



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

M^{elle} KRIM Hadjer

Sur le thème

Conception des intermétalliques à base des terres rares ultra dur en utilisant l'approche de Datamining

Soutenu publiquement le **15 Septembre 2021** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr RERBAL Benali	MCB	Université de Tlemcen	Président
Mme SAIDI Fatiha	MCA	ESGEE - Oran	Encadrante
Mr ZENASNI Hocine	MCB	Centre universitaire Maghnia	Examineur

Année Universitaire : 2020 ~ 2021



Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail, qui m'a mené à vivre ce moment et parvenir à ce degré.

Ce mémoire a été réalisée au sein du laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER) de la faculté des sciences.

En second lieu, je tiens à remercier Mademoiselle Saïdi Fatiha Maître de conférence (classe A) à l'Ecole supérieure en génie électrique et énergétique (ESGEE) d'Oran pour ses aides, ses orientations, sa générosité, ainsi que pour les conseils qu'elle m'a prodigués, et j'ai grandement bénéficié de ses connaissances et son expérience.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur Benali Rerbal, Maîtres de conférences (classe B) à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire. Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur Hocine Zenasni, Maîtres de conférences (classe B) au centre universitaire de Maghnia, d'avoir accepté de juger ce travail. Mes remerciements Tout particulièrement à Monsieur Benaïssa Mohamed pour son aide au laboratoire.

Mes remerciements les plus vifs vont au : mes amis et mes collègues tout la promo de master de la physique de la matière condensée (2021).

Et enfin, un gros merci pour toutes les personnes qu'ils nous ont apporté leur soutien.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

*A celui qui a récolté les épines de mon chemin pour m'ouvrir
le chemin de la connaissance*

A celui qu'est sacrifié pour mon bonheur et ma réussite

A le grand cœur mon cher père Mohamed.

A celle qui m'a donné la vie,

A celle qui m'a nourri d'amour et de tendresse

Au le symbole de l'amour et du baume cicatrisant

Au cœur blanc

Ma mère bien-aimée Zakia.

A qui leur amour coule dans mes veines

Et mon cœur est rempli de leur mémoire

*A mes chers sœurs : Amina, Asma et Fatima Zahra, en
témoignage de l'amour que je leur porte.*

A mon grand frère, le mari de ma sœur Nabil.

A l'ami de ma vie et mon amour, ma cousine Hanane.

*A mon honorable famille du grand au petit avec tout mon
amour.*

Aux sœurs qui n'ont pas accouché de ma mère

*Vers qui nous avons marché ensemble alors que nous faisons
le chemin, mes amies et collègues Wissem et Nouria.*

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction.....	4
I.2. Les composés intermétalliques à base de terres rares.....	5
I.2.1.Les composés intermétalliques.....	5
I.2.1.1. Les propriétés des composés intermétalliques.....	5
I.2.1.1.1. Les propriétés physiques.....	5
I.2.1.1.2. Les propriétés mécaniques.....	6
I.2.1.1.1. Les propriétés électriques.....	7
I.2.1.2. Les applications des composés intermétalliques.....	7
I.2.2. Les terres rares.....	10
I.2.2.1. Historique.....	11
I.2.2.2. Les propriétés des terres rares.....	12
I.2.2.2.1. Les propriétés électroniques des terres rares.....	12
I.2.2.2.2. Les propriétés magnétiques des terres rares.....	13
I.2.2.3. Les applications des terres rares.....	13
I.2.2.4. Le recyclage des terres rares.....	18
I.2.3. Les composés intermétalliques à base des terres rares R-M.....	18
I.2.4. Les propriétés des intermétalliques à base des terres rares.....	19
I.2.4.1. Les propriétés structurales.....	19
I.2.4.2. Les propriétés mécaniques.....	22
I.2.4.3. Les propriétés magnétiques.....	22
I.2.5.Les applications des intermétalliques à base des terres rares en les revêtements durs.....	23
Les références.....	26

Chapitre II : Techniques de calculs

II.1. Introduction.....	30
II.2. Datamining.....	30
II.2.1.Définition.....	30
II.2.2. Historique.....	30

II.2.3. Principe du Datamining.....	31
II.2.4. Les étapes du Datamining.....	31
II.2.5. Les algorithmes du Datamining.....	32
II.2.5.1. Les méthodes non- supervisées.....	32
II.2.5.2. Les méthodes Supervisées.....	33
II.2.5.3. Les méthodes de réduction des données.....	33
II.2.6. Les techniques de Datamining.....	33
II.2.6.1. Les techniques descriptives.....	34
II.2.6.2. Les techniques prédictives.....	34
II.3. L'analyse en composantes principales ACP.....	34
II.3.1.Introduction.....	34
II.3.2. Définition de l'ACP.....	35
II.3.3. Principe de l'ACP.....	36
II.3.4. Les étapes de l'ACP.....	38
II.3.5. L'identification de l'ACP.....	38
II.4. La méthodes de moindre carrées partiels(PLS).....	40
II.4.1. Introduction.....	40
II.4.2. Principe de PLS.....	41
II.4.3. Interprétation de modèle du PLS.....	42
Les références.....	44

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1.Introduction.....	46
III.2. Etude des propriétés mécaniques.....	46
III.2.1. Les techniques de calculs.....	46
III.2.1.1. L'Analyse en Composantes Principales (ACP).....	46
III.2.1.2. La régression de moindre carré PLS (Partial Least Square....	57
III.2.1.2.1. La cercle de corrélation.....	57
III.2.1.2.2. Mesure de l'importance de variables.....	58
Les références.....	67
Conclusion générale.....	68

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure [I.1] : La structure B2 (CsCl).....	4
Figure [I.2] : Vue d'ensemble rotor de turbine HP à compresseur (MS5002b).....	8
Figure [I.3] : Les différentes étapes du stockage par production d'hydrogène.....	8
Figure [I.4] : Exemple d'utilisation d'arcs NiTi (Dr. H Rocher De Vadder).....	9
Figure [I.5] : Composantes d'implants dentaires et comment les installer dans la bouche humain.....	9
Figure [I.6] : Les terres rares dans le tableau périodique.....	10
Figure [I.7] : Les terres rares.....	11
Figure [I.8] : Convertisseur catalytique.....	14
Figure [I.9] : Pipelines aux terres rares.....	14
Figure [I.10] : Les lampes aux terres rares.....	15
Figure [I.11] : Verre de terres rares en optique.....	16
Figure [I.12] : Aimants de terres rares.....	17
Figure [I.13] : Répartition de l'utilisation des terres rares en 2015.....	18
Figure [I.14] : Structure cristallographique des composés de type AB ₅	20
Figure [I.15] : Les sites hydrogène tétraédriques (24l, 12k, 4f, 4e) et octaédriques (6h) dans la matrice métallique de CeNi ₃	21
Figure [I.16] : Structure cristallographique B2 (CsCl) de composés intermétalliques R-M.....	21
Figure [I.17] : Schéma du mécanisme d'interaction entre les moments magnétiques dans les composés intermétalliques R-T. (F-couplage ferromagnétique, AF- couplage antiferromagnétique, Hyb.- hybridation 3d-5d, Γ4f-5d- l'échange local 4f-5d, s.o.- l'interaction spin-orbite).....	23

Figure [I.18] : Les différents types de structures de revêtements.....	25
---	----

Chapitre II : Technique de calculs

Figure [II.1] : Le Datamining.....	30
Figure [II.2] : Les étapes du Datamining.....	32
Figure [II.3] : Les méthodes du Datamining.....	33
Figure [II.4] : Choix de l'origine.....	37
Figure [II.5] : Déroulement d'une analyse en composantes principales. (a) Distribution d'entrée. (b) Centrage et réduction de cette distribution. (c) Les deux axes principaux, correspondant aux vecteurs propres de la matrice de covariance de la distribution.....	39

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure [III.1] : Graphe des observations « Score Plot » des intermétalliques à base de terres rares.....	50
Figure [III.2] : Graphes de Loading pour les intermétalliques à base des terres rares.....	51
Figure [III.3] : Graphe de Biplot superposant les échantillons et les propriétés.....	53
Figure [III.4] : Variation de B en fonction de G.....	54
Figure [III.5] : Variation de C ₁₂ -C ₄₄ en fonction de B/G.....	55
Figure [III.6] : Graphe des observations (t ₁ , t ₂) des intermétalliques à base de terre rare.....	57
Figure [III.7] : VIP pour les deux premier composantes des intermétalliques à base des terres rares.....	58
Figure [III.8] : Graphes des résidus et prédictions des intermétalliques à base des terres rares correspondant au variable a.....	61

Figure [III.9] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C ₁₂ -C ₄₄	62
Figure [III.10] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable B.....	63
Figure [III.11] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable G.....	64
Figure [III.12] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable B/G.....	65
Figure [III.13] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E.....	66

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau [I.1] : Propriétés comparées des métaux, composés intermétalliques et céramiques.....	6
Tableau [I.2] : Configurations électroniques des terres rares et de leurs ions trivalents.....	12

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau [III.1] : Base de données des intermétalliques à base des terres rares.....	47
Tableau [III.2] : Matrice des corrélations des intermétallique à base des terres rares.....	48
Tableau [III.3]: Cosinus carrée des variables.....	52
Tableau [III.4]: Valeurs de ΔG calculées pour différents revêtements.....	56
Tableau [III.5] : paramètre du modèle pour les intermétalliques à base de terre rares.....	59

A decorative rectangular frame with ornate, scroll-like corners and a double-line border. The text is centered within this frame.

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux et les terres rares occupent une grande partie de la masse terrestre, ce qui a poussé l'homme à exploiter cette richesse.

Depuis le début de l'humanité, l'homme a fait face à de nombreuses difficultés et défis dans son mode de vie, et il a toujours essayé de les affronter ou de les améliorer. Le seul moteur et motif pour cela était sa curiosité et la poursuite de la vérité ou du meilleur, et le moyen d'y parvenir était par la recherche et l'exploration, ce qui lui a permis d'accéder à des nombreux matériaux et méthodes qu'il a utilisés dans sa vie, et parmi ces matériaux se trouvaient les intermétalliques, qui étaient capable de combler de nombreux vides auxquels il était confronté dans tous ses besoins.

