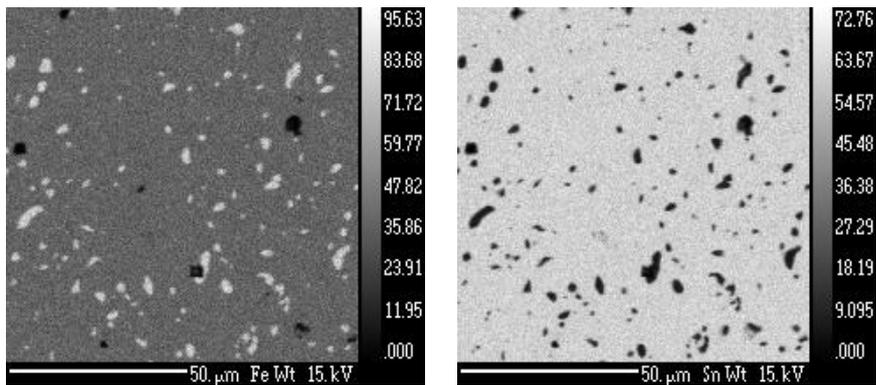
Carto X Sn Wt%

Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{10}$



BSE

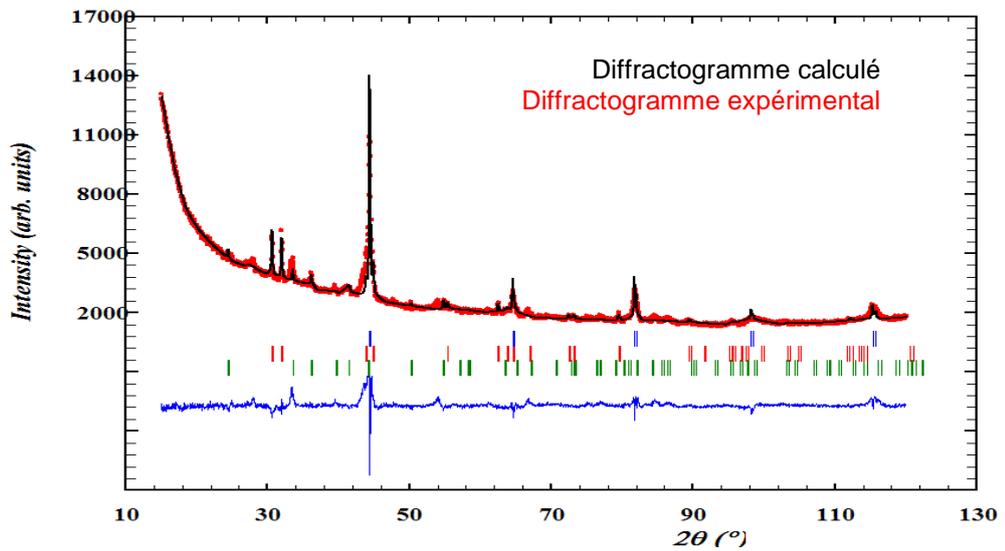
Carto X Cr Wt%



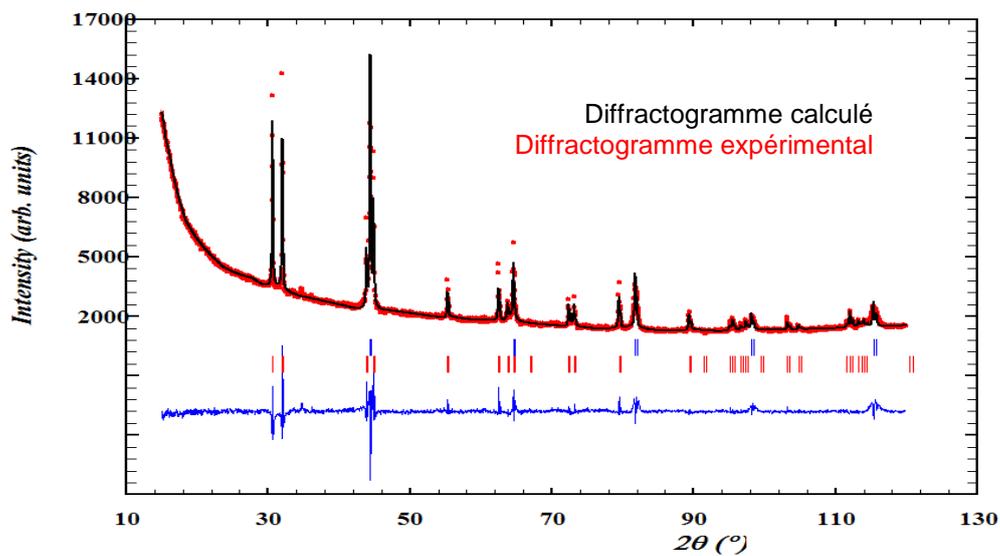
Carto X Fe Wt%

Carto X Sn Wt%

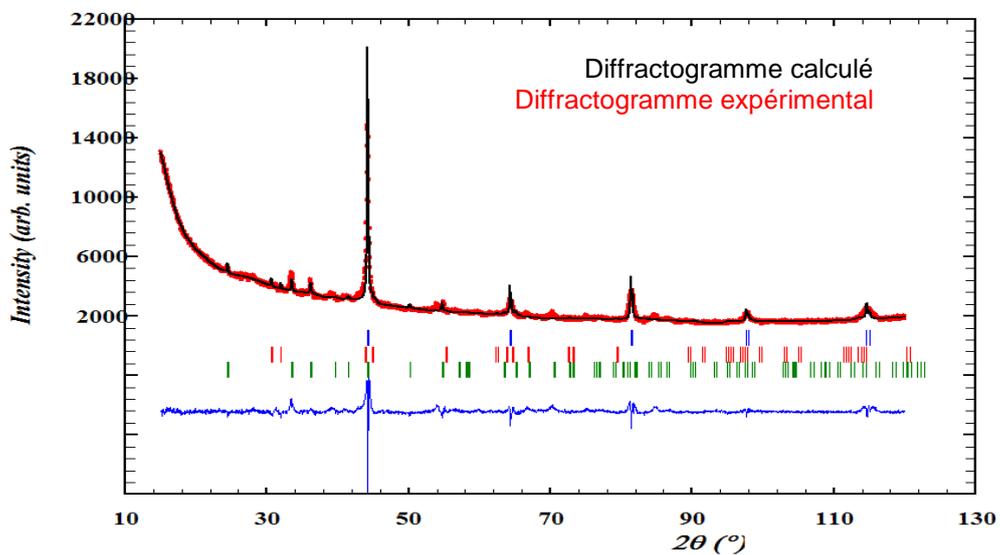
Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Sn}_{10}$



Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Sn}_{10}$

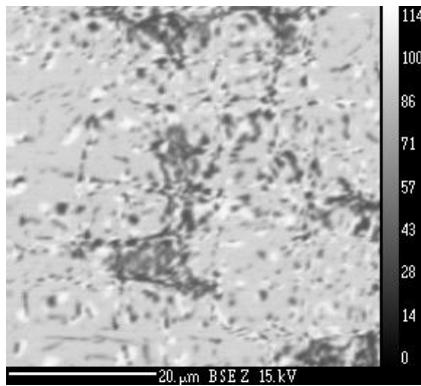


Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{10}$

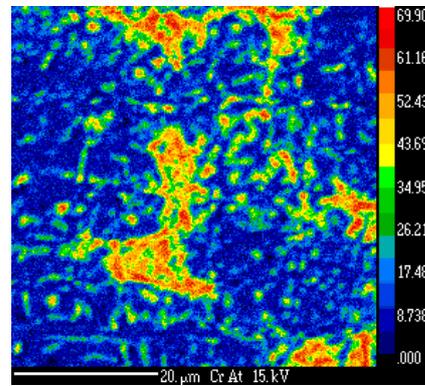


Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Sn}_{10}$

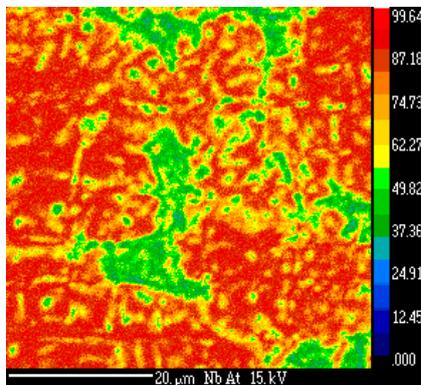
SYSTEME CR-NB-SN



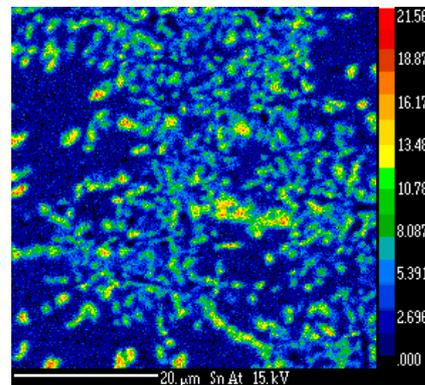
BSE



Carto X Cr Wt%

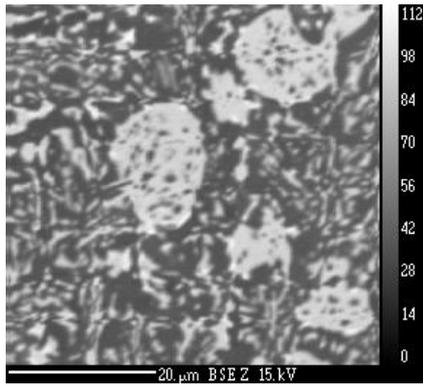


Carto X Nb Wt%

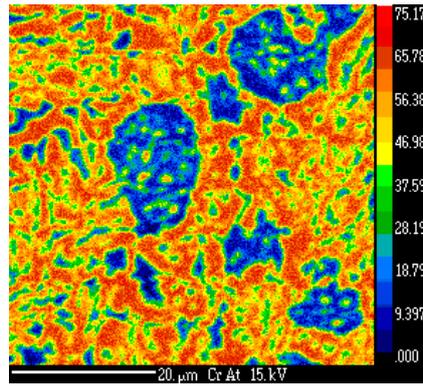


Carto X Sn Wt%

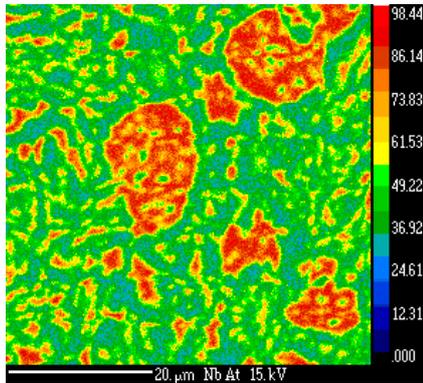
Cartographie X de l'alliage $Cr_{20}Nb_{75}Sn_5$



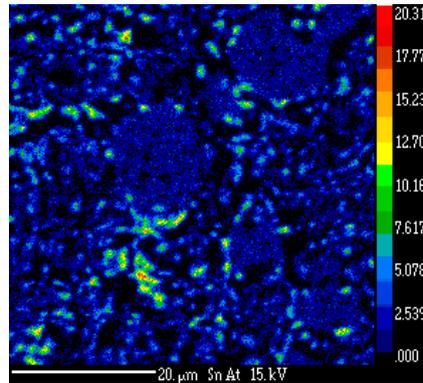
BSE



Carto X Cr Wt%

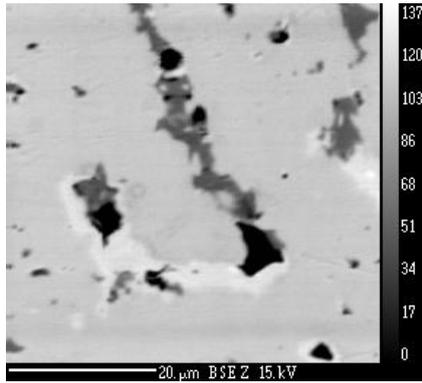


Carto X Nb Wt%

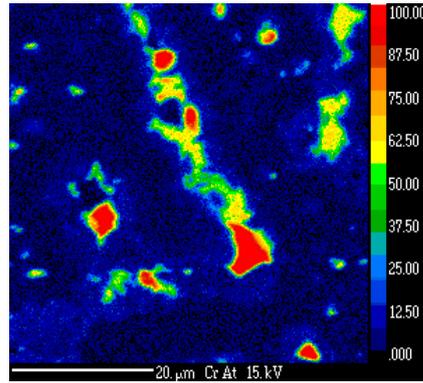


Carto X Sn Wt%

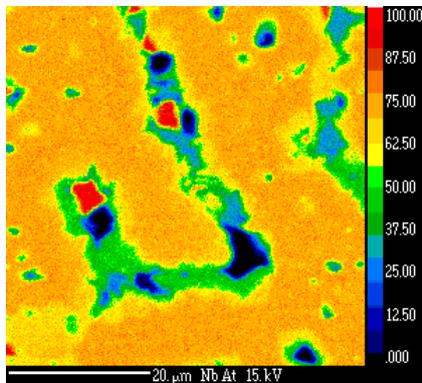
Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{48}\text{Nb}_{50}\text{Sn}_2$



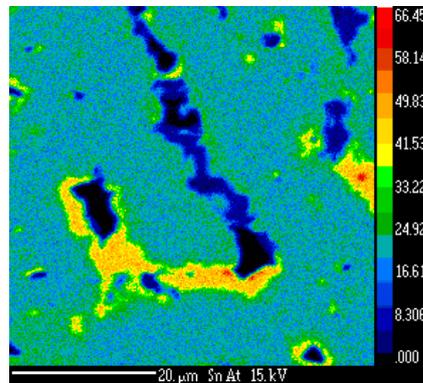
BSE



Carto X Cr Wt%

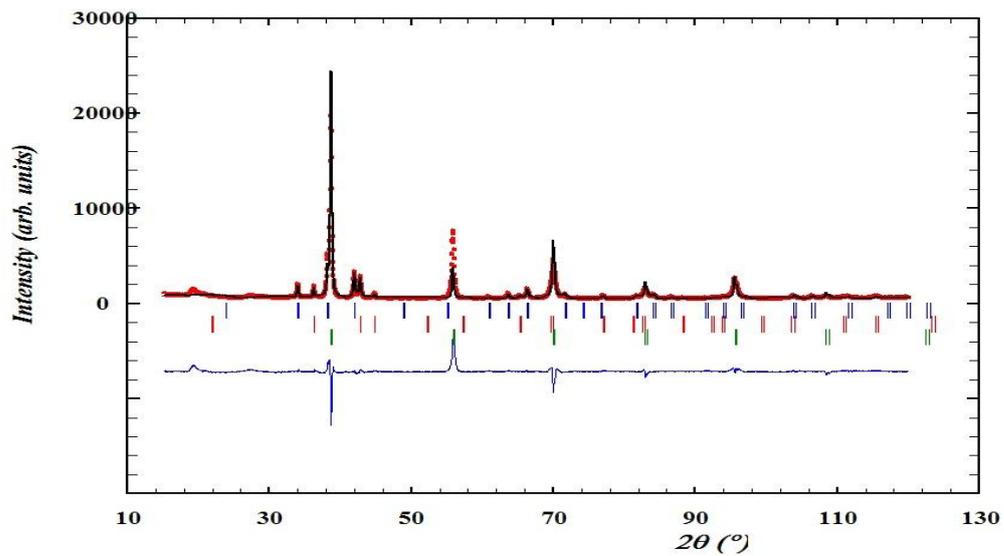


Carto X Nb Wt%

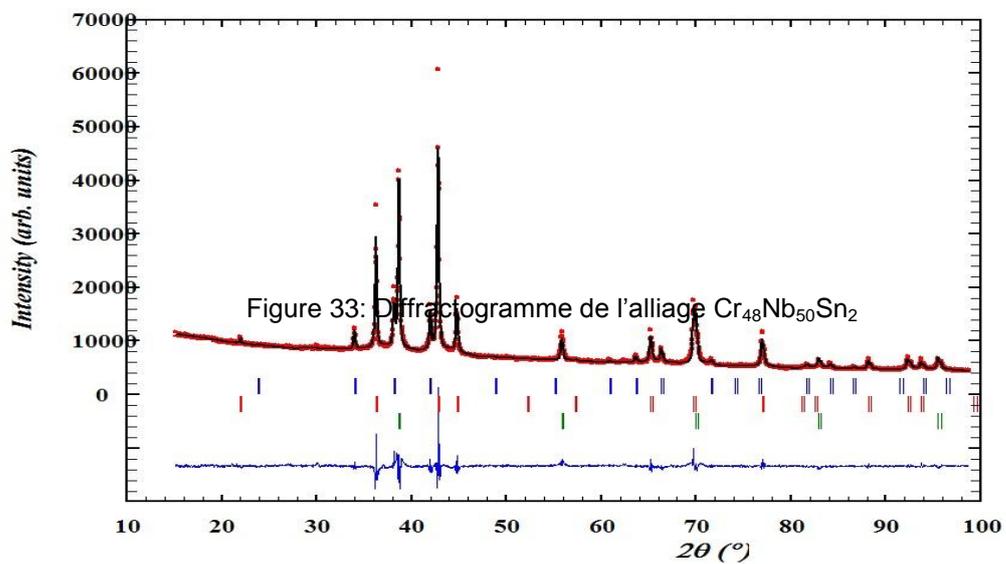


Carto X Sn Wt%

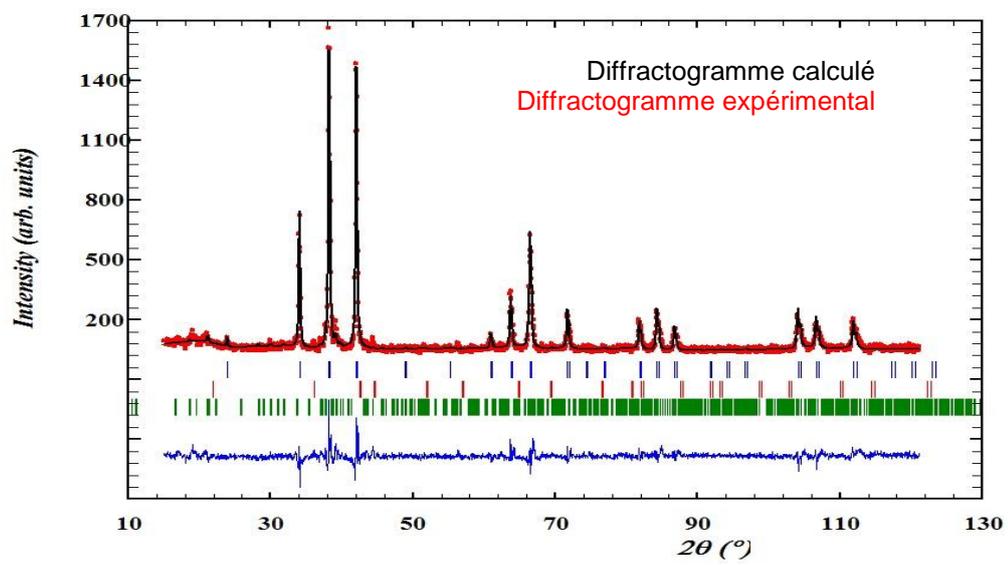
Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{60}\text{Sn}_{25}$



Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{20}\text{Nb}_{75}\text{Sn}_5$

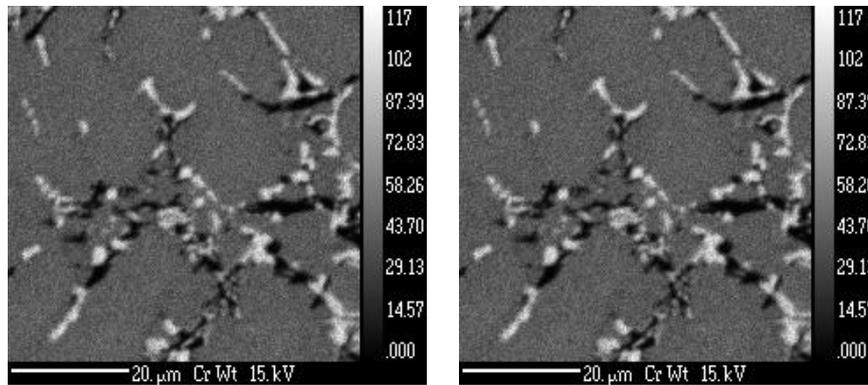


Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{60}\text{Sn}_{25}$



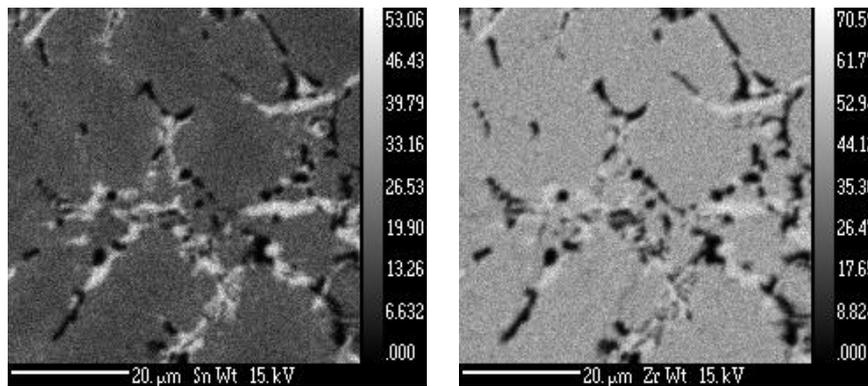
Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{60}\text{Sn}_{25}$

SYSTEME CR-SN-ZR



BSE

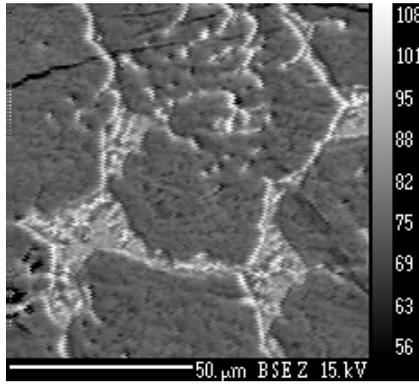
Carto X Cr Wt%



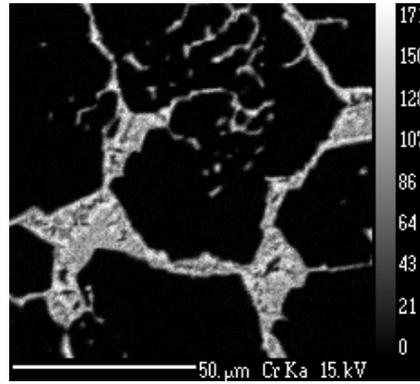
Carto X Sn Wt%

Carto X Zr Wt%

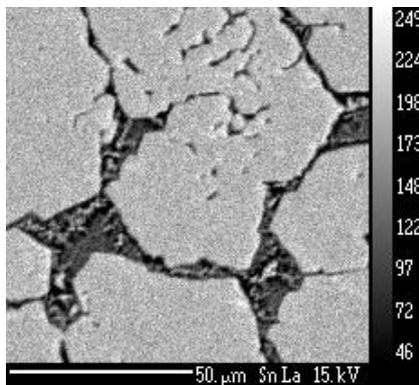
Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{61}\text{Sn}_{10}\text{Zr}_{29}$



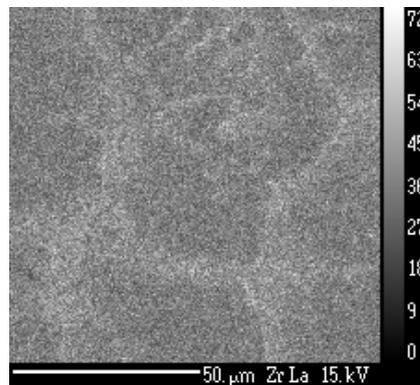
BSE



Carto X Cr Wt%

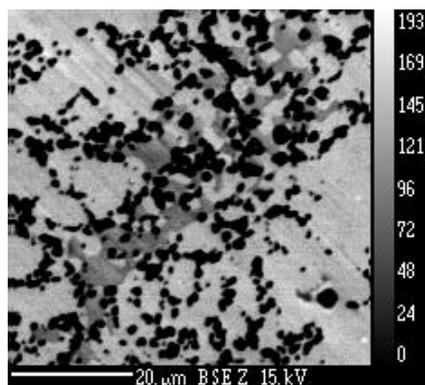


Carto X Sn Wt%

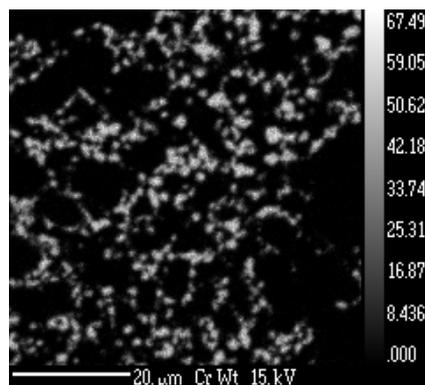


Carto X Zr Wt%

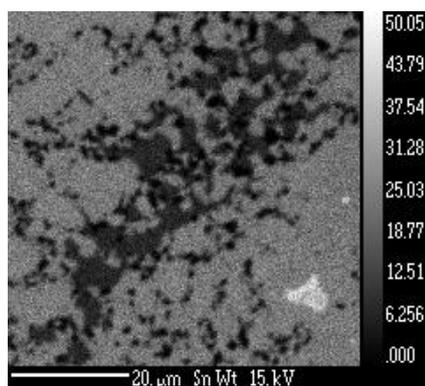
Cartographie X de l'alliage $\text{Cr}_{10}\text{Sn}_{34}\text{Zr}_{56}$



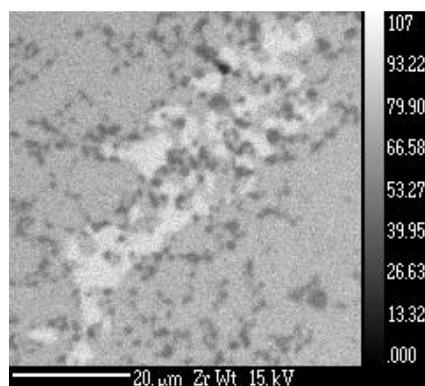
BSE



Carto X Cr Wt%

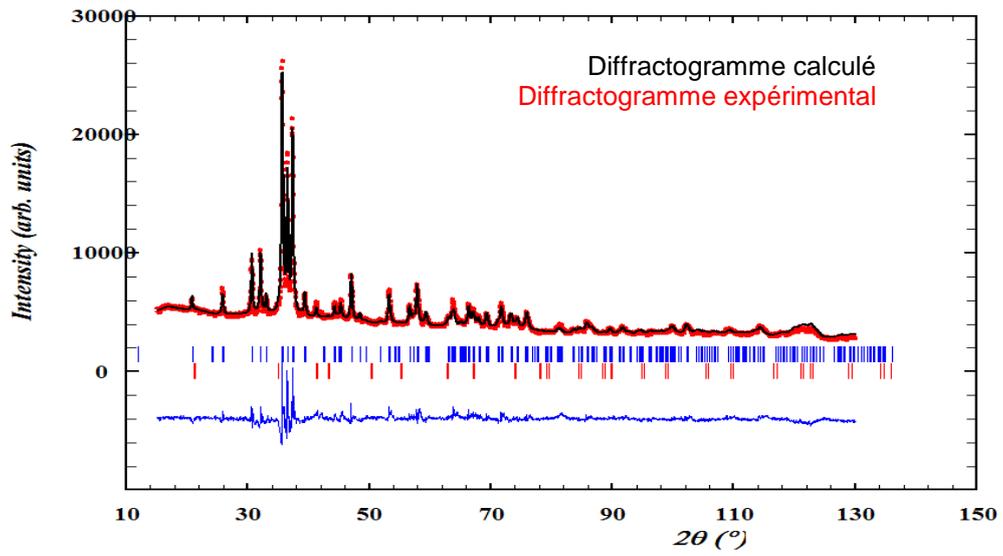


Carto X Sn Wt%

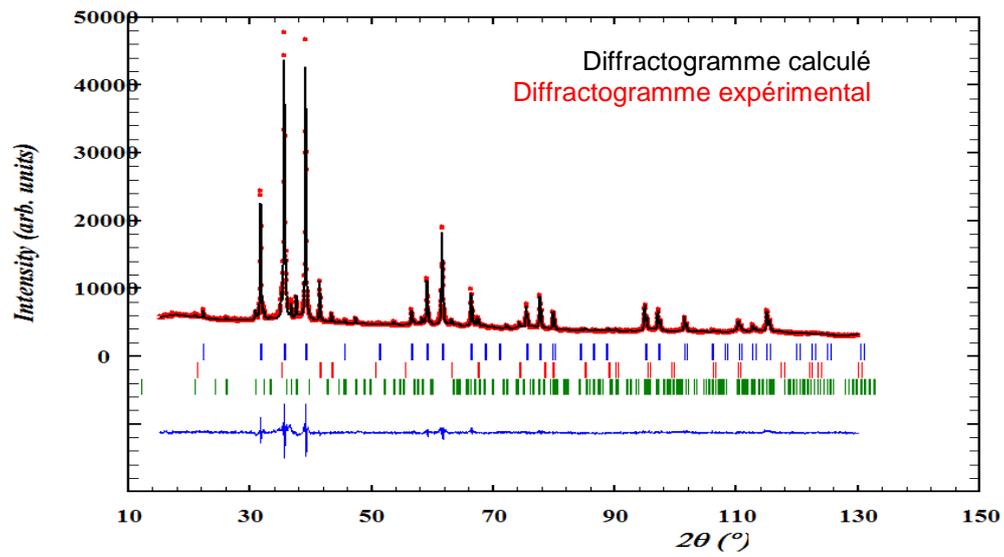


Carto X Zr Wt%

Cartographie X de l'alliage $Cr_{10}Sn_{18}Zr_{72}$

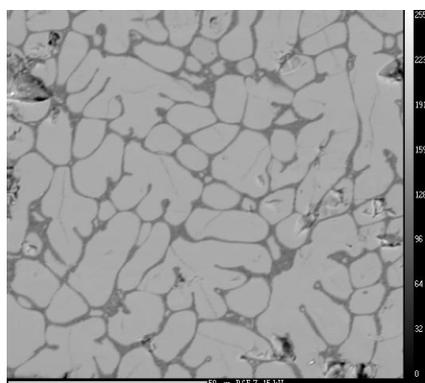


Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{10}\text{Sn}_{34}\text{Zr}_{56}$