Les intermétalliques n'étaient pas nés aujourd'hui, mais sont présents depuis l'antiquité depuis l'époque de Dhul-Qarnayn, comme mentionné dans le Saint Coran (alliages de fer et d'acier) utilisé dans la construction du barrage en faisant un revêtement lisse, et à partir de là, nous pouvons dire que le domaine de revêtement est aussi a été existé depuis les temps anciens.

On peut définir les intermétalliques comme un mélange des matériaux avec une structure généralement ordonnée dans laquelle on trouve des propriétés très intéressantes, physiques, chimiques, mécaniques et électroniques. Grâce à toutes ces propriétés, ils attirent donc beaucoup d'attention pour plusieurs domaines d'applications.

Les études ne se sont pas seulement limitées au mélange entre les métaux (intermétalliques), mais ont atteint un mélange que l'on peut dire que c'est une nouvelle découverte, qui est le mélange entre les intermétalliques et les terres rares sous le nom des composés intermétalliques à base de terres rares, où ce mélange a constitué un saut qualitatif dans le domaine de la science des matériaux, et c'est ce que nous avons mis en évidence dans notre travail.

Les intermétalliques à base des terres rares sont formés en combinant des rapports atomiques égaux d'un élément des terres rares avec des métaux de transition. Avec une structure de type CsCl (B2) [1], et ont des propriétés assez importantes tels qu'une résistance à la traction élevée, une bonne ductilité, haute résistance à l'abrasion et stabilité thermique [2].

La base de la recherche scientifique a toujours été le principe expérimentale jusqu'à l'apparition de d'autres moyens ou bien nouvelles méthodes qui nous

Introduction générale

apporteraient des réponses on éviterait de gaspiller tous ces efforts en nous donnant un résultat final approximatif valide ou invalide.

Dans le contexte d'analyse de données, les techniques de Datamining sont actuellement bien établies comme étant des outils efficaces et rapides. Ils permettent de gérer une quantité de données aussi importante qu'elle puisse être et de l'examiner de sorte que les tendances et les corrélations deviennent évidentes [3]. En plus, le nombre de propriétés exigées pour expliquer un système peut être réduit à un minimum.

A cet effet, nous proposons dans ce mémoire d'étudier les composés intermétalliques à base de terre rare en utilisant deux techniques bien connues en datamining tel que l'analyse en composante principale (ACP) et la régression des moindres carrés partiels (PLS) et ceci afin de concevoir des revêtements durs sous forme de super réseaux [4].

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre donne une synthèse bibliographique qui traite les intermétalliques à base de terres rares avec leurs propriétés et applications, nous avons défini chaque partie séparément les intermétalliques d'une part avec leurs propriétés, et les terres rares d'une autre part.
- Le deuxième chapitre nous donne une idée générale sur les deux techniques de datamining, leur historique et leurs champs d'application en plus d'un exposé relativement détaillé des deux algorithmes dont nous avons fait usage, notamment la PCA et la PLS.
- Le troisième chapitre contient l'exposé de tous les résultats liés à l'application de ces nouvelles approches du Datamining, l'analyse en composante principale (ACP) et la régression des moindres carrés partiels (PLS).
- Enfin, une conclusion générale où on récapitulera les principaux résultats obtenus et proposera des perspectives d'évolutions futures.

Introduction générale

Les références

- [1] K. A. Gschneidner. A family of ductile intermetallic compounds, *Nature Mater*, 2 (2003) 587.
- [2] S. S. Chouhan. *Physica B*, 406 (2011) 339-344.
- [3] C.Duby. *Analyse en composantes principales*, Institut National Agronomique, Paris-Grignon, 80 (2006) 53.
- [4] M. Tenenhaus. *Régression PLS et applications*, *Revue de statistique appliquée*, 43(1995) 7-63.

A decorative rectangular frame with ornate, symmetrical scrollwork at each corner, enclosing the chapter title.

Chapitre I: Étude bibliographique

I.1. Introduction

Les composés intermétalliques est une combinaison entre deux ou plusieurs matériaux avec une structure cristallographique bien ordonnée [1]. Ils possèdent généralement des propriétés chimiques, physiques et mécaniques assez importantes. Ils ont de nombreuses applications en raison de leurs propriétés spécifiques : un point de fusion élevé, résistance à la traction élevée, faible densité, corrosion élevée, bonne rigidité et une bonne résistance à l'oxydation à température élevée [2,3]. Cependant, le comportement fragile et la faible ductilité de ces intermétalliques à température ambiante limite fortement leur application. Les études précédentes ont révélé que la fragilité des systèmes intermétalliques augment, lorsque la symétrie de la maille élémentaire diminue et le nombre d'atomes par maille élémentaire augmente [4], cela a incité les scientifiques à rechercher une solution alternative avec des propriétés assez importantes. En 2003, des scientifiques du laboratoire Ames Université Iowa [5,6] ont alors découvert un nouveau type des composés intermétalliques à base de terres rares stœchiométriques binaires, possédant une ductilité élevée à la température ambiante. Ils ont une structure de type B2 (CsCl) avec des rapports atomiques égaux et ont la formule R-M où R est un terre rare et M est un métal de transition.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de ce type des composés intermétalliques à base des terres rares, en raison de leur grande utilisation dans le domaine de la physique des matériaux et de l'industrie à savoir les revêtements. Leur importance réside dans leurs propriétés spécifiques et qu'il est susceptible d'être amélioré, et avec des simples modifications (température, pression, ductilité,...) on peut arriver à des résultats assez excellents. Ce qui en a fait le centre d'attention des fabricants dans des nombreux domaines.

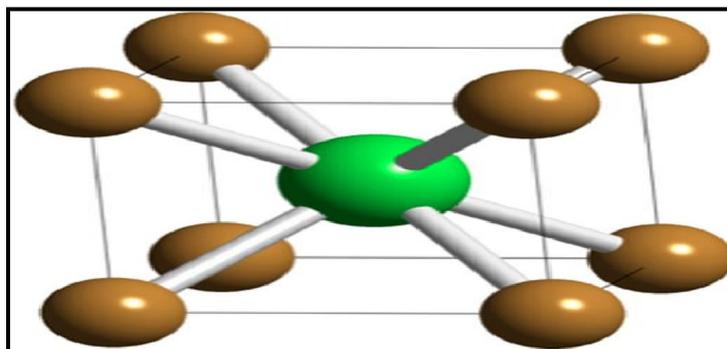


Figure [I.1] : La structure B2 (CsCl)

I.2. Les composés intermétalliques à base de terres rares

I.2.1. Les composés intermétalliques

Un intermétallique (également appelé intermétalliques, alliage intermétallique, alliage intermétallique ordonné et alliage ordonné à longue distance) est un type d'alliage métallique qui forme un composé à l'état solide ordonné entre deux ou plusieurs éléments métalliques. Les composés intermétalliques sont une classe de matériaux qui sont souvent caractérisés par des propriétés assez importantes : point de fusion élevée, résistance spécifique élevée à l'oxydation et à la corrosion, ductilité. En raison de ces propriétés spécifiques de cette catégorie des éléments est devenue l'un des matériaux potentiels dans le domaine de l'industrie

Il existe plusieurs types des alliages intermétalliques :

- ❖ Les laitons (β -CuZn, γ -Cu₅Zn₈).
- ❖ Les bronzes (δ -CuSn, Cu₃Sn).
- ❖ Les alliages à mémoire de forme (NiTi).
- ❖ Les alliages pour aimants permanents (SmCo).
- ❖ Les amalgames dentaires (Ag-Sn-Hg). [1]

Ces composés sont considérés comme une nouvelle classe des matériaux qui a été commencé à se développer lors de ces dernières années. Depuis, il est devenu l'un des matériaux les plus importants qui intéressent de nombreux scientifiques et fait l'objet de nombreuses recherches et études scientifiques et chaque mois de nouvelles publications apparaissent sur cette classe des composés [7]. Il est rapidement devenu l'un des matériaux potentiels pour les industries.

I.2.1.1. Les propriétés des composés intermétalliques

I.2.1.1.1. Les propriétés physiques

Les propriétés physiques principales des composés intermétalliques sont résumées en : la dureté, la conductivité thermique et électrique, la susceptibilité magnétique. Cependant, ces propriétés seront modifiées de manières significatives par rapport à celles de leurs métaux constituants [8].

Chapitre I: Etude bibliographique

Le tableau suivant résume les différentes propriétés physiques des alliages métalliques, les composés intermétalliques et les céramiques.

Tableau [I.1] : Propriétés comparées des métaux, composés intermétalliques et céramiques [9].

Les alliages métalliques	Les composés intermétalliques	Les céramiques
Densités élevées.	Densités intermédiaires.	Densités faibles.
Module d'élasticité Intermédiaire.	Module d'élasticité assez élevé.	Module d'élasticité élevé
Ductile (à l'ambiante).	Peu ductile (à l'ambiante).	Fragile (à l'ambiante).
Résistance à la traction et à la compression modérément haute (à l'ambiante).	Résistance à la traction variable et résistance à la compression assez élevée (à l'ambiante).	Résistance à la traction Variable et résistance à la Compression élevée (à l'ambiante).
Résistance à chaud limitée par la température de fusion.	Résistance à chaud élevée au voisinage du point de fusion.	Résistance à chaud très élevée.
Résistance à l'oxydation à chaud faible.	Résistance à l'oxydation à chaud assez élevée.	- Résistance à l'oxydation à chaud élevée.
Conductivité électrique élevée.	Conductivité électrique moyenne	Conductivité électrique très faible.
Résistance à la rupture élevée (à ambiante).	Résistance à la rupture faible (à l'ambiante).	Résistance à la rupture faible (à l'ambiante).

I.2.1.1.2. Les propriétés mécaniques

L'une des caractéristiques les plus importantes des composés intermétalliques c'est les propriétés mécaniques, qui sont : leurs résistances spécifiques élevées (module d'élasticité/densité), leurs module d'élasticité est grand a température élevée [10]. Le module de compressibilité des composés intermétalliques est moins sensible aux traitements thermo-physiques ou aux propriétés

microstructurale, car il mesure la force interatomique intrinsèque, il est souvent utilisé pour estimer les potentiels interatomiques utilisés dans les simulations informatiques. Il est proportionnel à l'énergie de cohésion. C'est des critères utilisés pour caractériser la dureté [11].