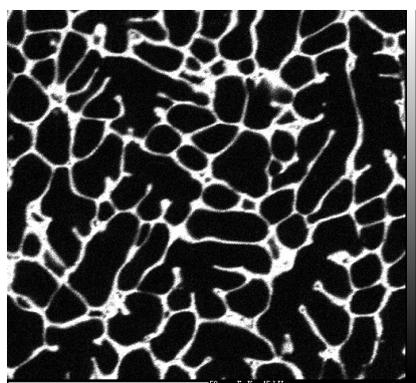


Diffractogramme de l'alliage $\text{Cr}_{10}\text{Sn}_{18}\text{Zr}_{72}$

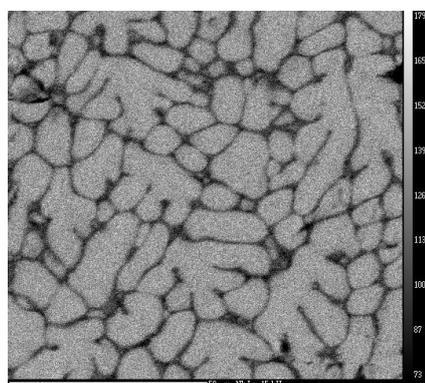
SYSTEME FE-NB-SN



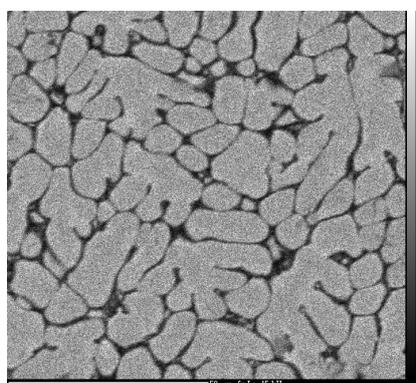
BSE



Carto X Fe Wt%

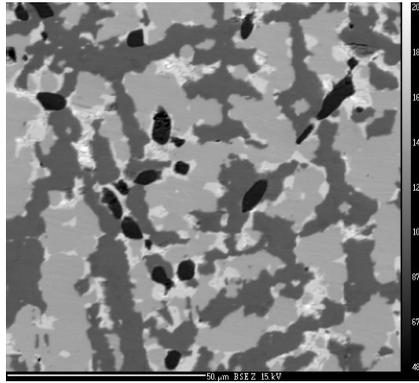


Carto X Nb Wt%

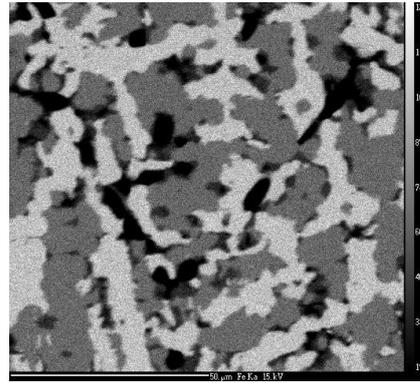


Carto X Sn Wt%

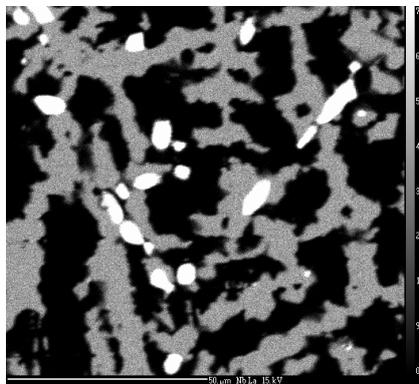
Cartographie aux rayons X de l'alliage Fe₁₀Nb₆₈Sn₂₂



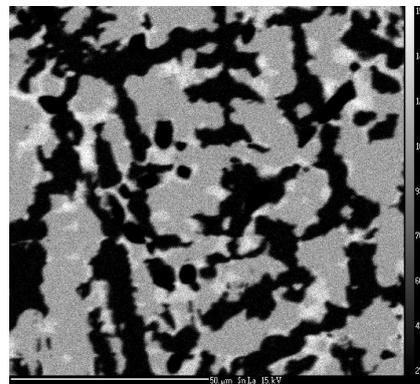
BSE



Carto X Fe Wt%

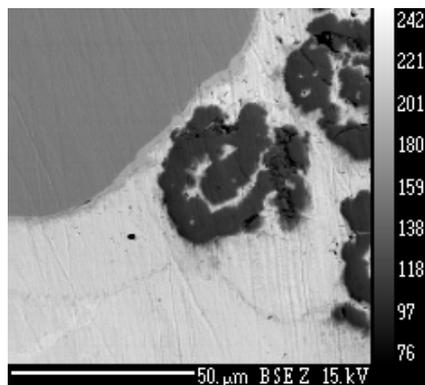


Carto X Nb Wt%

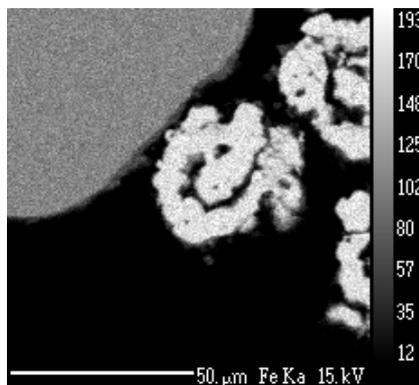


Carto X Sn Wt%

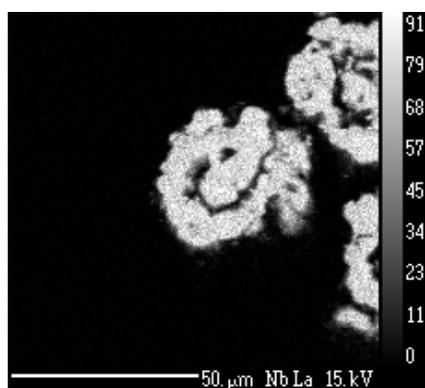
Cartographie aux rayons X de l'alliage $Fe_{54}Nb_{10}Sn_{36}$



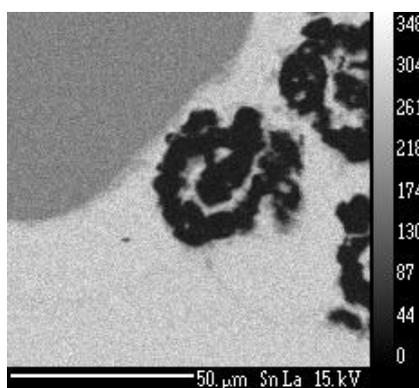
BSE



Carto X Fe Wt%

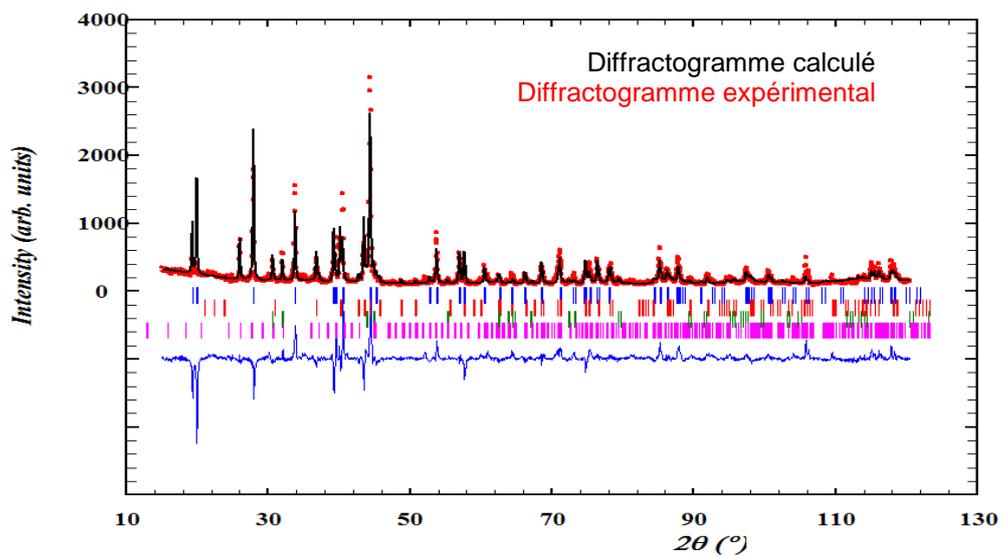


Carto X Nb Wt%

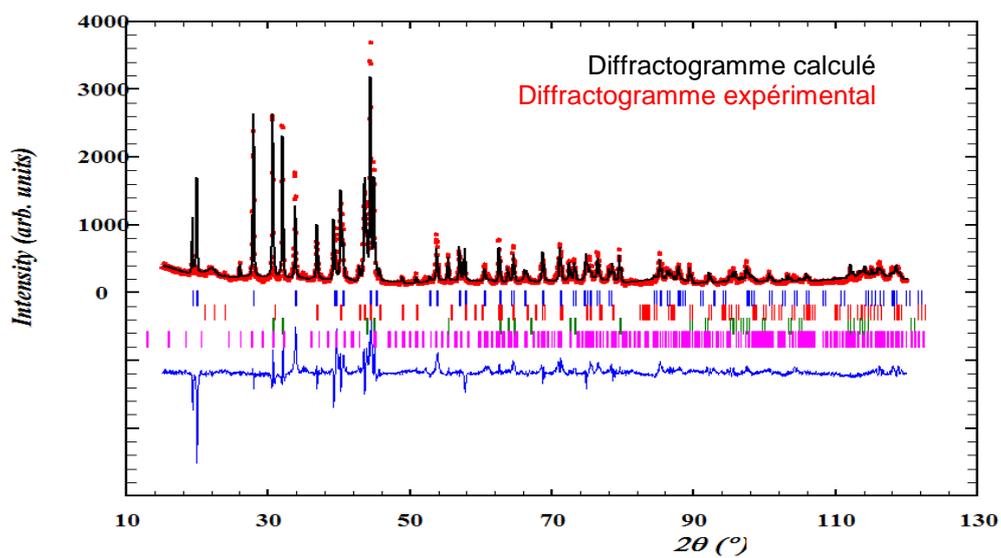


Carto X Sn Wt%

Cartographie aux rayons X de l'alliage $Fe_{45}Nb_{10}Sn_{45}$



Diffractogramme de l'alliage Fe₁₀Nb₆₈Sn₂₂



Diffractogramme de l'alliage Fe₅₄Nb₁₀Sn₃₆

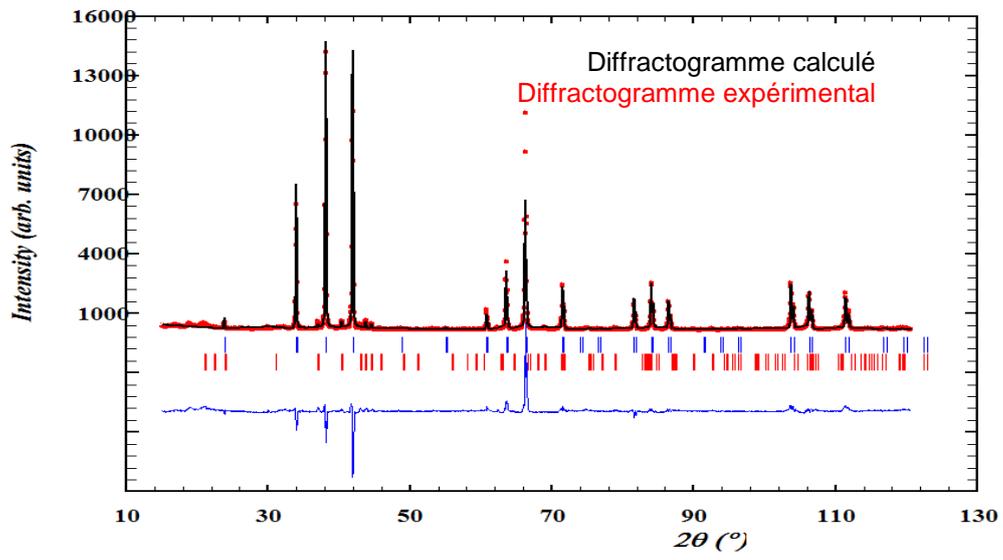


Figure 50: Diffractogramme de l'alliage $\text{Fe}_{45}\text{Nb}_{10}\text{Sn}_{45}$

Annexe B

Nous avons, dans cette annexe, reporté les résultats bruts des calculs DFT des phases de Laves C14, C15 et C36 ainsi que ceux relatifs à la phase μ . Pour en faciliter son utilisation, nous avons écrit nos résultats sous forme d'un fichier TDB.

PHASE C14 :

PHASE C14 % 3 4 2 6 !

CONSTITUENT C14 : CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : !

PARAMETER G(C14,Cr:Cr:Cr;0)	298.15	342290.49;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Fe:Fe;0)	298.15	248532.04;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Fe:Nb;0)	298.15	263228.6;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Nb:Fe;0)	298.15	225731.32;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Fe:Zr;0)	298.15	149001.92;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Fe:Nb;0)	298.15	-44023.21;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Zr:Nb;0)	298.15	820482.23;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Nb:Zr;0)	298.15	828989.62;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Zr:Fe;0)	298.15	108249.98;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Nb:Fe;0)	298.15	-156244.73;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Sn:Cr;0)	298.15	-111018.13;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Cr:Zr;0)	298.15	132860.41;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Cr:Fe;0)	298.15	242253.48;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Zr:Cr;0)	298.15	407848.31;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Sn:Zr;0)	298.15	966809.95;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Zr:Sn;0)	298.15	531853.43;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Cr:Sn;0)	298.15	-77206.91;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Fe:Sn;0)	298.15	-120232.08;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Fe:Zr;0)	298.15	-44457.99;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Sn:Zr;0)	298.15	846468.15;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Zr:Sn;0)	298.15	665829.76;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Sn:Fe;0)	298.15	-305871.31;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Zr:Fe;0)	298.15	156183.94;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Nb:Cr;0)	298.15	591586.16;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Nb:Zr;0)	298.15	70870.84;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Nb:Sn;0)	298.15	-138571.36;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Zr:Sn;0)	298.15	306588.24;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Sn:Zr;0)	298.15	232854.78;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Sn:Nb;0)	298.15	-171874.56;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Zr:Nb;0)	298.15	205489.37;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Cr:Cr;0)	298.15	-20142.95;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Nb:Cr;0)	298.15	106457.2;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Cr:Nb;0)	298.15	723727.6;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Nb:Nb;0)	298.15	930026.02;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Cr:Nb;0)	298.15	159921.66;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Sn:Cr;0)	298.15	493622.08;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Cr:Cr;0)	298.15	434780.52;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Fe:Fe;0)	298.15	518839.37;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Sn:Cr;0)	298.15	514790.09;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Cr:Sn;0)	298.15	1165881.06;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Sn:Sn;0)	298.15	765355.87;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Cr:Sn;0)	298.15	251385.96;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Fe:Nb;0)	298.15	139278.84;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Nb:Nb;0)	298.15	756643.65;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Fe:Nb;0)	298.15	548691.98;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Nb:Fe;0)	298.15	-7729.15;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Nb:Fe;0)	298.15	302135.54;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Fe:Fe;0)	298.15	-103991.37;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Nb:Nb;0)	298.15	188611.85;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Zr:Cr;0)	298.15	675355.2;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Cr:Cr;0)	298.15	-13260.93;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Cr:Zr;0)	298.15	809014.66;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Zr:Cr;0)	298.15	166977.92;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Zr:Zr;0)	298.15	1155553.45;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Cr:Zr;0)	298.15	207810.99;	6000 N !

PARAMETER G(C14,Sn:Fe:Sn;0)	298.15	285201.75;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Sn:Sn;0)	298.15	856784.16;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Fe:Sn;0)	298.15	691763.84;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Sn:Fe;0)	298.15	303665.87;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Sn:Sn;0)	298.15	136760.4;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Sn:Fe;0)	298.15	330074.43;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Fe:Fe;0)	298.15	219961.13;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Nb:Sn;0)	298.15	182698.98;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Sn:Sn;0)	298.15	759611.36;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Sn:Nb;0)	298.15	163101.38;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Nb:Sn;0)	298.15	359704.31;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Nb:Nb;0)	298.15	216872.26;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Sn:Nb;0)	298.15	84213.61;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Fe:Zr;0)	298.15	7091.69;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Zr:Zr;0)	298.15	920132.46;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Zr:Zr;0)	298.15	282926.23;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Zr:Fe;0)	298.15	-99230.43;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Fe:Zr;0)	298.15	408711.56;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Fe:Fe;0)	298.15	-255773.37;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Zr:Fe;0)	298.15	343115.19;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Nb:Zr;0)	298.15	244274.32;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Zr:Zr;0)	298.15	491049.23;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Zr:Nb;0)	298.15	104099.37;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Nb:Zr;0)	298.15	443420.54;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Nb:Nb;0)	298.15	31792.01;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Zr:Nb;0)	298.15	270876.57;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Fe:Cr;0)	298.15	276160.82;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Sn:Zr;0)	298.15	-97891.46;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Zr:Zr;0)	298.15	65760.05;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Zr:Sn;0)	298.15	-229854.69;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Sn:Zr;0)	298.15	-180800.47;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Sn:Sn;0)	298.15	218147.85;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Zr:Sn;0)	298.15	-7803.59;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Fe:Cr;0)	298.15	-44195.69;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Fe:Nb;0)	298.15	611858.1;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Cr:Nb;0)	298.15	639667.96;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Nb:Cr;0)	298.15	537330.79;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Cr:Cr;0)	298.15	384705.48;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Nb:Fe;0)	298.15	390266.13;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Cr:Fe;0)	298.15	-90841.44;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Fe:Cr;0)	298.15	445970.51;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Fe:Sn;0)	298.15	680883.12;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Cr:Sn;0)	298.15	764553.95;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Sn:Cr;0)	298.15	598433.44;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Cr:Fe;0)	298.15	305984.47;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Sn:Fe;0)	298.15	433702.95;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Fe:Zr;0)	298.15	369473.17;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Fe:Cr;0)	298.15	-68648.12;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Fe:Cr;0)	298.15	346186.48;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Cr:Zr;0)	298.15	618165.07;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Zr:Cr;0)	298.15	706921.05;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Cr:Fe;0)	298.15	-171633.93;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Zr:Fe;0)	298.15	475474.89;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Nb:Sn;0)	298.15	676249.24;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Sn:Cr;0)	298.15	-17107.21;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Cr:Sn;0)	298.15	382817.78;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Nb:Cr;0)	298.15	383249.83;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Sn:Nb;0)	298.15	823755.82;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Sn:Cr:Nb;0)	298.15	308296.71;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Cr:Fe;0)	298.15	228428.09;	6000 N !

PARAMETER G(C14,Cr:Nb:Zr;0)	298.15	753299.46;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Nb:Cr;0)	298.15	50676.13;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Zr:Cr;0)	298.15	232336.69;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Cr:Zr;0)	298.15	335767.45;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Fe:Sn;0)	298.15	283489.94;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Nb:Sn;0)	298.15	830267.78;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Nb:Sn:Fe;0)	298.15	-58986.3;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Zr:Cr:Nb;0)	298.15	60678.11;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Cr:Zr:Nb;0)	298.15	986560.03;	6000 N !
PARAMETER G(C14,Fe:Sn:Nb;0)	298.15	696281.85;	6000 N !

PHASE C15 :

PHASE C15 % 2 8 16 !

CONSTITUENT C15 : CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : !

PARAMETER G(C15,Cr:Cr;0)	298.15	652143.66;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Fe:Nb;0)	298.15	1450072.57;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Nb:Fe;0)	298.15	-208028.76;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Sn:Cr;0)	298.15	857693.66;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Cr:Sn;0)	298.15	1616994.66;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Fe:Sn;0)	298.15	2271489.66;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Sn:Fe;0)	298.15	415859.21;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Zr:Cr;0)	298.15	-66079.56;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Cr:Zr;0)	298.15	2508475.79;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Fe:Zr;0)	298.15	1896923.73;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Zr:Fe;0)	298.15	-657184.71;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Fe:Fe;0)	298.15	510210.57;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Nb:Sn;0)	298.15	1978465.28;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Sn:Nb;0)	298.15	411427.15;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Nb:Zr;0)	298.15	1161529.3;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Zr:Nb;0)	298.15	137589.46;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Sn:Zr;0)	298.15	92453.12;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Zr:Sn;0)	298.15	586450.4;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Nb:Nb;0)	298.15	398822.02;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Sn:Sn;0)	298.15	330510.81;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Zr:Zr;0)	298.15	708388.16;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Fe:Cr;0)	298.15	695538.06;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Cr:Fe;0)	298.15	480188.06;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Nb:Cr;0)	298.15	-76572.17;	6000 N !
PARAMETER G(C15,Cr:Nb;0)	298.15	1832101.91;	6000 N !

PHASE C36 :

PHASE C36 % 3 4 4 16 !

CONSTITUENT C36 : CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : !

PARAMETER G(C36,Cr:Cr:Cr;0)	298.15	621144.61;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Cr:Fe;0)	298.15	503201.51;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Sn:Nb;0)	298.15	976719.9;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Fe:Nb;0)	298.15	937191.01;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Zr:Nb;0)	298.15	1071649.81;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Nb:Zr;0)	298.15	1666361.51;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Fe:Zr;0)	298.15	1749887.74;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Fe:Nb;0)	298.15	1037579.26;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Zr:Fe;0)	298.15	-309174.39;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Nb:Fe;0)	298.15	-326968.72;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Zr:Cr;0)	298.15	148835.55;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Cr:Zr;0)	298.15	889552.54;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Fe:Fe;0)	298.15	453175.01;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Sn:Cr;0)	298.15	149604.19;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Sn:Zr;0)	298.15	1307473.28;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Zr:Sn;0)	298.15	1048332.03;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Cr:Sn;0)	298.15	1030802.32;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Sn:Zr;0)	298.15	975964.83;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Zr:Sn;0)	298.15	1205127.03;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Fe:Sn;0)	298.15	1135254.58;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Fe:Zr;0)	298.15	1175979.59;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Sn:Fe;0)	298.15	-293765.9;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Zr:Fe;0)	298.15	-293546.27;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Cr:Cr;0)	298.15	344339.61;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Zr:Sn;0)	298.15	966213.36;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Sn:Zr;0)	298.15	588534.84;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Nb:Sn;0)	298.15	910145.81;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Nb:Zr;0)	298.15	556700.2;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Sn:Nb;0)	298.15	156838.26;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Zr:Nb;0)	298.15	121336.21;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Nb:Cr;0)	298.15	355715.8;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Nb:Cr;0)	298.15	-63563.88;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Cr:Nb;0)	298.15	1902032.99;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Cr:Nb;0)	298.15	1124837.55;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Nb:Nb;0)	298.15	1132026.4;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Sn:Cr;0)	298.15	639773.4;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Cr:Cr;0)	298.15	643655.52;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Fe:Fe;0)	298.15	513939.05;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Sn:Cr;0)	298.15	850240.72;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Cr:Sn;0)	298.15	1590145.15;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Cr:Sn;0)	298.15	967981.6;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Sn:Sn;0)	298.15	942673.59;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Nb:Nb;0)	298.15	1030553.86;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Fe:Nb;0)	298.15	1047458.84;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Fe:Nb;0)	298.15	1500514.63;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Nb:Fe;0)	298.15	-196103.96;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Nb:Fe;0)	298.15	97327.69;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Fe:Fe;0)	298.15	70669.97;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Nb:Nb;0)	298.15	392121.95;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Cr:Cr;0)	298.15	407178.74;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Zr:Cr;0)	298.15	417367.15;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Zr:Cr;0)	298.15	-48508.69;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Cr:Zr;0)	298.15	2011612.83;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Zr:Zr;0)	298.15	1518505.49;	6000 N !

PARAMETER G(C36,Zr:Cr:Zr;0)	298.15	1510437.04;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Sn:Sn;0)	298.15	1058920.97;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Fe:Sn;0)	298.15	1063502.03;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Fe:Sn;0)	298.15	2004951.53;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Sn:Fe;0)	298.15	435525.9;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Sn:Sn;0)	298.15	297918.18;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Sn:Fe;0)	298.15	391083.67;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Fe:Fe;0)	298.15	373170.41;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Nb:Sn;0)	298.15	942454.02;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Sn:Sn;0)	298.15	849579.12;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Nb:Sn;0)	298.15	1674951.98;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Sn:Nb;0)	298.15	431927.86;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Sn:Nb;0)	298.15	371361.11;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Nb:Nb;0)	298.15	331896.33;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Zr:Zr;0)	298.15	1412654.88;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Fe:Zr;0)	298.15	1456497.01;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Zr:Zr;0)	298.15	618996.87;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Zr:Fe;0)	298.15	-530971.56;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Fe:Zr;0)	298.15	1865426.12;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Zr:Fe;0)	298.15	-67848.83;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Fe:Fe;0)	298.15	-93299.82;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Zr:Zr;0)	298.15	840489.44;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Nb:Zr;0)	298.15	836181.9;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Nb:Zr;0)	298.15	1046735.36;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Zr:Nb;0)	298.15	98448.0;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Zr:Nb;0)	298.15	239672.86;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Nb:Nb;0)	298.15	242056.29;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Cr:Cr;0)	298.15	628345.14;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Zr:Zr;0)	298.15	259599.3;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Sn:Zr;0)	298.15	289212.03;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Sn:Zr;0)	298.15	101940.7;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Zr:Sn;0)	298.15	474299.2;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Zr:Sn;0)	298.15	415645.01;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Sn:Sn;0)	298.15	416498.92;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Nb:Cr;0)	298.15	341331.63;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Cr:Nb;0)	298.15	1506512.89;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Fe:Cr;0)	298.15	364228.36;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Fe:Nb;0)	298.15	1871759.47;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Fe:Cr;0)	298.15	652066.36;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Nb:Fe;0)	298.15	221390.45;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Cr:Fe;0)	298.15	165198.78;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Sn:Cr;0)	298.15	719337.04;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Cr:Sn;0)	298.15	1708225.77;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Fe:Cr;0)	298.15	735819.84;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Fe:Sn;0)	298.15	1711160.4;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Cr:Fe;0)	298.15	535929.46;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Sn:Fe;0)	298.15	552659.71;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Zr:Cr;0)	298.15	401856.0;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Fe:Zr;0)	298.15	2077927.51;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Fe:Cr;0)	298.15	736813.49;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Cr:Zr;0)	298.15	1974396.35;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Fe:Cr;0)	298.15	439016.41;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Cr:Fe;0)	298.15	78381.58;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Zr:Fe;0)	298.15	105809.23;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Cr:Sn;0)	298.15	1588883.81;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Sn:Cr;0)	298.15	145348.9;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Nb:Sn;0)	298.15	1501474.09;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Nb:Cr;0)	298.15	143498.78;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Sn:Nb;0)	298.15	983794.43;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Cr:Nb;0)	298.15	906444.02;	6000 N !

PARAMETER G(C36,Cr:Cr:Fe;0)	298.15	644324.95;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Zr:Cr;0)	298.15	-67631.61;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Cr:Zr;0)	298.15	1734866.69;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Fe:Sn;0)	298.15	1713544.89;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Nb:Sn:Fe;0)	298.15	-42683.09;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Nb:Zr;0)	298.15	1756054.7;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Fe:Nb:Sn;0)	298.15	1818243.1;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Nb:Cr;0)	298.15	-70241.42;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Sn:Nb:Fe;0)	298.15	-55776.76;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Cr:Zr:Nb;0)	298.15	847499.87;	6000 N !
PARAMETER G(C36,Zr:Cr:Nb;0)	298.15	829117.11;	6000 N !

PHASE σ

PHASE SIGMA % 2 10 20!

CONSTITUENT SIGMA :CR,FE,NB : CR,FE,NB : !

PARAMETER G(SIGMA,Cr:Cr;0)	298.15	2.31370353E+05;	6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,Fe:Fe;0)	298.15	3.24979834E+05;	6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,Nb:Nb;0)	298.15	2.447520000+05;	6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,Cr:Fe;0)	298.15	1.05000000E+05;	6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,Fe:Cr;0)	298.15	1.02003960E+05;	6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,Cr:Nb;0)	298.15	2.57136+05;	6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,Nb:Cr;0)	298.15	1.26432E+06;	6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,Fe:Nb;0)	298.15	3.7251E+04;	6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,Nb:Fe;0)	298.15	7.6905+05;	6000 N!

PHASE μ

PHASE MU % 4 1 4 2 6!

CONSTITUENT MU :CR,FE,NB : NB : CR,FE,NB : CR,FE,NB : !

PARAMETER G(MU,Cr:Nb:Cr:Cr;0)	298.15	+47060;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Fe:Nb:Cr:Cr;0)	298.15	+34888;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Nb:Nb:Cr:Cr;0)	298.15	+135200;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Cr:Nb:Fe:Cr;0)	298.15	+91698;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Fe:Nb:Fe:Cr;0)	298.15	+103556;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Nb:Nb:Fe:Cr;0)	298.15	+194624;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Cr:Nb:Nb:Cr;0)	298.15	+10140;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Fe:Nb:Nb:Cr;0)	298.15	-10355;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Nb:Nb:Nb:Cr;0)	298.15	+75660;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Cr:Nb:Cr:Fe;0)	298.15	-49986;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Fe:Nb:Cr:Fe;0)	298.15	-42763;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Nb:Nb:Cr:Fe;0)	298.15	+17354;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Cr:Nb:Fe:Fe;0)	298.15	+34655;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Fe:Nb:Fe:Fe;0)	298.15	-100230;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Nb:Nb:Fe:Fe;0)	298.15	-27430;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Cr:Nb:Nb:Fe;0)	298.15	-159610;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Fe:Nb:Nb:Fe;0)	298.15	-266116;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Nb:Nb:Nb:Fe;0)	298.15	-131400;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Cr:Nb:Cr:Nb;0)	298.15	+359580;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Fe:Nb:Cr:Nb;0)	298.15	+344112;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Nb:Nb:Cr:Nb;0)	298.15	+378690;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Cr:Nb:Fe:Nb;0)	298.15	+442921;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Fe:Nb:Fe:Nb;0)	298.15	+426530;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Nb:Nb:Fe:Nb;0)	298.15	+499200;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Cr:Nb:Nb:Nb;0)	298.15	+214240;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Fe:Nb:Nb:Nb;0)	298.15	+176020;	6000 N!
PARAMETER G(MU,Nb:Nb:Nb:Nb;0)	298.15	+227500;	6000 N!

Annexe C

Nous avons, dans cette annexe, reporté notre base de données sous forme d'un fichier TDB.

\$ Database file written 2017-10-27 – Paul Lafaye

ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT FE BCC_A2	5.5847E+01	4.4890E+03	2.7280E+01!
ELEMENT CR BCC_A2	5.1996E+01	4.0500E+03	2.3560E+01!
ELEMENT NB BCC_A2	9.2906E+01	5.2200E+03	3.6270E+01!
ELEMENT SN BCT_A5	9.2906E+01	5.2200E+03	3.6270E+01!
ELEMENT ZR HCP_A3	9.1224E+01	5.5663E+03	3.9181E+01!

FUNCTION GHSECR 298.15 -8856.94+157.48*T-26.908*T*LN(T)+.00189435*T**2
-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1); 2180 Y

-34869.344+344.18*T-50*T*LN(T)-2.88526E+32*T**(-9); 6000 N !

FUNCTION GLIQR 298.15 +GHSECR#+24339.955-11.420225*T+2.37615E-21*T**7;
2180 Y

-16459.984+335.616316*T-50*T*LN(T); 6000 N !

FUNCTION GFCCR 298.15 +GHSECR#+7284+.163*T; 6000 N !

FUNCTION GHPCR 298.15 +GHSECR#+4438; 6000 N !

FUNCTION GHSEFE 298.15 +1225.7+124.134*T-23.5143*T*LN(T)-.00439752*T**2
-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1811 Y

-25383.581+299.31255*T-46*T*LN(T)+2.29603E+31*T**(-9); 6000 N !

FUNCTION GFCCFE 298.15 -236.7+132.416*T-24.6643*T*LN(T)-.00375752*T**2
-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1811 Y

-27097.396+300.25256*T-46*T*LN(T)+2.78854E+31*T**(-9); 6000 N !

FUNCTION GLIQFE 298.15 +13265.87+117.57557*T-23.5143*T*LN(T)

-0.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1)-3.67516E-21*T**7; 1811 Y

-10838.83+291.302*T-46*T*LN(T); 6000 N !

FUNCTION GHCPFE 298.15 +298.15-2480.08+136.725*T-24.6643*T*LN(T)

-0.00375752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1811 Y

-29340.78+304.56206*T-46*T*LN(T)+2.78854E+31*T**(-9); 6000 N !

FUNCTION GHSENB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)

+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y

-37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N !

FUNCTION GLIQNB 298.15 +GHSENB#+29781.555-10.816418*T-3.06098E-23*T**7;
2750 Y

-7499.398+260.756148*T-41.77*T*LN(T); 6000 N !

FUNCTION GFCCNB 298.15 +GHSENB#+13500+1.7*T; 6000 N !

FUNCTION GHCPNB 298.15 +GHSENB#+10000+2.4*T; 6000 N !