I.2.1.1.3. Les propriétés électriques

On peut exprimer ces propriétés en la densité électronique où ces composés ont une densité électronique souvent anisotrope (caractère partiellement covalent de la liaison), des composés covalents comme InSb et GaAs sont considéré comme des semi-conducteurs, d'autres (de type A_3B) ont des températures critiques de supraconduction élevées : 18,05 K pour Nb_3Sn et 17,9 K pour V_3Si .

I.2.1.2. Les applications des composés intermétalliques

Les composés intermétalliques sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications en vue de leurs propriétés intéressantes : Structurale (Automobile et aérospatial), stockage d'énergie (Batteries, stockage d'hydrogène et éléments de chauffe) et matériel de four (Résistant à la corrosion, tuyauterie pour des industries chimiques, revêtement et enduits).

- **Structurales:**

Les composés intermétalliques se caractérisent par des propriétés mécaniques très importantes, en particulier une résistance mécanique élevée à haute température, du fait de leur structure cristalline agencée [12]. Cette structure organisée leur confère des propriétés supérieures à haute température, ce qui réduit les processus de déplacement et de diffusion de dislocation à température élevée, et aussi sa résistance super à l'oxydation et corrosion les rendent idéales pour les applications aérospatiales comme revêtement dans les turbines à gaz et les moteurs à réaction.

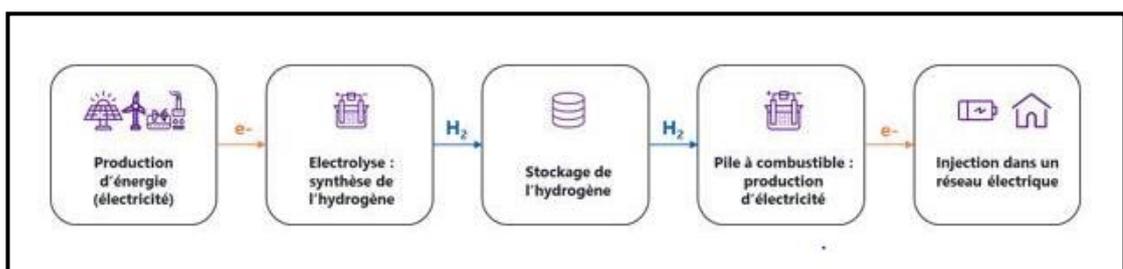


Figure [I.2]: Vue d'ensemble rotor de turbine HP à compresseur (MS5002b)[13].

- **Stockage d'énergie:**

On peut considérer l'hydrogène comme une alternative aux ressources fossiles dans le transfert d'énergie (stockage d'hydrogène) en future, car certains composés intermétalliques participent à ce processus, notamment dans le stockage solide [14]. Pour ce procédé il existe trois types de CIM et définis comme suit [15] :

- Les types AB.
- Les phases de Laves de type AB₂.
- Les phases de Haucke de type AB₅ comme le composé LaNi₅, l'hydrogène se localise dans les sites tétraédriques.



Figure[I.3] : Les différentes étapes du stockage par production d'hydrogène [16].

- **Les composés à mémoire de forme dans le domaine biomédical**

- ❖ **Orthodontie**

Pour cette application biomédicale le composé plus proportionnel c'est le NiTi, il a prouvé son efficacité au niveau des mouvements dentaires, donc les matériaux utilisés doivent résister à cette force et avoir un rapport charge/flexion faible et stable, ce qui

Chapitre I: Etude bibliographique

est en physique le module d'élasticité (module de Young). C'est ce qui distingue l'alliage NiTi, il a un faible module d'élasticité par rapport à l'acier[17].



Figure [I.4] : Exemple d'utilisation d'arcs NiTi (Dr. H Rocher De Vadder)[17].

❖ L'implantologie :

L'implantologie dentaire est l'une des branches de la médecine dentaire. En 1950, la première découverte de l'affinité du titane envers les os a été faite par le suédois Per-Ingvar Brånemark et en 1980[18], la technique de l'implant dentaire est devenue connue et plus répandue dans le monde, car le professeur Brånemark (le père de l'implant dentaire) a prouvé que les implants dentaires en composés intermétalliques à base de titane [19] ont la capacité de résister aux forces de mastication et peuvent être fiables au fil du temps.

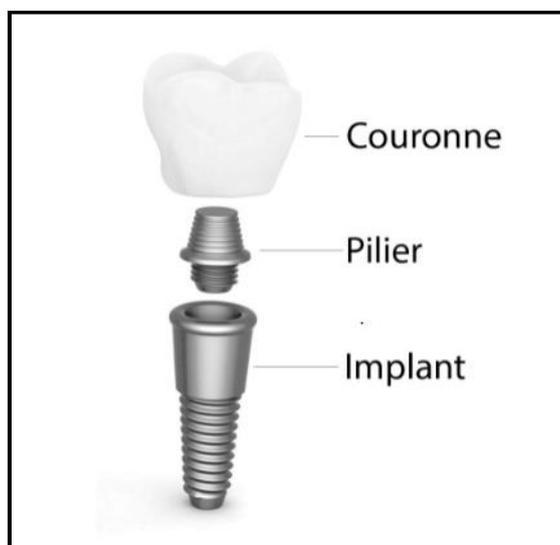


Figure [I.5] : Composantes d'implants dentaires et comment les installer dans la bouche humaine.

Chapitre I: Etude bibliographique

I.2.2. Les terres rares

Les Terres Rares ont été découvertes à la fin du 18^{ème} siècle, mais les différents éléments de ce groupe n'ont été découverts et séparés que progressivement au cours du 19^{ème} siècle, le dernier élément à en être isolé étant le lutétium, en 1907. Leurs usages ont été très limités jusqu'à l'année 1960 (ferrocérium des pierres à briquet) [20], Depuis les années 1970, les terres rares sont d'usage courant dans l'industrie. Les terres rares sont des matériaux de groupe des métaux et regroupent 17 éléments chimiques : les lanthanides (15 éléments avec un numéro atomique de 57 à 71) et le scandium et l'yttrium [21].

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1																		
2	Li	Be																
3	Na	Mg											Al					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga					
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn				
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh		
			* lanthanides	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			** actinides	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure [I.6] : Les terres rares dans le tableau périodique

Ils sont contrairement à ce que suggère leur appellation ils sont vraiment répandus dans la croûte terrestre, où l'abondance de cérium est ainsi d'environ 48 ppm [22], alors que celle du thulium et du lutécium n'est que de 0.5 ppm. Sous forme élémentaire, les terres rares ont un aspect métallique et sont assez tendres, malléables et ductiles.



Figure [I.7]: Les terres rares

I.2.2.1. Historique

La découverte des terre rares a passée par plusieurs étapes, où Wurtz fait histoire de la découverte des terres rares dans leur 2e supplément au dictionnaire de chimie pure et appliquée et définie tous ces étapes qui a duré plus d'un siècle de 1704 jusqu'à le XXe siècle, il est passé par l'étape de les isoler puis de les distinguer d'un mélange complexe, en utilisant d'abord des méthodes chimiques, puis des méthodes physico-chimiques. Elle s'est déroulée en 3 périodes caractérisées par les méthodes de mesure utilisées.

La première étape de la découverte des terres rares été en 1794 dans la gadolinite d'Ytterby par Johan Gadolin (1760-1852), sous le nom d'yttria, elles contenaient essentiellement l'yttrium. Dans la deuxième étape (1879-1901), c'est la découverte des nouveaux éléments par Paul-Emile, où le samarium a été isolé pour la première fois de la marskite en 1879. De qui Cliff a donné le nom de thulium à un élément non isolé situé entre l'erbium et ytterbium.

Dans la troisième étape (1900-1907), on peut dire que la plupart des terres rares purent être isolées et correctement définies, où les méthodes de recherche se sont améliorées et sont devenues plus faciles, ainsi que l'abondance des matières premières grâce à l'industrie.

Chapitre I: Etude bibliographique

Grace aux travaux de Georges Urbain (1872-1938) entre 1900 et 1907 qui ont montrés que l'ytterbium était en réalité un mélange d'ytterbium et de lutécium, et d'obtenir à l'état pur beaucoup de terres rares : europium, gadolinium, terbium, holmium, dysprosium, ytterbium et lutécium par cristallisation fractionnée. [23]

I.2.2.2. Les propriétés des terres rares

I.2.2.2.1. Les propriétés électroniques des terres rares

La configuration électronique des terres rares est la même que celle des gaz rares le Xénon, où les électrons sont ajoutés dans les orbitales 4f, 6s et 5d. Elle varie de [Xe] 4f⁰ 5d¹ 6s² à [Xe] 4f¹⁴ 5d¹ 6s² conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f [24].

Tableau [I.2] : Configurations électroniques des terres rares et de leurs ions trivalents[20].

Numéro atomique	Nom	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
57	Lanthane La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]
58	Cérium Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹
59	Praséodyme Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
60	Néodyme Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
61	Prométhium Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
62	Samarium Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
63	Europium Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
64	Gadolinium Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
65	Terbium Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
66	Dysprosium Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
67	Holmium Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
68	Erbium Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
69	Thulium Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
70	Ytterbium Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
71	Lutécium Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

I.2.2.2. Les propriétés magnétiques des terres rares

On peut dire que tous les ions de terre rares des électrons 4 f non appariés sont paramagnétiques, les cations des terres rares ($4 f 0$) et lutétium ($4 f 14$) sont des éléments diamagnétiques. Parmi ces ions, nous citons l'ion Gd (III), qui est situé au milieu de la série, et qu'est particulièrement intéressant, et grâce à ses 7 électrons non-appariés ce qui lui donne un moment magnétique élevé et la symétrie de son état S lui permet de présenter un temps de relaxation électronique long par rapport aux autres lanthanides (Eu, Yb et Dy) paramagnétiques [25]. Ce qui a fait ces complexes de Gd (III) les plus utilisés comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique [20].