FUNCTION GHSESN 100 -7958.517+122.765451*T-25.858*T*LN(T)

+5.1185E-04*T**2-3.192767E-06*T**3+18440*T**(-1); 250 Y

-5855.135+65.443315*T-15.961*T*LN(T)-.0188702*T**2+3.121167E-06*T**3

-61960*T**(-1); 505.08 Y

+2524.724+4.005269*T-8.2590486*T*LN(T)-.016814429*T**2

+2.623131E-06*T**3-1081244*T**(-1)-1.2307E+25*T**(-9); 800 Y

-8256.959+138.99688*T-28.4512*T*LN(T)-1.2307E+25*T**(-9); 3000 N !

FUNCTION GLIQSN 100 +GHSESN#+7103.092-14.087767*T+1.47031E-18*T**7;
505.08 Y

+9496.31-9.809114*T-8.2590486*T*LN(T)-.016814429*T**2

+2.623131E-06*T**3-1081244*T**(-1); 800 Y

-1285.372+125.182498*T-28.4512*T*LN(T); 3000 N !

FUNCTION GFCCSN 100 +GHSERSN#+5510-8.46*T; 3000 N !
 FUNCTION GBCCSN 100 +GHSERSN#+4400-6*T; 3000 N !
 FUNCTION GHPCSN 100 +GHSERSN#+3900-7.646*T; 3000 N !

 FUNCTION GHSERZR 130 -7827.595+125.64905*T-24.1618*T*LN(T)-.00437791*T**2
 +34971*T**(-1); 2128 Y
 -26085.921+262.724183*T-42.144*T*LN(T)-1.342896E+31*T**(-9); 6000 N !
 FUNCTION GLIQZR 298.15 +GHSERZR#+18147.69-9.080812*T+1.6275E-22*T**7;
 2128 Y
 -8281.26+253.812609*T-42.144*T*LN(T); 6000 N !
 FUNCTION GFCCZR 298.15 +GHSERZR#+7600-.9*T; 6000 N !
 FUNCTION GBCCZR 298.15 -525.539+124.9457*T-25.607406*T*LN(T)
 -3.40084E-04*T**2-9.729E-09*T**3+25233*T**(-1)-7.6143E-11*T**4; 2128 Y
 -30705.955+264.284163*T-42.144*T*LN(T)+1.276058E+32*T**(-9); 6000 N !
 FUNCTION UN_ASS 298.15 +0.0; 300 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
 DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
 DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
 CONSTITUENT LIQUID:L :CR,FE,NB,SN,ZR : !

PARAMETER G(LIQUID,CR;0) 298.15 +GLIQCR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,FE;0) 298.15 +GLIQFE#; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,NB;0) 298.15 +GLIQNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,SN;0) 298.15 +GLIQSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,ZR;0) 298.15 +GLIQZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,FE;0) 298.15 6.55479387E+04
 -4.27231643E+01*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,FE;1) 298.15 -1.06500524E+03; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,NB;0) 298.15 -9.80133887E+03; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,NB;1) 298.15 +2.64365541E+03; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,SN;0) 298.15 +331137.41-212.72531*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,SN;1) 298.15 +41300.863; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,SN;2) 298.15 -54085.368; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,ZR;0) 298.15 -5.3900910E+03-1.5966076*T;
 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,ZR;1) 298.15 -1.5555731E+03-.74677683*T;
 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,CR,ZR;2) 298.15 -8.2848000E+03+.92113665*T;
 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,FE,NB;0) 2.98150E+02 -7.48576874E+04
 +99.67*T-10*T*LN(T); 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(LIQUID,FE,NB;1) 2.98150E+02 +17624-10.805*T;
 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(LIQUID,FE,SN;0) 298.15 +2.1340220E+04; 6000 N !
 PARAMETER G(LIQUID,FE,SN;1) 298.15 -6.3445215E+03; 6000 N !
 PARAMETER G(LIQUID,FE,SN;2) 298.15 -5.5179448E+03; 6000 N !
 PARAMETER G(LIQUID,FE,ZR;0) 298.15 -4.91288674E+04
 -1.15381405E+01*T; 6000 N!

PARAMETER G(LIQUID,FE,ZR;1) 298.15 +2.8544989E+03
 +4.48*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,FE,ZR;2) 298.15 -8.7500000E+03
 -0.8*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,NB,SN;0) 298.15 19380.504; 6000 N !
 PARAMETER G(LIQUID,NB,SN;1) 298.15 13332.524-13.048484*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,NB,ZR;0) 298.15 +1.3191882E+04; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,NB,ZR;1) 298.15 +1.0054607E+04; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,SN,ZR;0) 298.15 -1.02753623E+05
 -1.83701122E+01*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LIQUID,SN,ZR;1) 298.15 +2.16405218E+04; 6000 N!

 PARAMETER G(LIQUID,CR,FE,NB;0) 298.15 +35000; 6000 N !
 PARAMETER G(LIQUID,CR,FE,NB;1) 298.15 +25000; 6000 N !
 PARAMETER G(LIQUID,CR,FE,NB;2) 298.15 -30000; 6000 N !

PARAMETER G(LIQUID,CR,FE,ZR;0) 298.15 -80000; 6000 N !

PHASE FCC_A1 % 2 1 1 !

CONSTITUENT FCC_A1 :CR,FE,NB,SN,ZR : VA : !

PARAMETER G(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 +GFCCCR#; 6000 N!
 PARAMETER TC(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 -1109; 6000 N!
 PARAMETER BMAGN(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 -2.46; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 +GFCCFE#; 6000 N!
 PARAMETER TC(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -201; 6000 N!
 PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -2.1; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,NB:VA;0) 298.15 +GFCCNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,SN:VA;0) 298.15 +GFCCSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,ZR:VA;0) 298.15 +GFCCZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,CR,FE:VA;0) 298.15 2.06049365E+04
 -1.74384192E+01*T; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,CR,FE:VA;1) 298.15 7.35526709E+02; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,CR,NB:VA;0) 298.15 -1560+10*T; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,CR,NB:VA;1) 298.15 +100710; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,CR,SN:VA;0) 298.15 +147582+8*T; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,CR,SN:VA;1) 298.15 +184890; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,CR,ZR:VA;0) 298.15 4.7603600E+01; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,CR,ZR:VA;1) 298.15 9.6554800E+01; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,NB:VA;0) 298.15 -9122.78+0*T; 6000 N REF4 !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,SN:VA;0) 298.15 +23510; 6000 N !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,ZR:VA;0) 298.15 8.0000000E+04; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,NB,SN:VA;0) 298.15 6588.133+10.001*T; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,NB,SN:VA;1) 298.15 -156019.16; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,NB,ZR:VA;0) 298.15 21463; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,NB,ZR:VA;1) 298.15 6868; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,SN,ZR:VA;0) 298.15 -70201; 6000 N!
 PARAMETER G(FCC_A1,SN,ZR:VA;1) 298.15 -87785; 6000 N!

TYPE_DEFINITION & GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !

PHASE BCC_A2 %& 2 1 3 !

CONSTITUENT BCC_A2 :CR,FE,NB,SN,ZR : VA : !

PARAMETER G(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 +GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER TC(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -311.5; 6000 N!
PARAMETER BMAGN(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -.008; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER TC(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +1043; 6000 N!
PARAMETER BMAGN(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +2.22; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,SN:VA;0) 298.15 +GBCCSN#; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:VA;0) 298.15 +GBCCZR#; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 298.15 2.91404675E+04
-1.92714308E+01*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,FE:VA;1) 298.15 -1.53916965E+03; 6000 N!
PARAMETER BMAGN(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 298.15 -.85; 6000 N!
PARAMETER TC(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 298.15 +1650; 6000 N!
PARAMETER TC(BCC_A2,CR,FE:VA;1) 298.15 +550; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,NB:VA;0) 298.15 +5.24229930E+04
-1.60494401E+01*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,NB:VA;1) 298.15 +1.1827496E+04; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,SN:VA;0) 298.15 +260250-101*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,SN:VA;1) 298.15 +103260-119*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,ZR:VA;0) 298.15 7.5831825E+04-31.779770*T;
6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,ZR:VA;1) 298.15 1.7682776E+04-11.343029*T;
6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB:VA;0) 298.15 -13127+11.835*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB:VA;1) 298.15 +6812-7.256*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,FE,SN:VA;0) 298.15 +3.0E+04
+5.3132504*T; 6000 N !
PARAMETER G(BCC_A2,FE,SN:VA;1) 298.15 -2.4443000E+04; 6000 N !
PARAMETER TC(BCC_A2,FE,SN:VA;0) 298.15 +918; 6000 N !
PARAMETER BMAGN(BCC_A2,FE,SN:VA;0) 298.15 -5.688; 6000 N !
PARAMETER G(BCC_A2,FE,ZR:VA;0) 298.15 4.29235660E+04
-1.6001944E+01*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,FE,ZR:VA;1) 298.15 5.0121544E+04; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,NB,SN:VA;0) 298.15 60092.859-15.72255*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,NB,SN:VA;1) 298.15 -130164+46.723093*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,NB,ZR:VA;0) 298.15 +1.4389575E+04
+4.2621477*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,NB,ZR:VA;1) 298.15 +3.4170688E+03; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,SN,ZR:VA;0) 298.15 -6.26000000E+04
-36.5472970*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,SN,ZR:VA;1) 298.15 +1.20000000E+05
-47*T; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,NB,ZR:VA;0) 298.15 -5000; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,NB,ZR:VA;1) 298.15 -10200; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,CR,NB,ZR:VA;2) 298.15 69500; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,NB,SN,ZR:VA;0) 298.15 -320000; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,NB,SN,ZR:VA;1) 298.15 0; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,NB,SN,ZR:VA;2) 298.15 -95000; 6000 N!

PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB,ZR:VA;0) 298.15 000000; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB,ZR:VA;1) 298.15 000000; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB,ZR:VA;2) 298.15 000000; 6000 N!

PHASE HCP_A3 % 2 1 .5 !

CONSTITUENT HCP_A3 :CR,FE,NB,SN,ZR : VA : !

PARAMETER G(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 +GHCPCR#; 6000 N!
PARAMETER TC(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 -1109; 6000 N!
PARAMETER BMAGN(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 -2.46; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,FE:VA;0) 298.15 +GHCPFE#; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,NB:VA;0) 298.15 +GHCPNB#; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,SN:VA;0) 298.15 +GHCPSN#; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:VA;0) 298.15 +GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,CR,FE:VA;0) 298.15 -3.2300E+04
+1.90E+02*T; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,CR,FE:VA;1) 298.15 7.6290E+04; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,CR,NB:VA;0) 298.15 -37923.5+20*T; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,CR,NB:VA;1) 298.15 +15349.5; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,CR,SN:VA;0) 298.15 +144328; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,CR,SN:VA;1) 298.15 +129100; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,CR,ZR:VA;0) 298.15 3.4447487E+04+45*T;
6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,CR,ZR:VA;1) 298.15 3.4012014E+04+20.00452*T;
6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,FE,NB:VA;0) 298.15 25000; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,FE,NB:VA;1) 298.15 -90000; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,FE,SN:VA;0) 298.15 +23510; 6000 N !
PARAMETER G(HCP_A3,FE,ZR:VA;0) 298.15 2.5045223E+04
+1.0010044E+01*T; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,NB,SN:VA;0) 298.15 -23738.459+50*T; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,NB,SN:VA;1) 298.15 -1.5539143E+05; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,NB,ZR:VA;0) 298.15 +2.4411000E+04; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,SN,ZR:VA;0) 298.15 -7.59650000E+04
-8.69637900*T; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,SN,ZR:VA;1) 298.15 +9.0126559E+04
-44.5*T; 6000 N!
PARAMETER G(HCP_A3,SN,ZR:VA;2) 298.15 -5.66179600E+04; 6000 N!

PHASE BCT_A5 % 1 1.0 !

CONSTITUENT BCT_A5 :SN : !

PARAMETER G(BCT_A5,SN;0) 100 +GHSERSN#; 3000 N!

PHASE C54 % 2 2 1 !

CONSTITUENT C54 :SN : ZR : !

PARAMETER G(C54,SN:ZR;0) 298.15 -1.31946000E+05
+2.67695593*T+2*GHSERSN#
+GHSERZR#; 6000 N!

PHASE DIAMOND_A4 % 1 1.0 !

CONSTITUENT DIAMOND_A4 :SN : !

PARAMETER G(DIAMOND_A4,SN;0) 100 -9579.608+114.007785*T
-22.972*T*LN(T)-.00813975*T**2+2.7288E-06*T**3+25615*T**(-1); 298.15 Y
-9063.001+104.84654*T-21.5750771*T*LN(T)-.008575282*T**2
+1.784447E-06*T**3-2544*T**(-1); 800 Y
-10909.353+147.396537*T-28.4512*T*LN(T); 3000 N!

PHASE ETA % 3 5 3 1!

CONSTITUENT ETA :ZR : SN : SN,VA : !

PARAMETER G(ETA,ZR:SN:SN;0) 298.15 -5.27796000E+05
+1.001221*T+4*GHSERSN#+5*GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(ETA,ZR:SN:VA;0) 298.15 -4.48112000E+05+3*GHSERSN#
+5*GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(ETA,ZR:SN:SN,VA;0) 298.15 +9489.775
-25*T; 6000 N!
PARAMETER G(ETA,ZR:SN:SN,VA;1) 298.15 -7.299855657E+04
+30*T; 6000 N!

PHASE LAVES_C14 % 3 4 2 6!

CONSTITUENT LAVES_C14 :CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : !

\$ Elements purs

PARAMETER G(LAVES_C14,CR:CR:CR;0) 298.15 +342290.49
+12*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:FE:FE;0) 298.15 148839.37
+12*GHSERFE; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:NB:NB;0) 298.15 +188611.85
+12*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:SN:SN;0) 298.15 +136760.4
+12*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:ZR:ZR;0) 298.15 +282926.23
+12*GHSERZR#; 6000 N!

\$ Cr-Fe

PARAMETER G(LAVES_C14,FE:CR:CR;0) 298.15 347505.48
+8*GHSERCR+4*GHSERFE; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:FE:CR;0) 298.15 257560.82
+10*GHSERCR+2*GHSERFE; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:FE:CR;0) 298.15 290386.48
+6*GHSERCR+6*GHSERFE; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:CR:FE;0) 298.15 172628.09
+6*GHSERCR+6*GHSERFE; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:FE:FE;0) 298.15 174132.04
+4*GHSERCR+8*GHSERFE; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:CR:FE;0) 298.15 149253.48

+2*GHSERCR+10*GHSERFE; 6000 N!

\$ Cr-Nb

PARAMETER G(LAVES_C14,CR:NB:CR;0) 298.15 +591586.16
+10*GHSERCR#+2*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:CR:CR;0) 298.15 -20160.01+8*GHSERCR#
+4*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:CR:NB;0) 298.15 +723727.6+6*GHSERCR#
+6*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:NB:CR;0) 298.15 +106457.2+6*GHSERCR#
+6*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:NB:NB;0) 298.15 +930026+4*GHSERCR#
+8*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:CR:NB;0) 298.15 +159921.66
+2*GHSERCR#+10*GHSERNB#; 6000 N!

\$ Cr-Sn

PARAMETER G(LAVES_C14,CR:SN:CR;0) 298.15 +493622+10*GHSERCR#
+2*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:CR:CR;0) 298.15 +434780+8*GHSERCR#
+4*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:CR:SN;0) 298.15 +514790+6*GHSERCR#
+6*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:SN:CR;0) 298.15 +1165881+6*GHSERCR#
+6*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:SN:SN;0) 298.15 +765356+4*GHSERCR#
+8*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:CR:SN;0) 298.15 +251386+2*GHSERCR#
+10*GHSERSN#; 6000 N!

\$ Cr-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,CR:ZR:CR;0) 298.15 +675355.2+2*GHSERZR#
+10*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR:CR;0) 298.15 -2.010158E+04-56.549943*T
+4*GHSERZR#+8*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:CR:ZR;0) 298.15 +809014.66
+6*GHSERZR#+6*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:ZR:CR;0) 298.15 +166977.92
+6*GHSERZR#+6*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:ZR:ZR;0) 298.15 +1155553.45
+8*GHSERZR#+4*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR:ZR;0) 298.15 +207810.99
+10*GHSERZR#+2*GHSERCR#; 6000 N!

PARAMETER G(LAVES_C14,CR,ZR:CR:CR;0) 298.15 2.0004E+04+10.044567*T;
6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR:CR,ZR;0) 298.15 -2.250E+04-8.9287400*T;
6000 N!

\$ Fe-Nb

PARAMETER G(LAVES_C14,FE:NB:FE;0) 298.15 209135.54+10*GHSERFE#
+2*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:FE:FE;0) 298.15 -237991+38.7696531*T
+8*GHSERFE#+4*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:FE:NB;0) 298.15 +492691.98+6*GHSERFE#
+6*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:NB:FE;0) 298.15 -63529.15+6*GHSERFE#
+6*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:NB:NB;0) 298.15 +682920+4*GHSERFE#
+8*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:FE:NB;0) 298.15 +120678.84+2*GHSERFE#
+10*GHSERNB#; 6000 N!

PARAMETER G(LAVES_C14,FE,NB:FE:FE;0) 2.98150E+02 -175475.251
+38.2965431*T; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:FE,NB:FE,NB;0) 2.98150E+02 -85624;
6.00000E+03 N!

\$ Fe-Sn

PARAMETER G(LAVES_C14,FE:SN:FE;0) 298.15 237074.43+10*GHSERFE#
+2*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:FE:FE;0) 298.15 145561.13+8*GHSERFE#
+4*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:FE:SN;0) 298.15 635963.84+6*GHSERFE#
+6*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:SN:FE;0) 298.15 247865.87+6*GHSERFE#
+6*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:SN:SN;0) 298.15 819584.16+4*GHSERFE#
+8*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:FE:SN;0) 298.15 266601.75+2*GHSERFE#
+10*GHSERSN#; 6000 N!

\$ Fe-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,FE:ZR:FE;0) 298.15 250115.19+10*GHSERFE#
+2*GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:FE:FE;0) 298.15 -315773.37+8*GHSERFE#
+4*GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:FE:ZR;0) 298.15 352911.56+6*GHSERFE#
+6*GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:ZR:FE;0) 298.15 -155030.43+6*GHSERFE#
+6*GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,FE:ZR:ZR;0) 298.15 882932.46+4*GHSERFE#
+8*GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:FE:ZR;0) 298.15 -11509.69+2*GHSERFE#
+10*GHSERZR#; 6000 N!

\$ Nb-Sn

PARAMETER G(LAVES_C14,NB:SN:NB;0) 298.15 +84214+10*GHSERNB#
+2*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:NB:NB;0) 298.15 +216872+8*GHSERNB#
+4*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:NB:SN;0) 298.15 +359704+6*GHSERNB#
+6*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:SN:NB;0) 298.15 +163101+6*GHSERNB#
+6*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:SN:SN;0) 298.15 +759611+4*GHSERNB#
+8*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:NB:SN;0) 298.15 +182699+2*GHSERNB#
+10*GHSERSN#; 6000 N !

\$ Nb-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,NB:ZR:NB;0) 298.15 +270876.57+10*GHSERNB#
+2*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:NB:NB;0) 298.15 +31792.010+8*GHSERNB#
+4*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:NB:ZR;0) 298.15 +443420.54+6*GHSERNB#
+6*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:ZR:NB;0) 298.15 +104099.37+6*GHSERNB#
+6*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:ZR:ZR;0) 298.15 +491049.23+4*GHSERNB#
+8*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:NB:ZR;0) 298.15 +244274.32+2*GHSERNB#
+10*GHSERZR#; 6000 N !

\$ Sn-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,SN:ZR:SN;0) 298.15 -7803.59+10*GHSERSN#
+2*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:SN:SN;0) 298.15 218147.85+8*GHSERSN#
+4*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:SN:ZR;0) 298.15 -180800.47+6*GHSERSN#
+6*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:ZR:SN;0) 298.15 -229854.69+6*GHSERSN#
+6*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:ZR:ZR;0) 298.15 65760.05+4*GHSERSN#
+8*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:SN:ZR;0) 298.15 -97891.46+2*GHSERSN#
+10*GHSERZR#; 6000 N !

\$ Cr-Fe-Nb

PARAMETER G(LAVES_C14,CR:FE:NB;0) 298.15 593258.1+4*GHSERCR#
+2*GHSERFE#+6*GHSERNB#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:FE:CR;0) 298.15 -62795.69+6*GHSERCR#
+2*GHSERFE#+4*GHSERNB#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES_C14,FE:NB:CR;0) 298.15 500130.79+6*GHSERCR#
 +4*GHSERFE#+2*GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,FE:CR:NB;0) 298.15 602467.96+2*GHSERCR#
 +4*GHSERFE#+6*GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,NB:CR:FE;0) 298.15 -146641.44+2*GHSERCR#
 +6*GHSERFE#+4*GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,CR:NB:FE;0) 298.15 334466.13+4*GHSERCR#
 +6*GHSERFE#+2*GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,NB:CR,FE:FE;0) 298.15 -167380+60*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,NB:CR,FE:CR;0) 298.15 -225675-85*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,FE,NB:CR:FE;0) 298.15 -280000; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,CR,NB:FE:CR;0) 298.15 -450000; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,NB:FE,CR:FE,CR;0) 298.15 00000; 6000 N!

\$ Cr-Fe-Sn

PARAMETER G(LAVES_C14,CR:FE:SN;0) 298.15 662283.12+4*GHSERCR#
 +2*GHSERFE#+6*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,SN:FE:CR;0) 298.15 427370.51+6*GHSERCR#
 +2*GHSERFE#+4*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,FE:SN:CR;0) 298.15 552233.44+6*GHSERCR#
 +4*GHSERFE#+2*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,FE:CR:SN;0) 298.15 727353.95+2*GHSERCR#
 +4*GHSERFE#+6*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,SN:CR:FE;0) 298.15 350184.47+2*GHSERCR#
 +6*GHSERFE#+4*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,CR:SN:FE;0) 298.15 377902.95+4*GHSERCR#
 +6*GHSERFE#+2*GHSERSN#; 6000 N!

\$ Cr-Fe-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,CR:FE:ZR;0) 298.15 350873.17+4*GHSERCR#
 +2*GHSERFE#+6*GHSERZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:FE:CR;0) 298.15 -87248.12+6*GHSERCR#
 +2*GHSERFE#+4*GHSERZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,FE:ZR:CR;0) 298.15 669721.05+6*GHSERCR#
 +4*GHSERFE#+2*GHSERZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,FE:CR:ZR;0) 298.15 580965.07+2*GHSERCR#
 +4*GHSERFE#+6*GHSERZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR:FE;0) 298.15 -227433.93+2*GHSERCR#
 +6*GHSERFE#+4*GHSERZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,CR:ZR:FE;0) 298.15 419674.89+4*GHSERCR#
 +6*GHSERFE#+2*GHSERZR#; 6000 N!

 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR,FE:CR;0) 298.15 -2.50612670E+05
 +4.00604980E+01*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR,FE:FE;0) 298.15 -550000+138*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR,FE:CR,FE;0) 298.15 -3.91598170E+05; 6000 N!

\$ Cr-Nb-Sn

PARAMETER G(LAVES_C14,CR:NB:SN;0)	298.15	676249.24+4*GHSERCR#
+2*GHSERNB#+6*GHSERSN#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:SN:CR;0)	298.15	-17107.21+6*GHSERCR#
+4*GHSERNB#+2*GHSERSN#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:CR:SN;0)	298.15	382817.78+2*GHSERCR#
+4*GHSERNB#+6*GHSERSN#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:NB:CR;0)	298.15	383249.83+6*GHSERCR#
+2*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:SN:NB;0)	298.15	823755.82+4*GHSERCR#
+6*GHSERNB#+2*GHSERSN#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:CR:NB;0)	298.15	308296.71+2*GHSERCR#
+6*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !		

\$ Cr-Nb-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,CR:NB:ZR;0)	298.15	753299.46+4*GHSERCR#
+2*GHSERNB#+6*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:NB:CR;0)	298.15	50676.13+6*GHSERCR#
+2*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:ZR:CR;0)	298.15	232336.69+6*GHSERCR#
+4*GHSERNB#+2*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:CR:ZR;0)	298.15	335767.45+2*GHSERCR#
+4*GHSERNB#+6*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR:NB;0)	298.15	60678.11+2*GHSERCR#
+6*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:ZR:NB;0)	298.15	986560.03+4*GHSERCR#
+6*GHSERNB#+2*GHSERZR#; 6000 N !		

\$ Cr-Sn-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:SN:CR;0)	298.15	-192018.13-40*T+6*GHSERCR#
+2*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:CR:ZR;0)	298.15	132860.41+2*GHSERCR#
+4*GHSERSN#+6*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,SN:ZR:CR;0)	298.15	407848.31+6*GHSERCR#
+4*GHSERSN#+2*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:SN:ZR;0)	298.15	966809.95+4*GHSERCR#
+2*GHSERSN#+6*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,CR:ZR:SN;0)	298.15	531853.43+4*GHSERCR#
+6*GHSERSN#+2*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR:SN;0)	298.15	-77206.91+2*GHSERCR#
+6*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:CR,SN:CR;0)	298.15	-105000;
6000 N !		

\$ Fe-Nb-Sn

PARAMETER G(LAVES_C14,FE:NB:SN;0)	298.15	830267.78+4*GHSERFE#
+2*GHSERNB#+6*GHSERSN#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:SN:FE;0)	298.15	-58986.3+6*GHSERFE#
+4*GHSERNB#+2*GHSERSN#; 6000 N !		
PARAMETER G(LAVES_C14,NB:FE:SN;0)	298.15	283489.94+2*GHSERFE#

+4*GHSERNB#+6*GHSERSN#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,SN:NB:FE;0) 298.15 225731.32+6*GHSERFE#
 +2*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,FE:SN:NB;0) 298.15 696281.85+4*GHSERFE#
 +6*GHSERNB#+2*GHSERSN#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,SN:FE:NB;0) 298.15 263228.6+2*GHSERFE#
 +6*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !

\$ Fe-Nb-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,FE:NB:ZR;0) 298.15 791789.62+4*GHSERFE#
 +2*GHSERNB#+6*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,NB:ZR:FE;0) 298.15 52449.98+6*GHSERFE#
 +4*GHSERNB#+2*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,NB:FE:ZR;0) 298.15 130401.92+2*GHSERFE#
 +4*GHSERNB#+6*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:NB:FE;0) 298.15 -212044.73+6*GHSERFE#
 +2*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,FE:ZR:NB;0) 298.15 783282.23+4*GHSERFE#
 +6*GHSERNB#+2*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:FE:NB;0) 298.15 -62623.21+2*GHSERFE#
 +6*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !

\$ stabiliser la C14 selon la ligne Zr(Fe,Nb)₂

PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:FE,NB:FE;0) 298.15 -2.73370695E+05; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:FE,NB:NB;0) 298.15 9.33082707E+04; 6000 N !

\$ déplacer l'équilibre Ti₂Ni+Beta-Zr+C14 vers le Fe

PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:FE,NB:FE,NB;0) 298.15 -4.79999982E+05; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:FE,NB:FE,NB;1) 298.15 -2.03917923E+05; 6000 N !

\$ empêcher la sous-stoechiométrie en Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,ZR,NB:FE:FE;0) 298.15 1.11405255E+05; 6000 N !

\$ Fe-Sn-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,FE:SN:ZR;0) 298.15 846468.15+4*GHSERFE#
 +2*GHSERSN#+6*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,SN:ZR:FE;0) 298.15 156183.94+6*GHSERFE#
 +4*GHSERSN#+2*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,SN:FE:ZR;0) 298.15 -44457.99+2*GHSERFE#
 +4*GHSERSN#+6*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:SN:FE;0) 298.15 -305871.31+6*GHSERFE#
 +2*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,FE:ZR:SN;0) 298.15 665829.76+4*GHSERFE#
 +6*GHSERSN#+2*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:FE:SN;0) 298.15 -120232.08+2*GHSERFE#
 +6*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !

\$ Nb-Sn-Zr

PARAMETER G(LAVES_C14,SN:NB:ZR;0) 298.15 70870.84+2*GHSERNB#
 +4*GHSERSN#+6*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:NB:SN;0) 298.15 -138571.36+2*GHSERNB#
 +6*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,NB:ZR:SN;0) 298.15 306588.24+4*GHSERNB#
 +6*GHSERSN#+2*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,NB:SN:ZR;0) 298.15 232854.78+4*GHSERNB#
 +2*GHSERSN#+6*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,ZR:SN:NB;0) 298.15 -171874.56+6*GHSERNB#
 +2*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C14,SN:ZR:NB;0) 298.15 205489.37+6*GHSERNB#
 +4*GHSERSN#+2*GHSERZR#; 6000 N !

PHASE LAVES_C15 % 2 2 1 !

CONSTITUENT LAVES_C15 :CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : !

PARAMETER G(LAVES_C15,CR:CR;0) 298.15 +81517.9+3*GHSERCR#;
 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,FE:FE;0) 298.15 35876.32+3*GHSERFE#;
 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,NB:NB;0) 298.15 +49852.8+3*GHSERNB#;
 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C15,SN:SN;0) 298.15 +41313.85+3*GHSERSN#;
 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,ZR:ZR;0) 298.15 +88548.52+3*GHSERZR#;
 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,CR:FE;0) 298.15 77642.26+2*GHSERCR
 +1*GHSERFE; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,FE:CR;0) 298.15 41423.51+1*GHSERCR
 +2*GHSERFE; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,CR:NB;0) 298.15 -1.1436335E+04
 -7.1542789*T+2*GHSERCR#+GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,NB:CR;0) 298.15 +229013+2*GHSERNB#+GHSERCR#;
 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,CR:SN;0) 298.15 +107211.75+GHSERCR#
 +2*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,SN:CR;0) 298.15 +202124.875
 +2*GHSERCR#+GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,CR:ZR;0) 298.15 -9.9730000E+03
 -11.421675*T+GHSERZR#+2*GHSERCR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,ZR:CR;0) 298.15 +313559.474
 +2*GHSERZR#+GHSERCR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C15,FE:NB;0) 2.98150E+02 -44603.6+3*T
 +2*GHSERFE#+GHSERNB#; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(LAVES_C15,NB:FE;0) 2.98150E+02 +171959.1+GHSERFE#
 +2*GHSERNB#; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(LAVES_C15,FE:SN;0) 298.15 33382.40
 +2*GHSERFE#+GHSERSN#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C15,SN:FE;0) 298.15 274636.21
 +2*GHSERSN#+GHSERFE#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES_C15,FE:ZR;0) 298.15 -1.0509973E+05
+1.34000000E+01*T+GHSEZR#+2*GHSEFE#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,ZR:FE;0) 298.15 +227815+2*GHSEZR#
+GHSEFE#; 6000 N!
PARAMETER TC(LAVES_C15,FE:ZR;0) 298.15 +584.15; 6000 N!
PARAMETER BMAGN(LAVES_C15,FE:ZR;0) 298.15 +.05; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,FE,ZR:*;0) 298.15 1.5000000E+05; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,*:FE,ZR;0) 298.15 -2.2000000E+04; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,NB:SN;0) 298.15 +247308.2+GHSENB#
+2*GHSESN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C15,SN:NB;0) 298.15 +51428.4+2*GHSENB#
+GHSESN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C15,NB:ZR;0) 298.15 +13904.474
+2*GHSENB#+GHSEZR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,ZR:NB;0) 298.15 145110
+GHSEZR#+2*GHSENB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,SN:ZR;0) 298.15 73306.3
+2*GHSESN#+GHSEZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C15,ZR:SN;0) 298.15 11556.64
+2*GHSEZR#+GHSESN#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES_C15,CR:CR,ZR;0) 298.15 -8.9758835E+03; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,CR,ZR:ZR;0) 298.15 -1.5150000E+04; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,CR:CR,NB;0) 298.15 -4.1015233E+04; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,CR,NB:NB;0) 298.15 +4.0303103E+04; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,CR,FE:NB;0) 298.15 -56158+20*T; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,CR:ZR,CR,NB;0) 298.15 -140650; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,CR:NB,ZR;0) 298.15 -18000; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,FE,NB:ZR;0) 298.15 40000; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,CR,FE:ZR;0) 298.15 -8.96505316E+04
+5.18263100E+01*T; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,CR,FE:ZR;1) 298.15 0000; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,CR,FE:ZR;2) 298.15 -5.75417411E+04
+10*T; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C15,FE:SN,ZR;0) 298.15 -110000; 6000 N!