I.2.2.3. Les applications des terres rares

- **Catalyseurs :**

Les terres rares sont utilisées dans de nombreuses réactions catalytiques et cette application liée à leurs propriétés chimiques. D'une part, la stabilisation des zéolithes en utilisant les terres rares permet à ces catalyseurs essentiels de l'industrie du craquage pétrolier de conserver une acidité importante. Cette acidité est une propriété spécifique et importante pour la capacité de réduire le poids des molécules qu'ont une masse moléculaire élevée afin de pouvoir les exploiter industriellement [26]. D'autre part, l'oxyde de cérium joue un rôle assez important dans le domaine des catalyseurs multifonctionnels utilisés dans les automobiles, afin de diminuer les niveaux d'émission des polluants par réduction sélective des oxydes d'azote (NOx) en azote et eau. Grâce à ses propriétés oxydoréductrices, CeO₂ joue alors le rôle de réservoir d'oxygène pour assurer l'effet tampon nécessaire, où lorsque le milieu est globalement réducteur, cela assure que l'on a particulièrement l'oxydation de CO₂ et des hydrocarbures. Les catalyseurs sont constitués de 100 à 3 000 ppm de Pd, Rh ou Pt dispersé le plus efficacement possible sur un support d'alumine, auquel on ajoute environ 20 % (en masse) d'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium joue le rôle d'agent tampon, grâce à ses bonnes propriétés à haute température, il assure aux températures élevées (> 800 °C) subies par le pot catalytique une grande stabilité de la surface de l'alumine et une bonne dispersion des particules métalliques, les empêchant de se relâcher et devenir inefficaces [27,28].



Figure [I.8]: Convertisseur catalytique.

- **Métallurgie :**

L'affinité des terres rares pour l'oxygène et le soufre est à la cause de leur utilisation en métallurgie : les éléments nocifs sont piégés par les métaux de terres rares pour les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des fontes et des aciers. En plus, il est possible de réduire l'effet nocif des alliages avec des impuretés constituées de bismuth, de titane et de plomb sans avoir à les éliminer des matières premières utilisées [29]. Les terres rares jouent en outre un rôle efficace de contrôle de la forme des inclusions de sulfures dans les aciers. Ce qui conduit à l'amélioration des propriétés telles que la résistance à l'oxydation à température élevée et la tenue mécanique nettement par l'addition de faibles quantités de mischmétal ou de son siliciure. L'emploi d'yttrium métal est aussi utilisé pour améliorer la tenue mécanique aux chocs thermiques des alliages pour pipeline [30].



Figure [I.9]: Pipelines aux terres rares.

- **Luminophores :**

La composition de luminophores est aussi un domaine intéressant qui utilise les terres rares, et dans substances qui émettent de la lumière lorsqu'elles sont soumises à une excitation extérieure. La couleur de la lumière émise par les phosphore change en fonction de leur degré d'oxydation, où pour les luminophores à base de terbium produisent une lumière verte et pour les luminophores à base d'euporium émettent soit une lumière rouge ou bleue. Ces luminophores contenant des terres rares se retrouvent dans les lampes à basse consommation, les écrans plats à cristaux liquides (LCD), les écrans plasma [31, 32].

Les propriétés optiques des terres rares sont assez importantes aussi une utilité dans l'industrie du verre. Le verre riche en terres rares est utilisé dans de nombreux produits dont les plus importants sont les lentilles optiques et les appareils photo numériques. Les terres rares confèrent au verre des propriétés spécifiques : permet au verre de se teinter ou de changer de couleur, une modification de l'indice de réfraction, et en fin l'absorption des rayons ultra-violet [31, 32].



Figure [I.10] : Les lampes aux terres rares

- **Verres :**

En raison de diverses propriétés des terres rares, il est largement consommé dans le domaine de l'industrie verrière [33]. Où le cérium tétravalent est utilisé pour convertir le bleu Fe^{2+} en jaune Fe^{3+} , grâce à son pouvoir oxydant, ce qui conduit à la capacité de réduire la coloration causée par les impuretés dans les produits primaires de compositions de verre. De plus, grâce à la dureté naturelle et la réaction chimique qui se produit à l'interface de l'oxyde de silice et du cérium, l'oxyde de cérium est l'un des facteurs les plus importants qui conduisent au polissage du verre, et parmi les produits dans lesquels les poudres de ce dernier sont utilisées à cet effet : de polissage

Chapitre I: Etude bibliographique

de surface du verre , d'écrans de télévision, de verre de lunettes et ceux destinés à l'optiques haute résolution [34].



Figure [I.11] : Verre de terres rares en optique.

- **Céramiques :**

Les propriétés chimiques et structurales des terres rares sont également exploitées dans l'industrie des céramiques techniques : le meilleur exemple est celui de la zircone qui est stabilisée à la structure cristalline quadratique ou cubique, par ajout de quantités d'oxyde d'yttrium (1 à 10 % en mole). A cause de la conductivité ionique induite par la compensation de la différence de valence du cation stabilisant (Y^{3+}) et du zirconium (Zr^{4+}) par des lacunes d'oxygène et de sa variation avec la pression partielle d'oxygène pour les applications dans les sondes à oxygène. Finalement, lorsque la stabilisation de la phase cubique est totale (Y_2O_3 supérieures à 7 %), les propriétés de réfraction de la lumière sont proches de celles du diamant que la zircone cubique en est la meilleure imitation, très demandée en joaillerie [35].

- **Aimants :**

L'un des principaux usages des terres rares, qui liées à leurs propriétés magnétiques, consiste en la fabrication d'aimants utilisés dans les moteurs de l'industrie électronique et automobile, ainsi que dans le stockage de données (c'est par exemple les iPods). Environ 20% de la production mondiale et plus de 20000 tonnes de terres rares ont été utilisées en 2006. En 1970 les alliages samarium-cobalt ont été apparus et utilisés, et à la fin des années 1980, progressivement ont été remplacés par des alliages néodyme-fer-bore, mis au + point. Le rapport entre la puissance, la petite taille et la légèreté des aimants a été obtenu, qui est un résultat naturel de la miniaturisation des technologies. Dans le cas des voitures électriques, cette fonctionnalité est un must pour une puissance équivalente, un noyau d'électro-aimant en fer alourdirait considérablement le véhicule, réduisant d'autant l'autonomie des batteries [32].

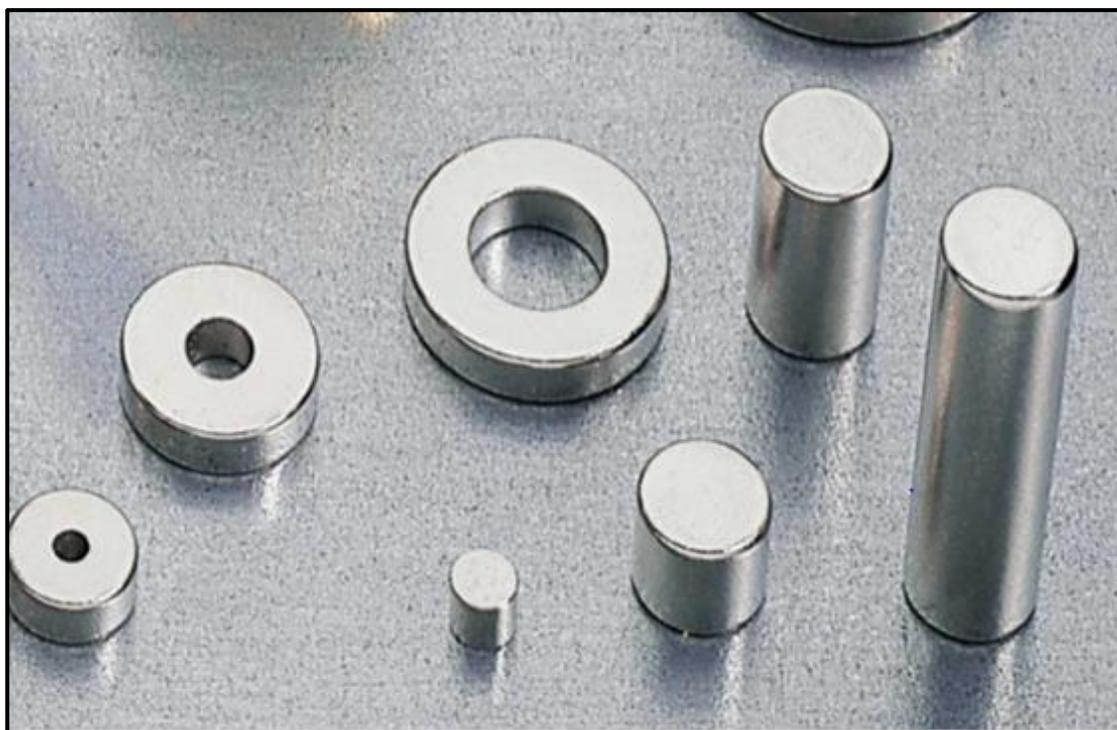


Figure [I.12] : Aimants de terres rares.