PHASE LAVES_C36 % 3 4 4 16 !

CONSTITUENT LAVES_C36 :CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : CR,FE,NB,SN,ZR : !

\$ Elements purs

PARAMETER G(LAVES_C36,CR:CR:CR;0) 298.15 +621157
+24*GHSECR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:FE:FE;0) 298.15 290739.05
+24*GHSEFE#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,NB:NB:NB;0) 298.15 +392133
+24*GHSENB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:SN:SN;0) 298.15 +297926
+24*GHSESN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:ZR:ZR;0) 298.15 +618996.87

+24*GHSERZR#; 6000 N!

\$ Cr-Fe

PARAMETER G(LAVES_C36,FE:CR:CR;0) 298.15 591145.14+20*GHSERCR#
+4*GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:FE:CR;0) 298.15 614866.36+20*GHSERCR#
+4*GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:FE:CR;0) 298.15 662413.49+16*GHSERCR#
+8*GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:CR:FE;0) 298.15 495524.95+8*GHSERCR#
+16*GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:CR:FE;0) 298.15 317201.51+4*GHSERCR#
+20*GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:FE:FE;0) 298.15 267175.01+4*GHSERCR#
+20*GHSERFE#; 6000 N!

\$ Cr-Nb

PARAMETER G(LAVES_C36,NB:CR:CR;0) 298.15 +344351+20*GHSERCR#
+4*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:NB:CR;0) 298.15 +355728+20*GHSERCR#
+4*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,NB:NB:CR;0) 298.15 -63552+16*GHSERCR#
+8*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:CR:NB;0) 298.15 +3623516+8*GHSERCR#
+16*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,NB:CR:NB;0) 298.15 +1124849+4*GHSERCR#
+20*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:NB:NB;0) 298.15 +1132038+4*GHSERCR#
+20*GHSERNB#; 6000 N!

\$ Cr-Sn

PARAMETER G(LAVES_C36,CR:SN:CR;0) 298.15 639785+20*GHSERCR#
+4*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:CR:CR;0) 298.15 +643667
+20*GHSERCR#+4*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:SN:CR;0) 298.15 +850251+16*GHSERCR#
+8*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:CR:SN;0) 298.15 +1590155+8*GHSERCR#
+16*GHSERSN#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:CR:SN;0) 298.15 +967990
+20*GHSERSN#+4*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:SN:SN;0) 298.15 +942683+4*GHSERCR#
+20*GHSERSN#; 6000 N!

\$ Cr-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:CR:CR;0) 298.15 +407178.74
+4*GHSERZR#+20*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:ZR:CR;0) 298.15 +417367.15

+4*GHSERZR#+20*GHSERCR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:ZR:CR;0) 298.15 -6.2568000E+04
 -101.41966*T+8*GHSERZR#+16*GHSERCR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,CR:CR:ZR;0) 298.15 +2011612.83
 +16*GHSERZR#+8*GHSERCR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:CR:ZR;0) 298.15 +1510437.04
 +20*GHSERZR#+4*GHSERCR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,CR:ZR:ZR;0) 298.15 +1518505.49
 +20*GHSERZR#+4*GHSERCR#; 6000 N!

\$ Fe-Nb

PARAMETER G(LAVES_C36,NB:FE:FE;0) 298.15 -115330.03
 +20*GHSERFE#+4*GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:Nb:FE;0) 298.15 -88672.31
 +20*GHSERFE#+4*GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:Nb:FE;0) 298.15 -344903.96+24*T
 +16*GHSERFE#+8*GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:FE:Nb;0) 298.15 1426114.63+8*GHSERFE#
 +16*GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:FE:Nb;0) 298.15 1010258.84+4*GHSERFE#
 +20*GHSERNB#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:Nb:Nb;0) 298.15 993353.86+4*GHSERFE#
 +20*GHSERNB#; 6000 N!

\$ Fe-Sn

PARAMETER G(LAVES_C36,SN:FE:FE;0) 298.15 187170.41
 +20*GHSERFE#+4*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:SN:FE;0) 298.15 205083.67
 +20*GHSERFE#+4*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:SN:FE;0) 298.15 286725.9
 +16*GHSERFE#+8*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:FE:SN;0) 298.15 1930551.53+8*GHSERFE#
 +16*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:FE:SN;0) 298.15 1026302.03+4*GHSERFE#
 +20*GHSERSN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:SN:SN;0) 298.15 1021720.97+4*GHSERFE#
 +20*GHSERSN#; 6000 N!

\$ Fe-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:FE:FE;0) 298.15 -279299.82
 +20*GHSERFE#+4*GHSERZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:ZR:FE;0) 298.15 -253848.83
 +20*GHSERFE#+4*GHSERZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:ZR:FE;0) 298.15 -6.79771E+05
 +2.96670562E+02*T+16*GHSERFE#
 +8*GHSERZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:FE:ZR;0) 298.15 +1791026.12+8*GHSERFE#

+16*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:FE:ZR;0) 298.15 +1419297.01+4*GHSEFE#
 +20*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:ZR:ZR;0) 298.15 +1375454.88+4*GHSEFE#
 +20*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE,ZR:ZR:FE;0) 298.15 -3.32587685E+05
 -3.36500000E+02*T; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:ZR:FE,ZR;0) 298.15 1.0000000E+05; 6000 N!

\$ Nb-Sn

PARAMETER G(LAVES_C36,SN:NB:NB;0) 298.15 +331907+20*GHSENB#
 +4*GHSESN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:SN:NB;0) 298.15 +371372+20*GHSENB#
 +4*GHSESN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:SN:NB;0) 298.15 +431938+16*GHSENB#
 +8*GHSESN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:NB:SN;0) 298.15 +1674961+8*GHSENB#
 +16*GHSESN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:SN:SN;0) 298.15 +849588+4*GHSENB#
 +20*GHSESN#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:NB:SN;0) 298.15 +942463+4*GHSENB#
 +20*GHSESN#; 6000 N!

\$ Nb-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,NB:ZR:ZR;0) 298.15 840489.44+4*GHSENB#
 +20*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:NB:ZR;0) 298.15 836181.9+4*GHSENB#
 +20*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:NB:ZR;0) 298.15 1046735.36+8*GHSENB#
 +16*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:ZR:NB;0) 298.15 98448.0+16*GHSENB#
 +8*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:ZR:NB;0) 298.15 239672.86+20*GHSENB#
 +4*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:NB:NB;0) 298.15 242056.29+20*GHSENB#
 +4*GHSEZR#; 6000 N!

\$ Sn-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,SN:ZR:ZR;0) 298.15 259599.3+4*GHSESN#
 +20*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:SN:ZR;0) 298.15 289212.03+4*GHSESN#
 +20*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:SN:ZR;0) 298.15 101940.7+8*GHSESN#
 +16*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:ZR:SN;0) 298.15 474299.2+16*GHSESN#
 +8*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:ZR:SN;0) 298.15 415645.01+20*GHSESN#
 +4*GHSEZR#; 6000 N!
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:SN:SN;0) 298.15 416498.92+20*GHSESN#

+4*GHSERZR#; 6000 N !

\$ Cr-Fe-Nb

PARAMETER G(LAVES_C36,CR:NB:FE;0) 298.15 72590.45+4*GHSERCR#
+16*GHSERFE#+4*GHSERNB#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,NB:CR:FE;0) 298.15 165198.78+4*GHSERCR#
+16*GHSERFE#+4*GHSERNB#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,NB:FE:CR;0) 298.15 16398.36+16*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+4*GHSERNB#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:FE:NB;0) 298.15 1834559.47+4*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+16*GHSERNB#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:NB:CR;0) 298.15 304131.63+16*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+4*GHSERNB#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:CR:NB;0) 298.15 1469312.89+4*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+16*GHSERNB#; 6000 N !

\$ Cr-Fe-Sn

PARAMETER G(LAVES_C36,CR:SN:FE;0) 298.15 403859.71+4*GHSERCR#
+16*GHSERFE#+4*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:CR:FE;0) 298.15 387129.46+4*GHSERCR#
+16*GHSERFE#+4*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:FE:CR;0) 298.15 698619.84+16*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+4*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:FE:SN;0) 298.15 1673960.4+4*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+16*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:SN:CR;0) 298.15 682137.04+16*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+4*GHSERSN#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:CR:SN;0) 298.15 1671025.77+4*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+16*GHSERSN#; 6000 N !

\$ Cr-Fe-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,CR:ZR:FE;0) 298.15 -42991.23+4*GHSERCR#
+16*GHSERFE#+4*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:CR:FE;0) 298.15 -70419.58+4*GHSERCR#
+16*GHSERFE#+4*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:FE:CR;0) 298.15 401816.41+16*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+4*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:FE:ZR;0) 298.15 2040727.51+4*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+16*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:ZR:CR;0) 298.15 364656.0+16*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+4*GHSERZR#; 6000 N !
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:CR:ZR;0) 298.15 1937196.35+4*GHSERCR#
+4*GHSERFE#+16*GHSERZR#; 6000 N !

\$ Cr-Nb-Sn

PARAMETER G(LAVES_C36,NB:CR:SN;0) 298.15 1588883.81+4*GHSERCR#
+4*GHSERNB#+16*GHSERSN#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES_C36,NB:SN:CR;0) +4*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !	298.15	145348.9+16*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:NB:SN;0) +4*GHSERNB#+16*GHSERSN#; 6000 N !	298.15	1501474.09+4*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:NB:CR;0) +4*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !	298.15	143498.78+16*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:SN:NB;0) +16*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !	298.15	983794.43+4*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:CR:NB;0) +16*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !	298.15	906444.02+4*GHSERCR#

\$ Cr-Nb-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,CR:ZR:NB;0) +16*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	847499.87+4*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:CR:NB;0) +16*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	829117.11+4*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:NB:CR;0) +4*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	-70241.42+15*T+16*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:NB:ZR;0) +4*GHSERNB#+16*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	1756054.7+4*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,NB:ZR:CR;0) +4*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	-67631.61+15*T+16*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,NB:CR:ZR;0) +4*GHSERNB#+16*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	1734866.69+4*GHSERCR#

\$ Cr-Sn-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:SN:CR;0) +4*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	149604.19+16*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:SN:ZR;0) +4*GHSERSN#+16*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	1307473.28+4*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,CR:ZR:SN;0) +16*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	1048332.03+4*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:CR:SN;0) +16*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	1030802.32+4*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:ZR:CR;0) +4*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	148835.55+16*GHSERCR#
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:CR:ZR;0) +4*GHSERSN#+16*GHSERZR#; 6000 N !	298.15	889552.54+4*GHSERCR#

\$ Fe-Nb-Sn

PARAMETER G(LAVES_C36,NB:SN:FE;0) +4*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !	298.15	-191483.09+16*GHSERFE#
PARAMETER G(LAVES_C36,SN:NB:FE;0) +4*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !	298.15	-204576.76+16*GHSERFE#
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:NB:SN;0) +4*GHSERNB#+16*GHSERSN#; 6000 N !	298.15	1781043.1+4*GHSERFE#
PARAMETER G(LAVES_C36,NB:FE:SN;0) +4*GHSERNB#+16*GHSERSN#; 6000 N !	298.15	1676344.89+4*GHSERFE#
PARAMETER G(LAVES_C36,FE:SN:NB;0)	298.15	939519.9+4*GHSERFE#

+16*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:FE:NB;0) 298.15 899991.01+4*GHSERFE#
 +16*GHSERNB#+4*GHSERSN#; 6000 N !

\$ Fe-Nb-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:NB:FE;0) 298.15 -475768.72+16*GHSERFE#
 +4*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:ZR:FE;0) 298.15 -457974.39+16*GHSERFE#
 +4*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:NB:ZR;0) 298.15 1629161.51+4*GHSERFE#
 +4*GHSERNB#+16*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:FE:ZR;0) 298.15 1712687.74+4*GHSERFE#
 +4*GHSERNB#+16*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:ZR:NB;0) 298.15 1034449.81+4*GHSERFE#
 +16*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:FE:NB;0) 298.15 1000379.26+4*GHSERFE#
 +16*GHSERNB#+4*GHSERZR#; 6000 N !

\$ Fe-Sn-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,FE:ZR:SN;0) 298.15 1205127.03+4*GHSERFE#
 +16*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,FE:SN:ZR;0) 298.15 975964.83+4*GHSERFE#
 +4*GHSERSN#+16*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:FE:SN;0) 298.15 1135254.58+4*GHSERFE#
 +16*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:FE:ZR;0) 298.15 1175979.59+4*GHSERFE#
 +4*GHSERSN#+16*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:SN:FE;0) 298.15 -369267.9-142*T
 +16*GHSERFE#+4*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:ZR:FE;0) 298.15 -368546.27+16*GHSERFE#
 +4*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:SN,ZR:FE;0) 298.15 -650000; 6000 N !
 \$\$ PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:SN,ZR:FE;0) 298.15 -650000; 6000 N !

\$ Nb-Sn-Zr

PARAMETER G(LAVES_C36,NB:ZR:SN;0) 298.15 966213.36+4*GHSERNB#
 +16*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,NB:SN:ZR;0) 298.15 588534.84+4*GHSERNB#
 +4*GHSERSN#+16*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:NB:SN;0) 298.15 910145.81+4*GHSERNB#
 +16*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:NB:ZR;0) 298.15 556700.2+4*GHSERNB#
 +4*GHSERSN#+16*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,ZR:SN:NB;0) 298.15 156838.26+16*GHSERNB#
 +4*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !
 PARAMETER G(LAVES_C36,SN:ZR:NB;0) 298.15 121336.21+16*GHSERNB#
 +4*GHSERSN#+4*GHSERZR#; 6000 N !

PHASE SIGMA % 2 10 20 !

CONSTITUENT SIGMA :CR,FE,NB : CR,FE,NB : !

PARAMETER G(SIGMA,CR:CR;0) 298.15 2.31370353E+05
+30*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,FE:FE;0) 298.15 3.24979834E+05
-1.55534731E+02*T+30*GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,NB:NB;0) 298.15 2.447520000E+05
+30*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,CR:FE;0) 298.15 1.05000000E+05
+10*GHSERCR#+20*GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,FE:CR;0) 298.15 1.02003960E+05
-1.24246240E+02*T+10*GHSERFE#+20*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,FE:CR,FE;0) 298.15 -1.50467121E+05; 6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,CR:NB;0) 298.15 2.57136E+05
+10*GHSERCR#+20*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,NB:CR;0) 298.15 1.26432E+06
+10*GHSERNB#+20*GHSERCR#; 6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,FE:NB;0) 298.15 3.7251E+04
+10*GHSERFE#+20*GHSERNB#; 6000 N!
PARAMETER G(SIGMA,NB:FE;0) 298.15 7.6905E+05
+10*GHSERNB#+20*GHSERFE#; 6000 N!

PHASE MU_PHASE % 4 1 4 2 6 !

CONSTITUENT MU_PHASE :CR,FE,NB : NB : CR,FE,NB : CR,FE,NB : !

PARAMETER G(MU_PHASE,CR:NB:CR:CR;0) 2.98150E+02 +9*GHSERCR#+4*GHSERNB#
+47060; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:CR:CR;0) 2.98150E+02 +GHSERFE#+4*GHSERNB#
+8*GHSERCR# +34888; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:CR:CR;0) 2.98150E+02 +5*GHSERNB#+8*GHSERCR#
+135200; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,CR:NB:FE:CR;0) 2.98150E+02 +7*GHSERCR#+4*GHSERNB#
+2*GHSERFE# +91698; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:FE:CR;0) 2.98150E+02 +3*GHSERFE#+4*GHSERNB#
+6*GHSERCR# +103556; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:FE:CR;0) 2.98150E+02 +5*GHSERNB#+2*GHSERFE#
+6*GHSERCR# +194624; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,CR:NB:NB:CR;0) 2.98150E+02 +7*GHSERCR#+6*GHSERNB#
+10140; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:NB:CR;0) 2.98150E+02 +GHSERFE#+6*GHSERNB#
+6*GHSERCR# -10355; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:NB:CR;0) 2.98150E+02 +7*GHSERNB#+6*GHSERCR#
+75660; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,CR:NB:CR:FE;0) 2.98150E+02 +3*GHSERCR#+6*GHSERFE#
+4*GHSERNB# -49986; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:CR:FE;0) 2.98150E+02 +7*GHSERFE#+4*GHSERNB#
+2*GHSERCR# -42763; 6.00000E+03 N!
PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:CR:FE;0) 2.98150E+02 +5*GHSERNB#+2*GHSERCR#
+6*GHSERFE# +17354; 6.00000E+03 N!

PARAMETER G(MU_PHASE,CR:NB:FE:FE;0) 2.98150E+02 +GHSECR#+4*GHSENB#
 +8*GHSEFE# +34655; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:FE:FE;0) 2.98150E+02 9*GHSEFE# +4*GHSENB#
 -100230; 6.00000E+03 N REF4 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:FE:FE;0) 2.98150E+02 -27430+8*GHSEFE#
 +5*GHSENB#; 6.00000E+03 N REF4 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,CR:NB:NB:FE;0) 2.98150E+02 +GHSECR#+6*GHSENB#
 +6*GHSEFE# -159610-19*T; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:NB:FE;0) 2.98150E+02 -266116+56*T
 +7*GHSEFE#+6*GHSENB#; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:NB:FE;0) 2.98150E+02 -131400+6*GHSEFE#
 +7*GHSENB#; 6.00000E+03 N REF4 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,CR:NB:CR:NB;0) 2.98150E+02
 +3*GHSECR#+10*GHSENB#
 +359580; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:CR:NB;0) 2.98150E+02 +GHSEFE#+10*GHSENB#
 +2*GHSECR# +344112; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:CR:NB;0) 2.98150E+02
 +11*GHSENB#+2*GHSECR#
 +378690; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(MU_PHASE,CR:NB:FE:NB;0) 2.98150E+02 +GHSECR#+10*GHSENB#
 +2*GHSEFE# +442921; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:FE:NB;0) 2.98150E+02 +426530+3*GHSEFE#
 +10*GHSENB#; 6.00000E+03 N REF4 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:FE:NB;0) 2.98150E+02 +499200+2*GHSEFE#
 +11*GHSENB#; 6.00000E+03 N REF4 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,CR:NB:NB:NB;0) 2.98150E+02 +GHSECR#+12*GHSENB#
 +214240; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:NB:NB;0) 2.98150E+02 +176020+GHSEFE#
 +12*GHSENB#; 6.00000E+03 N REF4 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:NB:NB;0) 2.98150E+02 +227500+13*GHSENB#;
 6.00000E+03 N REF4 !

 PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:NB:NB:FE:NB;0) 2.98150E+02 -7.59678318E+05
 +5.13691834E+02*T; 6.00000E+03 N REF4 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,CR,FE:NB:NB:CR,FE;0) 2.98150E+02 -315000 ;
 6.00000E+03 N !

PHASE FE3SN2 % 2 3 2 !
 CONSTITUENT FE3SN2 :FE : SN : !

PARAMETER G(FE3SN2,FE:SN;0) 298.15 -6.02835121E+04
 +3.24455137E+01*T+3*GHSEFE#+2*GHSESN#; 6000 N !

PHASE FE5SN3_B82 % 2 5 3 !
 CONSTITUENT FE5SN3_B82 :FE : SN : !

PARAMETER G(FE5SN3_B82,FE:SN;0) 298.15 -6.50170626E+04
 +2.3661478E+01*T+5*GHSEFE#+3*GHSESN#; 6000 N !

PHASE FESN2_C16 % 2 1 2!
CONSTITUENT FESN2_C16 :FE : SN : !

PARAMETER G(FESN2_C16,FE:SN;0) 298.15 -4.75103535E+04
+3.36329828E+01*T+GHSERFE#+2*GHSERSN#; 6000 N !

PHASE FESN_B35 % 2 1 1!
CONSTITUENT FESN_B35 :FE : SN : !

PARAMETER G(FESN_B35,FE:SN;0) 298.15 -3.49407767E+04
+2.25984950E+01*T+GHSERFE#+GHSERSN#; 6000 N !

PHASE C16 % 2 1 2!
CONSTITUENT C16 :FE,ZR : FE,ZR : !

PARAMETER G(C16,FE:ZR;0) 298.15 -5.19678332E+04
+7.89614767*T+GHSERFE#+2*GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(C16,ZR:FE;0) 298.15 31048.9727
+GHSERZR#+2*GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER G(C16,FE:FE;0) 298.15 106332.6
+3*GHSERFE#; 6000 N!
PARAMETER G(C16,ZR:ZR;0) 298.15 94770.38
+3*GHSERZR#; 6000 N!
PARAMETER G(C16,FE,ZR:ZR;0) 298.15 -9.94163213E+04; 6000 N!
PARAMETER G(C16,FE:ZR,FE;0) 298.15 -2.16663499E+05; 6000 N!

PHASE E1a % 2 1 3!
CONSTITUENT E1a :FE,ZR : FE,ZR : !

PARAMETER G(E1a,FE:ZR;0) 298.15 -6.22475113E+04
+1.34518721E+01*T+GHSERFE+3*GHSERZR; 6000 N!
PARAMETER G(E1a,ZR:FE;0) 298.15 198436.36
+GHSERZR+3*GHSERFE; 6000 N!
PARAMETER G(E1a,FE:FE;0) 298.15 160799.175
+4*GHSERFE; 6000 N!
PARAMETER G(E1a,ZR:ZR;0) 298.15 60768.531
+4*GHSERZR; 6000 N!
PARAMETER G(E1a,FE,ZR:ZR;0) 298.15 -3.60000000E+04; 6000 N!
PARAMETER G(E1a,FE:ZR,FE;0) 298.15 -2.20000000E+05; 6000 N!

PHASE A15 % 2 3 1!
CONSTITUENT A15 :NB,SN,ZR : NB,SN,ZR : !

PARAMETER G(A15,NB:NB;0) 298.15 +40513
-1.0937822E+01*T+4*GHSERNB#;
6000 N!
PARAMETER G(A15,SN:SN;0) 298.15 +30031
+1.9454908E+01*T+4*GHSERSN#;

6000 N!
PARAMETER G(A15,ZR:ZR;0) 298.15 +5.0012114E+04+4*GHSEZR#;
6000 N!
PARAMETER G(A15,NB:SN;0) 298.15 -67413.336+12.695285*T
+3*GHSENRB#+GHSESN#; 6000 N!
PARAMETER G(A15,SN:NB;0) 298.15 +79925
+5.00773548E+01*T+3*GHSESN#
+GHSENRB#; 6000 N!
PARAMETER G(A15,SN:ZR;0) 298.15 +2.01296000E+05+3*GHSESN#
+GHSEZR#; 6000 N!
PARAMETER G(A15,ZR:SN;0) 298.15 -1.79971560E+05
+2.65348120E+01*T+GHSESN#+3*GHSEZR#; 6000 N!
PARAMETER G(A15,NB:NB,SN;0) 298.15 +77437.483-40.567*T; 6000 N!
PARAMETER G(A15,ZR:SN,ZR;0) 298.15 -7.998972E+04; 6000 N!
PARAMETER G(A15,ZR:SN,ZR;1) 298.15 -1.399898E+05; 6000 N!
\$\$ PARAMETER G(A15,NB,ZR:SN;0) 298.15 0; 6000 N!
PARAMETER G(A15,NB,ZR:SN;0) 298.15 -125000; 6000 N !
PARAMETER G(A15,NB,ZR:SN;1) 298.15 -472000+15*T; 6000 N !
PARAMETER G(A15,NB,ZR:SN;2) 298.15 -410000; 6000 N !

PHASE NB6SN5 % 3 24 16 4!
CONSTITUENT NB6SN5 :NB : SN : SN : !

PARAMETER G(NB6SN5,NB:SN:SN;0) 298.15 -5.84500E+05
+24.9325157*T+24*GHSENRB#+20*GHSESN#; 6000 N !

PHASE NBSN2 % 2 1 2!
CONSTITUENT NBSN2 :NB : SN : !

PARAMETER G(NBSN2,NB:SN;0) 298.15 -45536.552
+11.070455*T+GHSENRB#+2*GHSESN#; 6000 N!

PHASE Ti2Ni % 3 1 2 3!
CONSTITUENT Ti2Ni :FE,NB,ZR : FE : ZR : !

PARAMETER G(Ti2Ni,FE:FE:ZR;0) 298.15 -125695.7509
+3*GHSEFE#+3*GHSEZR#; 6000 N !
PARAMETER G(Ti2Ni,NB:FE:ZR;0) 298.15 -69240.15952-1.06061520E+01
+GHSENRB#+2*GHSEFE#+3*GHSEZR#; 6000 N !
PARAMETER G(Ti2Ni,ZR:FE:ZR;0) 298.15 -83988.28431-4.50240672*T
+2*GHSEFE#+4*GHSEZR#; 6000 N !

PARAMETER G(Ti2Ni,NB,ZR:FE:ZR;0) 298.15 -1.11736263E+05; 6000 N !

PHASE THETA % 3 1 2 6!
CONSTITUENT THETA :FE : SN : ZR : !

PARAMETER G(THETA,FE:SN:ZR;0) 298.15 -436824.75+27*T
+1*GHSEFE#+2*GHSESN#+6*GHSEZR#; 6000 N !

PHASE N % 3 16 16 12!
CONSTITUENT N :FE : SN : ZR : !

PARAMETER G(N,FE:SN:ZR;0) 298.15 -1633717.1
+16*GHSERFE#+16*GHSERSN#+12*GHSERZR#; 6000 N !

PHASE KWON % 3 3 9 20!
CONSTITUENT KWON :FE : SN : ZR : !

PARAMETER G(KWON,FE:SN:ZR;0) 298.15 -1535868-32*T
+3*GHSERFE#+9*GHSERSN#+20*GHSERZR#; 6000 N !

PHASE FE6SN6ZR % 3 6 6 1!
CONSTITUENT FE6SN6ZR :FE : SN : ZR : !

PARAMETER G(FE6SN6ZR,FE:SN:ZR;0) 298.15 -221480.5
+6*GHSERFE#+6*GHSERSN#+1*GHSERZR#; 6000 N !

PHASE XSECONDE % 3 8 20 18!
CONSTITUENT XSECONDE :FE : SN : ZR : !

PARAMETER G(XSECONDE,FE:SN:ZR;0) 298.15 -2140112.65
+8*GHSERFE#+20*GHSERSN#+18*GHSERZR#; 6000 N !

PHASE XPRIME % 3 9 20 22!
CONSTITUENT XPRIME :FE : SN : ZR : !

PARAMETER G(XPRIME,FE:SN:ZR;0) 298.15 -2505269.35
+9*GHSERFE#+20*GHSERSN#+22*GHSERZR#; 6000 N !

PHASE Y % 3 18 9 5!
CONSTITUENT Y :FE : SN : ZR : !

PARAMETER G(Y,FE:SN:ZR;0) 298.15 -850000+76.72*T
+18*GHSERFE#+9*GHSERSN#+5*GHSERZR#; 6000 N !

LIST_OF_REFERENCES
NUMBER SOURCE
!

Résumé

Les alliages de zirconium sont utilisés comme matériaux de gainage des combustibles nucléaires dans les réacteurs à eau pressurisée. Ces gaines sont utilisées dans un milieu extrêmement radiatif et corrosif, elles peuvent dans certains cas être le siège de fortes variations de température et doivent répondre à des sollicitations mécaniques importantes, que ce soit en conditions de service ou accidentelles. Dans un tel contexte, il est intéressant de pouvoir prédire les transformations de phases ayant lieu au sein de la gaine en fonction des variations de température et de composition chimique, la précipitation de phases fragiles induites par la présence des éléments d'alliages, mais aussi de tester de nouvelles compositions d'alliages afin de l'optimiser.

La méthode la plus adaptée pour la modélisation thermodynamique de systèmes multiconstitués est la méthode Calphad (CALculation of PHase Diagrams). Il s'agit d'une méthode semi-empirique, consistant à modéliser les enthalpies libres des différentes phases constitutives d'un système par ajustement de certains paramètres, dans le but de reproduire les données expérimentales.

Ce mémoire détaille la construction d'une base de données thermodynamiques du système quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr selon la méthode Calphad. L'originalité de notre démarche est liée à l'utilisation des calculs DFT de manière systématique et massive. Il s'agit en particulier de calculer par DFT les enthalpies de formation de tous les *end-members* des phases intermétalliques constitutives du système quinaire. De plus, des calculs sur des mailles « quasi aléatoires » (SQS) sont également effectués de manière systématique afin de déterminer les enthalpies de mélange des solutions solides binaires en structure fcc, bcc et hcp. En outre, une étape importante de ce travail consiste à compléter les données expérimentales de la littérature par de nouvelles mesures sur des systèmes choisis. En particulier, nous nous sommes employés à décrire quelques équilibres de phases des systèmes ternaires Cr-Nb-Sn, Cr-Fe-Sn, Cr-Sn-Zr et Fe-Nb-Sn qui n'avaient jamais été déterminés expérimentalement. Nous avons ensuite utilisé ces calculs et ces nouvelles données expérimentales en complément de données de la littérature comme données d'entrée pour la modélisation thermodynamique des vingt sous-systèmes binaires et ternaires du système quinaire considéré. Enfin, le pouvoir prédictif de notre base de données a pu être vérifié en confrontant ces prédictions à des données expérimentales relatives à des alliages quinaires industriels ou à de nouveaux concepts de gaines.

Mots clés : Cr-Fe-Nb-Sn-Zr, Calphad, DFT, SQS, bases thermodynamique, assessments, équilibres de phases

Abstract

Currently, zirconium alloys are used as fuel cladding materials in PWR (Pressurized Water Reactors). The claddings stand in a very corrosive and radiative environment, and can be submitted to temperature variations. In addition, the claddings will be subjected to mechanical stresses in reactor or accidental conditions. Thus, it appears useful to have a better understanding of phase transformations occurring in these alloys, as a function of temperature and chemical composition variations, but also to forecast the precipitation of fragile phases induced by the addition of alloying elements. At last, the ability to test new alloy compositions may allow to optimize it.

The most suitable method for the thermodynamic modeling of multicomponent systems is the Calphad method (CALculation of PHase Diagrams). The Calphad method is a widely used technique of semi-empirical modelling of phase diagrams. It consists in the description of the Gibbs energies of the different phases by fitting parameters allowing to describe the experimental data.

This report details the design of a thermodynamic database considering the five following elements Zr, Cr, Fe, Nb, and Sn. The originality of this database lies in a systematic use of DFT calculations. Indeed, DFT calculations are performed to predict the formation enthalpy of the intermetallic phases appearing in these systems. Moreover, the SQS method (Special Quasirandom Structure) is used to predict the mixing enthalpy of the fcc, bcc and hcp binary solid solutions. Besides, experimental investigations are an important step of this thesis. Since no experimental data were available for the Cr-Fe-Sn, Cr-Nb-Sn, Cr-Sn-Zr and Fe-Nb-Sn ternary systems, new experimental data are provided, within this study, on the isothermal sections of these systems at different temperatures. All these calculated data in addition to the experimental data and the data from literature are used as input data for the Calphad modelling of the twenty binary and ternary systems which are then combined in the new database. A last part is dedicated to comparisons between predictions obtained with our new database and experimental results on industrial quinary alloys and a new concept of claddings.

Keywords : Cr-Fe-Nb-Sn-Zr, Calphad, DFT, SQS, thermodynamic databases, assessments, phase equilibrium