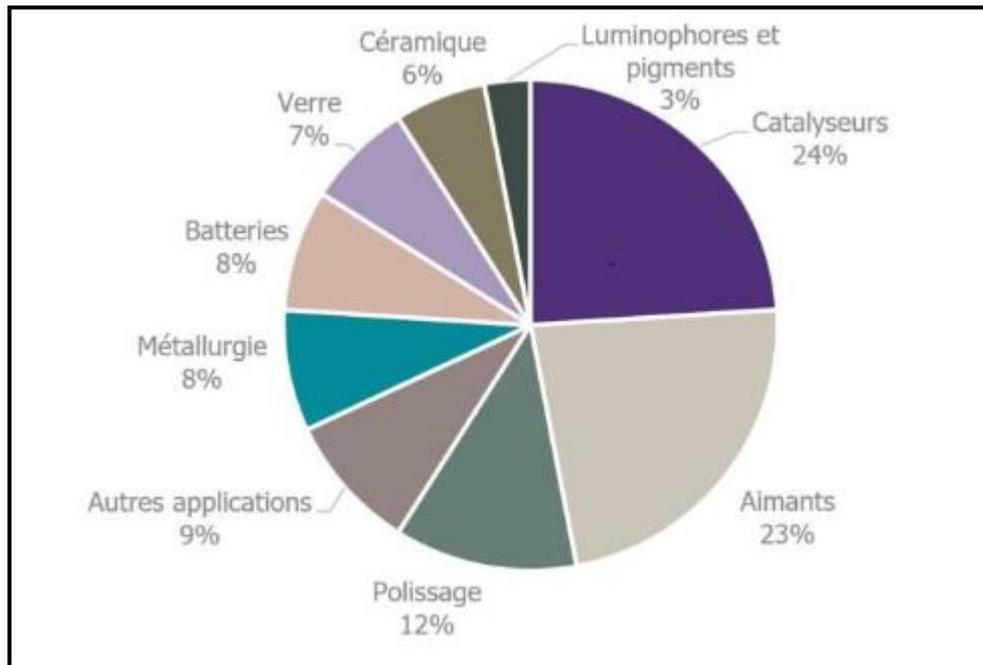


Figure [I.13] : Répartition de l'utilisation des terres rares en 2015 [36]

I.2.2.3. Le recyclage des terres rares

Le processus de recyclage des terres rares est limité. Il a été estimé en 2011 que 1% des terres rares étaient recyclées en raison que le recyclage de produits en fin de vie est rendu difficile par des quantités très faibles ou intimement mélangées à des impuretés dans les produits finaux. Malgré cela, la recherche et le développement dans ce domaine est en cours, où depuis 2011, progressent. Solvay/Rhodia recycle les terres rares des batteries NiMH en partenariat avec Umicore, et envisage une production par recyclage de 5 kt/an de terres rares à partir du recyclage des poudres luminophores des ampoules fluo compactes, des Batteries NiMH et des aimants permanents. Les sociétés japonaises Santoku, Hitachi, Shin-Etsu, Showa denko, Mitsubishi Materials développent le recyclage du néodyme et le dysprosium des aimants permanents [37].

L'ambition était d'attendre un taux de recyclage des aimants permanents de 8 à 16 % dans l'approvisionnement en terres rares pour ce même secteur des aimants permanents, et celui des poudres luminophores pour 19 à 30% [37].

I.2.3. Les composés intermétalliques à base des terres rares R-M

Les composés intermétalliques à base de terres rares sont d'une valeur scientifique considérable et technologique, et ont fait l'objet de nombreuses

recherches au cours de la dernière décennie en raison de leurs propriétés mécaniques et physiques intéressantes; tels qu'une haute résistance à la traction, bonne ductilité, haute résistance à la corrosion et stabilité thermique [38]. À température élevée [10,39] de nombreux composés intermétalliques (FeAl et NiAl) sont plus rigides, plus solides et ont une plus grande résistance à l'oxydation que les métaux ordinaires ; mais leur fragilité à température ambiante limite fortement leur utilité. Ces dernières années, une grande famille d'intermétalliques de terres rares (par exemple, YAg, CeAg, HoCu, NdAg) a été découverte comme étant ductile et tenace à température ambiante [40,41]. Ces intermétalliques sont formés en combinant des rapports atomiques égaux d'un élément des terres rares avec certains groupes principaux ou métaux de transition. Le binaire résultant les composés ont une structure de type CsCl (B2) [40].

Comme on le sait, environ 20 composés de cette nouvelle famille ont été testés [40] et les essais de traction de ces matériaux ont montré une ductilité remarquable. Le YAg présente le plus grand allongement en traction : il est étiré de près de 25 % avant fracture, contre 2 % ou moins pour de nombreux autres composés intermétalliques [42, 43]. La mécanique, la thermodynamique et propriétés de liaison de ces composés sont très importants pour la conception de nouveaux matériaux et d'autres investigations scientifiques et techniques.

I.2.4 Les propriétés des composés intermétalliques à base des terres rares

I.2.4.1. Les propriétés structurales

Il existe plusieurs structures cristallines pour les composés intermétalliques à base des terres rares :

➤ **La structure hexagonale:**

De type AB_5 : (A : terre rare et B : métal de transition) on peut dire aussi de type $CaCu_5$, on prend comme exemple le $LaNi_5$, cette structure a été déterminée par Nowotny, et en 1959 Wernick et Geller ont confirmé cette structure avec toutefois des paramètres de maille assez différents, avec une structure hexagonale et avec un groupe d'espace $P6/mmm$ [44]. Chaque maille contient deux atomes de terre rare partagés entre deux mailles soit donc $2 * 1/2 = 1$ atome de terre rare par

Chapitre I: Etude bibliographique

maille; 12 atomes de métal de transition contribuant à 6 mailles et 3 atomes de métal de transition dans le plan $z = 1/2$, soit donc 5 atomes par maille[45].

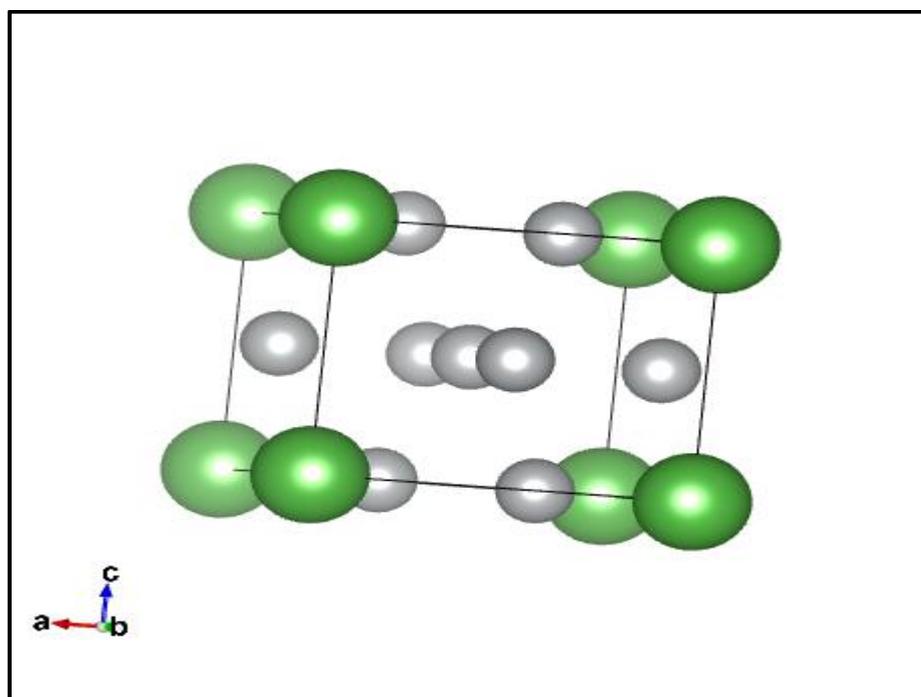


Figure [I.14] : Structure cristallographique des composés de type AB_5 .

De type AB_3 : ou bien RM_3 (A : terre rare et B : métal de transition), ce groupe des composés intermétalliques cristallise dans une structure rhomboédrique de type $PuNi_3$ avec un groupe d'espace $R-3m$ N° 166, et une structure hexagonale de type $CeNi_3$ avec un groupe d'espace $P63/mmc$ N° 194[45].

La structure peut être décrite comme une intercroissance entre les unités AB_5 ($CaCu_5$) et AB_2 ($MgZn_2$) selon le schéma réactionnel suivant :



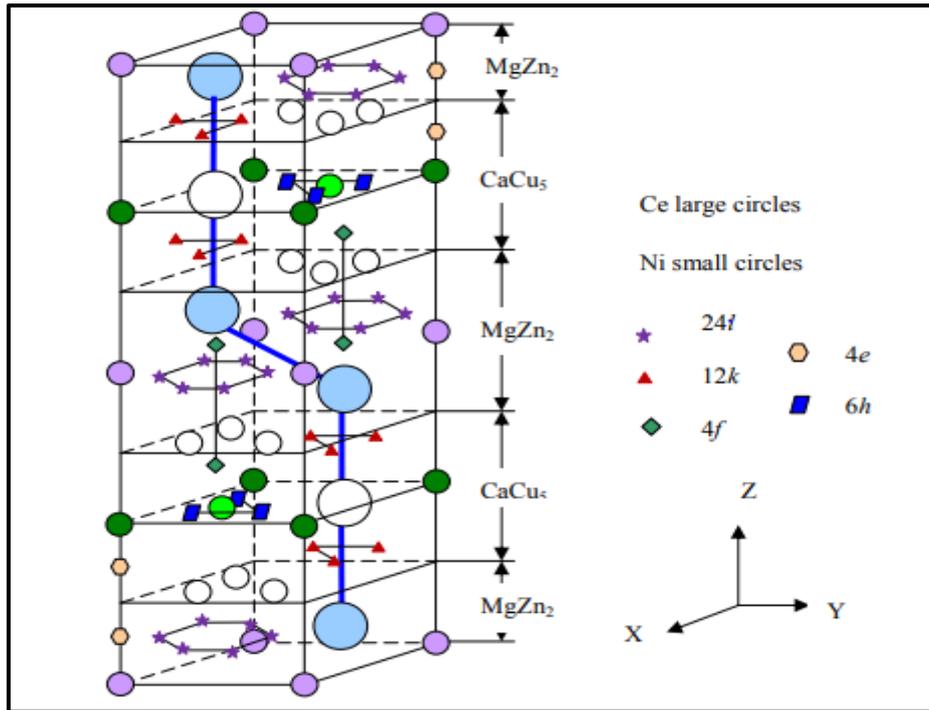
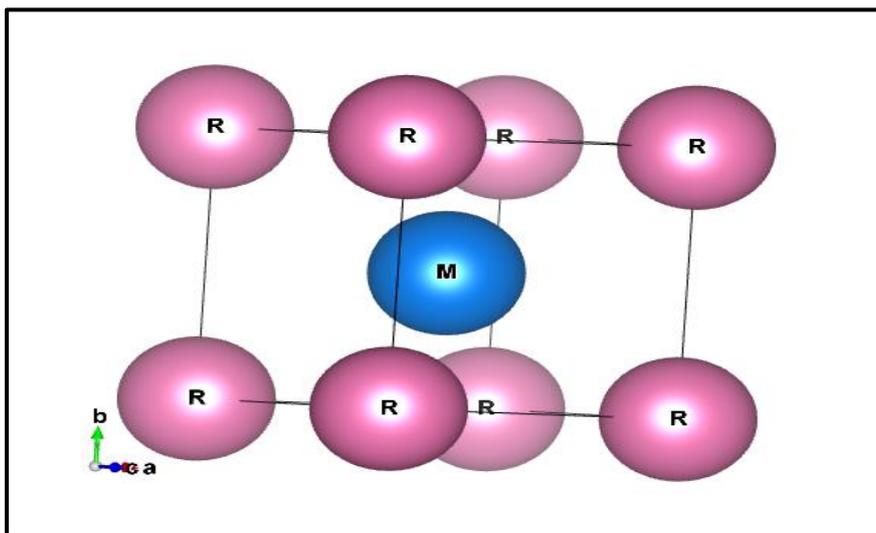


Figure [I.15] : Les sites hydrogène tétraédriques (24l, 12k, 4f, 4e) et octaédriques (6h) dans la matrice métallique de $CeNi_3$ [46].

➤ **La structure cubique:**

En générale, les composés intermétalliques à base des terres rares sont cristallin en une structure cubique de type B2 avec un groupe d'espace de $Pm\bar{3}m$ de N. 221 (la structure CsCl). Dans notre travail nous avons étudiés les intermétalliques à base des terres rares avec cette structure B2.



Figure[I.16] :Structure cristallographique B2 (CsCl) de composés intermétalliques R-M

I.2.4.2. Les propriétés mécaniques

En général, les propriétés élastiques d'un solide sont très importantes pour comprendre le comportement mécanique macroscopique du cristal tel que le module de compressibilité, le module de cisaillement et le module de Young. Le module de compressibilité (B) est une mesure de résistance au changement de volume par la pression appliquée, tandis que le module de cisaillement (G) est une mesure de la résistance aux déformations réversibles par cisaillement insisté [47]. Le module de Young fournit une mesure de la rigidité du solide (exprime la force des liaisons atomiques). De plus, selon le critère de Pugh [48], le comportement fragile et ductile matériau des matériaux peut être prédits. Cependant, Pugh a proposé que pour une valeur B/G élevée (faible), le matériau peut se comporter de manière ductile ou de manière fragile : la limite de la valeur B/G étant fixée à 1,75. Cette limite a également été établie pour séparer la zone de la rigidité du comportement ductile [49], il peut donc être considéré comme une mesure de rapport ductilité/fragilité des solides.

I.2.4.3. Les propriétés magnétiques

Les composés intermétalliques est une combinaison entre deux types d'atomes et cela résulte des propriétés magnétiques très intéressantes dues à la combinaison de deux types très différents de magnétisme. Qui est représenté dans la couche incomplète 4f des éléments R est interne (à l'extérieur se trouve les couches 5d et 6s) les moments magnétiques 4f sont bien localisés et les interactions magnétiques sont faibles à ce niveau. Par contre la couche électronique des éléments de transition 3d (T) est externe [48]. Ils ont des propriétés magnétiques où les électrons sont responsables de ces propriétés ce qu'il produit un fort caractère délocalisé, et en plus l'importance de composés de type demi-métal pour l'électronique de spin [50]. Le mécanisme d'échange entre les deux sous-réseaux (R et T) est indirect. Campbell (1972) a postulé une voie d'interaction $4f-5d-3d$, basée sur l'idée que l'interaction d'échange entre les spins 4f localisés et les spins 3d itinérants peut se passer seulement par l'interaction d'échange locale intra-atomique $4f-5d$ (pour R), suivi par une interaction interatomique $5d-3d$ (de nature indéfinie, mais similaire à l'interaction $d-d$ dans les alliages de métaux T) [51,52,53,54]. Les interactions R-R sont positives et donnent un couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques 3d. [48]

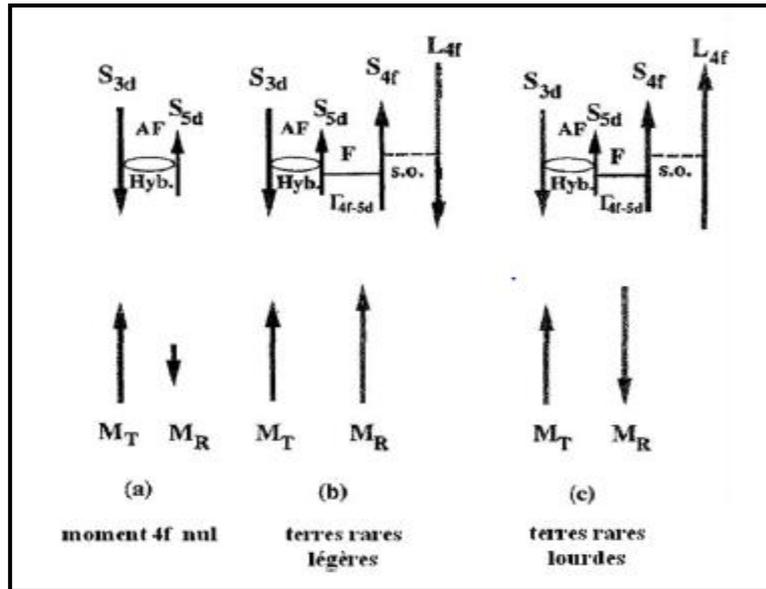


Figure [I.17] : Schéma du mécanisme d'interaction entre les moments magnétiques dans les composés intermétalliques R-T. (F-couplage ferromagnétique, AF- couplage antiferromagnétique, Hyb.- hybridation $3d-5d$, $\Gamma 4f-5d$ - l'échange local $4f-5d$, s.o.- l'interaction spin-orbite) [55,56].

I.2.5. Les applications des intermétalliques à base des terres rares en les revêtements durs

➤ Les revêtements durs

Depuis les temps anciens, l'humanité a produit des revêtements solides sur divers outils utilisés. Le premier exemple de composites micro- et nano-couches est « Damas », Swords et MS Rome, construit à la fin du premier millénaire et épées Vikings. Ces épées sont des épées à haute teneur en carbone, elles se composent de couches très étroitement séparées et sont martelées et superposées dans différentes directions et il était en acier. En conséquence, une résistance et une dureté élevées peuvent être obtenues à partir de ces épées.

On peut définir les revêtements comme un ensemble de matériaux inorganiques constitués de plusieurs couches de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs ou bien des matériaux isolants électriques d'épaisseurs différentes (du micromètre au nanomètre)[57].

Chapitre I: Etude bibliographique

Traditionnellement, le terme revêtements durs fait référence à de bonnes propriétés tribologiques et mécaniques correspond à des structures à haute rigidité. Avec le développement de l'optoélectronique et l'optique de la technologie moderne, d'autres domaines, la définition du revêtement dur est devenue encore plus évaluée dans une large mesure. Ainsi, dans un environnement donné, Un système satisfaisant qui fonctionne d'une manière ou d'une autre peut être qualifié de « dur » selon cet environnement.

En conséquence, les matériaux durs peuvent être classés comme suit[58].

- Tribologiquement résistant (résistant à l'usure et à faible frottement),
- Optiquement résistant (insensible au laser et à la lumière),
- Difficile aux radiations (haute énergie comme les rayons gamma, les neutrons et les particules bêta énergies de seuil élevées contre les particules),
- Électriquement rigide (large bande passante et vitesses d'électrons élevées).

Quand nous disons revêtement dur en génie des matériaux, nous entendons revêtement dur en termes mécaniques, où la plupart des revêtements durs sont constitués d'oxydes, de carbures, de nitrures, d'alliages céramiques et composés céramiques tels que le cermet et les stabilisants tels que le diamant et le diamant amorphe DLC (Diamond-Like-Carbon) et le nitrure de bore cubique matériel (instable)[58]. Les caractéristiques et la résistance environnementale du revêtement en acier dépendent de composition chimique, composition chimique relative (mesure), impuretés, microstructure, défauts et orientation cristalline préférentielle [58].

Les revêtements durs sont utilisés dans une large gamme d'applications tel que l'optique, la microélectronique, les nanotechnologies, la résistance à la corrosion et à l'usure, le domaine médicale et les systèmes magnétiques.

Dans l'industrie, selon les conditions d'applications, on peut le voir sur la figure suivant selon le but recherché. Les revêtements sont produits dans cinq structures différentes telles que différentes propriétés mécaniques [59].

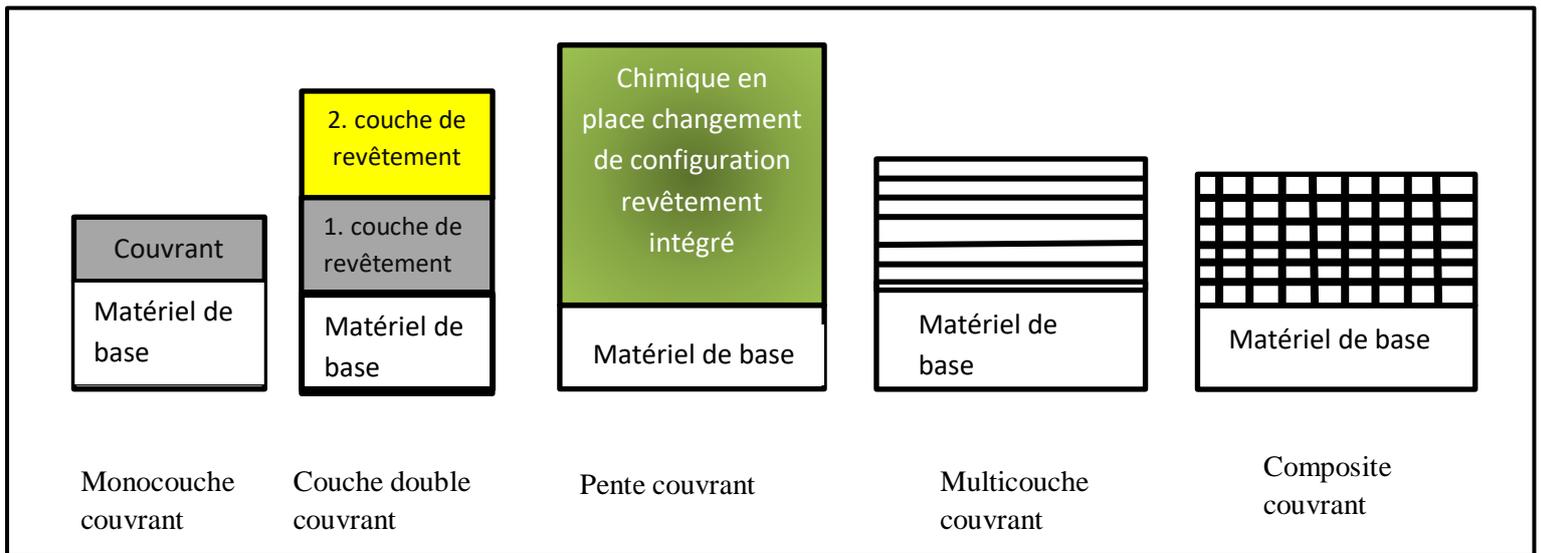


Figure [I.18] : Les différents types de structures de revêtements [59].

Ainsi, selon les conditions que nous avons évoquées précédemment en ce qui concerne les matériaux utilisés dans le revêtement dur, on peut dire que les intermétalliques à base des terres rares font partie des matériaux éligibles à une utilisation dans ce domaine en raison de leurs propriétés spécifiques.

Les références

- [1] A. S. Gay-Brun. Etude de l'effet du bore sur les alliages Fe Al ordonnés de structure B2, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne; Institut national ..., (1998).
- [2] N. I. Medvedeva. First-principles total-energy calculations for planar shear and cleavage decohesion processes in B2-ordered NiAl and FeAl, *Physical Review B*, **54** (1996) 13506.
- [3] G. Schoeck. The core structure of dissociated dislocations in NiAl, *Acta Materialia*, **49** (2001) 1179-1187.
- [4] A. M. Russell. Ductility in intermetallic compounds, *Advanced Engineering Materials*, **5** (2003) 629-639.
- [5] K. Gschneidner. A family of ductile intermetallic compounds, *Nature materials*, **2** (2003) 587-591.
- [6] A. M. Russell. Mechanical properties of single crystal YAg, *Acta materialia*, **52** (2004) 4033-4040.
- [7] A. Denquin. Etude des transformations de phase et approche du comportement mécanique des alliages biphasés à base de TiAl: une contribution au développement de nouveaux alliages intermétalliques, Thèse de doctorat, Lille 1, (1994).
- [8] J. L. Marshall. The mechanics of solder alloy interconnects, ed. DR Frear, H. Morgan, S. Burchett, and J. Lau, Van Nostrand Reinhold, (1994).
- [9] A. Russell. Structure-property relations in nonferrous metals, John Wiley & Sons, (2005).
- [10] N. S. Stoloff. Emerging applications of intermetallics, *Intermetallics*, **8** (2000) 1313-1320.
- [11] Y. Benkaddour. Propriétés physique des composés ternaire R_2Ni_2Pb , Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes – Sidi Bel Abbès, (2018).
- [12] Le dico de la technocomposé intermétallique, Usine nouvelle, (1995)
- [13] Y. Djoudi. Simulation numérique d'une chambre de combustion d'une turbine à gaz MS 5002B, Mémoire de Master, Université de Biskra, (2013).
- [14] L. Pall. Stockage de l'hydrogène par des mélanges mécano-chimiques à base de magnésium: Étude de composés intermétalliques ternaires à base de bore (structure et

Chapitre I: Etude bibliographique

essais d'hydrogénation), Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, (2012).

[15] M. A. P. Férey. *Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x (A= La, Mg; B= Ni ET x= 3 à 4) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateur Ni-MH*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2008).

[16] Le stockage par production d'hydrogène, solution aux intermittences saisonnières des énergies renouvelables, L'Usine nouvelle, (2019).

[17] L. Jordan. *Les alliages Nickel-Titane (NiTi)*, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (2009).

[18] Pi. Brånemark. *Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period*, Scand J Plast Reconstr Surg Suppl, **16** (1977) 1-132.

[19] M. Davarpanah. *Manuel d'implantologie clinique. 3e édition*-Editions CdP: Concepts, intégration des protocoles et esquisses de nouveaux paradigmes, Initiatives Sante, (2015).

[20] L. Ibessaten. *Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du tribromure de gadolinium*, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, Thèse de doctorat, (2016).

[21] M. Asou. *Etude des terres rares en tant que poison consommable pour le contrôle des cycles allongés pour les réactions électrogènes*, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud U. F. R. Scientifique d'Orsay, (1995).

[22] P. Maestro. *Lanthane et lanthanides : 2. État naturel*, Encyclopædia Universalis (2015) 53.

[23] Y. Dubosc. *Les terres rares à l'aube du XX^e siècle*, promo 58, (1878-1908)

[24] D. Hannachi. *Etude théorique de la structure électronique, des propriétés optiques et magnétiques des composés du type [ML_n] 2 (μ-n 2: N₂)* L: ligand donneur d'électrons; M: Lanthanide, Thèse de doctorat, Université Hadj Lakhder – Batna, (2011).

[25] P. Caravan. *Gadolinium (III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications*, Chemical reviews, **99** (1999) 2293-2352.

[26] D. N. WALLACE. *The use of rare earth elements in zeolite cracking catalysts*, ACS Publications, **101** (1981) 164.

Chapitre I: Etude bibliographique

- [27] J. G. Nunan. Physico-chemical properties of Ce-containing three-way-catalysts and the effect of Ce on catalyst activity, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **71** (1991) 221-238.
- [28] A. F. Diwell. The role of ceria in three-way catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **71** (1991) 139-152.
- [29] A. Leveque. Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J6.
- [30] I. S. HIRSCHHORN. The rare earth metals, new applications, *Chem. Tech. (USA)*, **5**, (1971) 314.
- [31] Rare Earth Elements, BGS British Geological Survey, (2011) 53.
- [32] M. COTE. Un producteur stratégique de terres rares, (2012) 20.
- [32] J. C. GADEA . Les terres rares dans l'industrie du verre, *L'Industrie Céramique*, (1990) 854.
- [34] M. Łączka. Rare earth elements as components of special glasses, *Journal of the Less Common Metals*, **166** (1990) 163-171.
- [35] R. V. HERRIGAN. Rare earth polishing compounds, *ACS Symposium Series (USA)*, **164** (1981) 101.
- [36] B. Zhou. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies, *Minerals*, **7** (2017) 203.
- [37] K. Bru. Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares, Rapport public. BRGM/RP-65330-FR, (2015) 194.
- [38] S. S. Chouhan. Ab-initio study of electronic and elastic properties of B2-type ductile YM (M= Cu, Zn and Ag) intermetallics, *Physica B: Condensed Matter*, **406** (2011) 339-344.
- [39] D. B. Miracle. Intermetallic compounds, Westbrook JA, Fleischer RL, **2** (1994) 53.
- [40] K. Gschneidner. A family of ductile intermetallic compounds, *Nature materials*, **2** (2003) 587-591.
- [41] K. A. Gschneidner Jr .*Acta Mater*, **57** (2009) 5876-5881.
- [42] K. A. Gschneidner. Oak Ridge National Laboratory, (2003-2005) 127-134.
- [43] A. M. Russell. Mechanical properties of single crystal YAg, *Acta materialia*, **52** (2004) 4033-4040.
- [44] J. H. Wernick. Transition element–rare earth compounds with Cu₅Ca structure, *Acta Crystallographica*, **12** (1959) 662-665.

Chapitre I: Etude bibliographique

- [45] S. Chebab. Elaboration et caractérisation de composés hydrurables types AB_3 (A: terre rares, B: métal 3d) pour le stockage et la conversion d'hydrogène, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2017).
- [46] V. A. Yartys. New aspects of coordinate chemistry of hydrides of intermetallic compounds: "isotropic" and "anisotropic" structures, *Koord. Khim*, **18** (1992) 401-408.
- [47] R. Hill. Proceeding of the Physical Society of London, **65** (1952) 349-354.
- [48] A. I. Laslo. Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes, Thèse de doctorat, Grenoble, (2013).
- [49] L. G. Hector Jr. Electronic and elastic properties of RCo_5 and RCo_5H_n (R= La, Ce, Pr), *Journal of alloys and compounds*, **379** (2004) 41-53.
- [50] R. Grasin. Electronic and magnetic properties of $NiMn_{1-x}HoxSb$ compounds, *physica status solidi (b)*, **249** (2012) 1779-1783.
- [51] B. Barbara. Magnetic properties of rare earth intermetallic compounds, *International Journal of Magnetism*, **4** (1973) 77-83.
- [52] E. Burzo. Magnetic properties of RCo_5 -based systems, *Journal of alloys and compounds*, **509** (2011) 8289-8294.
- [53] I. A. Campbell. Indirect exchange for rare earths in metals, *Journal of Physics F: Metal Physics*, **2** (1972) L47.
- [54] N. H. Duc. Intersublattice exchange coupling in the lanthanide-transition metal intermetallics, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **24** (1997) 339-398.
- [55] M. S. S. Brooks. 3d-5d band magnetism in rare earth-transition metal intermetallics: total and partial magnetic moments of the RFe_2 (R= Gd-Yb) Laves phase compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **3** (1991) 2357.
- [56] M. Richter. Electronic structure of ferromagnetic rare-earth-transition-metal compounds, *Physica B: Condensed Matter*, **172** (1991) 85-93.
- [57] S. Khetari. La conception des nouveaux Antiperovskites de type AXM_3 (X : N, C) en utilisant les techniques de Datamining, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2019).
- [58] R. F. Bunshah. *Handbook of hard coatings*, Noyes publications Park Ridge, NJ, **3** (2001) 77-107.
- [59] P. Panjan. Properties of PVD hard coatings, Ljubljana, (2005) 79-111.

A decorative rectangular frame with ornate, scroll-like corners and a double-line border. The text is centered within this frame.

Chapitre II: Techniques de calculs

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons exposé le processus de Datamining. En particulier, nous avons donné une explication détaillée de deux techniques du Datamining, à savoir l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et la régression par la méthode des moindres carrés partiels (PLS), appliquées pour l'étude les propriétés mécaniques des intermétalliques à base des terres rares.

II.2. Datamining

II.2.1. Définition

Forage de données, exploration de données et fouille de données sont les traductions possible de Datamining en français. Il existe plusieurs définitions de Datamining la plus simple définition c'est que le Datamining est un ensemble des techniques des outils et des méthodes statistiques mathématiques qui permettant de mettre à jour une connaissance à partir d'une grande base des données.



Figure [II.1]: Le Datamining

II.2.2. Historique

Les premiers termes pour désigner la fouille de données sont apparus dans les années 1960. Le mot « **DATAMINING** » est apparu dans les années 1990. Gregory Piatetsky-Shapiro a inventé le « **KNOWLEDGE Discovery in Data bases** », ce terme est devenu populaire en apprentissage communautaire. Quant au terme « **Datamining** ».

II.2.3. Principe du Datamining

- Le Datamining repose sur des algorithmes complexes et sophistiqués permettant de segmenter les données et d'évaluer les probabilités futures.
- Les logiciels Datamining font partie des outils analytiques utilisés pour l'analyse de données. Ils permettent aux utilisateurs d'analyser des données sous différents angles, de les catégoriser, et de résumer les relations identifiées. Techniquement, le Datamining est le procédé permettant de trouver des corrélations ou des patterns entre de nombreuses de bases de données relationnelle.

II.2.4. Les étapes du Datamining

Les étapes du Datamining peuvent être résumées comme suit:

- Inventaire, sélection et intégration des données : Formulation d'un problème à résoudre sous forme d'une base des données
- Exploration, transformation des données : Préparer les données en vue des traitements et utilisations futur.
- Analyse statistique : segmentation, régression, classement : c'est la partie analyse qui va permettre d'extraire de l'information. Et on verra plus loin la distinction entre les méthodes exploratoires, prédictives
- Validation, visualisation et interprétations des résultats :
 - Validation : on cherchera à valider les résultats à l'aide de données indépendantes, d'avis humain...
 - Visualisation : les résultats des analyses seront illustrés graphiquement afin de faciliter leur interprétation.
 - Interprétation : c'est ici que, grâce à l'expert métier, on tire de l'information et de la connaissance sur le phénomène étudié.

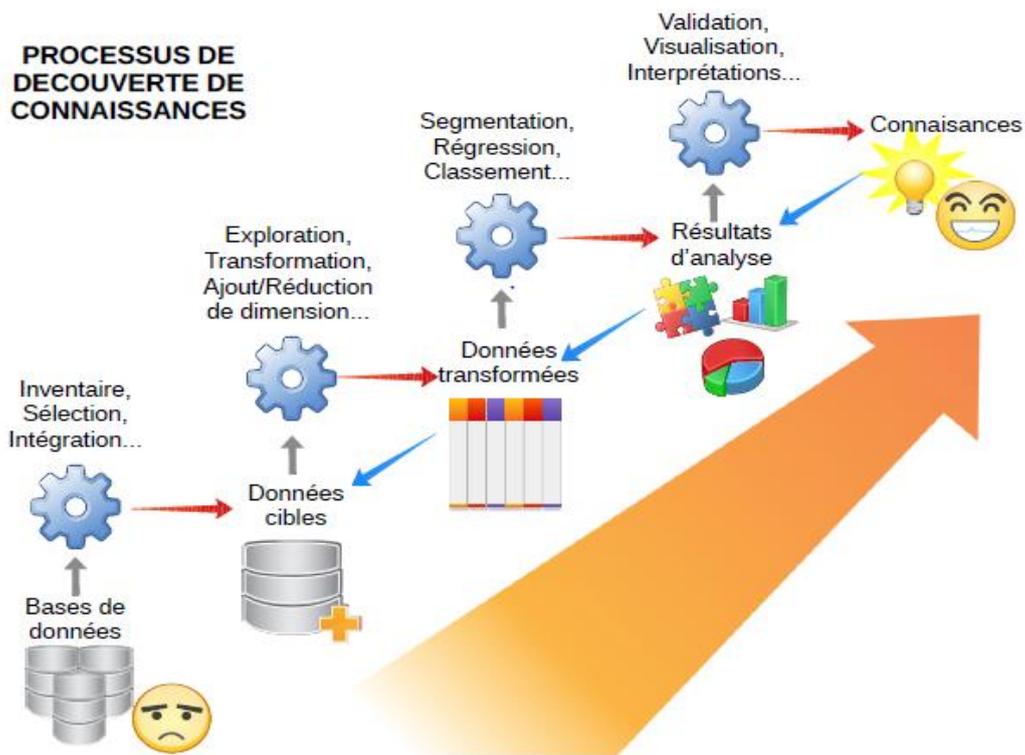


Figure [II.2] : Les étapes du Datamining

II.2.5. Les algorithmes du Datamining

Pour résoudre une problématique en utilisant le processus de Datamining il faut utiliser un grand nombre de méthodes et algorithmes différents, et on peut citer les trois algorithmes suivants :

- Les méthodes non- supervisées.
- Les méthodes supervisées.
- Les méthodes de réduction de données. [1]

II.2.5.1. Les méthodes non- supervisées

Ce type des méthodes permet de travailler sur un ensemble de données qui ne contient aucune des données ou des variables disponibles d'une importance particulière par rapport aux autres, c'est-à-dire un ensemble de données dans lequel aucune variable n'est considérée individuellement comme la cible, l'objectif de l'analyse. Elles sont utilisées par exemple pour séparer un ensemble d'individus en groupes homogènes (typologie), pour effectuer la compression d'information [1].

II.2.5.2. Les méthodes supervisées

On peut dire que la raison d'avoir ce type d'algorithme est d'expliquer et/ou de prévoir un ou plusieurs phénomènes observables et effectivement mesurés. Concrètement, elles vont s'intéresser à une ou plusieurs variables de la base de données définies comme étant les cibles de l'analyse [2].

II.2.5.2. Les méthodes de réduction de données

Elles permettent de transformer un ensemble de données volumineux à un ensemble de taille plus réduite, épuré ce que l'on considéra comme de l'information non pertinente ou non signifiante, comme du bruit. Elles sont ainsi très souvent, mais pas systématiquement, utilisées en amont des techniques supervisées ou non supervisées.

Elles sont notamment considérées comme très complémentaires des techniques non supervisées classiquement utilisées dans le domaine des statistiques [2].

II.2.6. Les techniques du Datamining

Le processus de Datamining dépend de techniques différentes qui sont choisis en fonction de la nature des données et du type d'étude à mener, et on peut citer deux grandes familles d'outils :

- Les méthodes descriptives.
- Les méthodes prédictives.

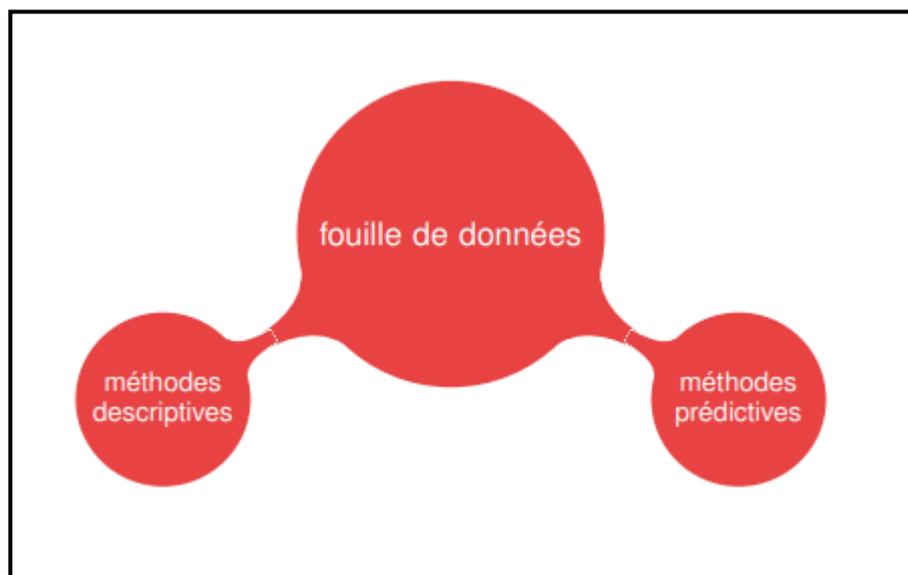


Figure [II.3]: Les méthodes du Datamining.

II.2.6.1. Les techniques descriptives

Les techniques descriptives(ou exploratoires) visent à mettre en évidence des informations présentes mais cachées par le volume des données. Les techniques disponibles pour ces techniques sont les suivantes :

- L'analyse en composantes principales ACP.
- Analyse factorielle des correspondances AFC.
- Analyse des correspondances multiples ACM ; etc. [3]

II.2.6.2. Les techniques prédictives

La raison d'être des méthodes prédictives est d'expliquer ou de prévoir un ou plusieurs phénomènes observables et effectivement mesurés. Concrètement, elles vont s'intéresser à une ou plusieurs variables définies comme étant les cibles de l'analyse, ou bien on peut dire que les techniques prédictives (explicatives) visent à extrapoler de nouvelles informations à partir des informations présentes, permettant ainsi de prédire de nouvelles conceptions : il y a une variable cible à prédire.

Voici les principales techniques disponibles :

- Arbres de décision.
- Réseaux de neurones.
- Régression linéaire simple PLS et multiple.
- Modèle linéaire général GLM, régression PLS.
- Analyse discriminante de Fisher,
- Régression logistique [4].

II.3. L'analyse en composantes principales ACP

II.3.1. Introduction

L'ACP prend sa source dans un article de Karl Pearson publié en 1901 [5]. Le père du Test du χ^2 y prolonge ses travaux dans le domaine de la régression et des corrélations entre plusieurs variables. Pearson utilise ces corrélations non plus pour expliquer une variable à partir des autres (comme en régression), mais pour décrire et résumer l'information contenue dans ces variables [6].

Encore connue sous le nom de transformée de Karhunen-Loève ou de transformée de Hotelling, l'ACP a été de nouveau développé et formalisée dans les années 1930 par Harold Hotelling [7]. La puissance mathématique de l'économiste et statisticien américain le conduira aussi à développer l'analyse canonique, et la généralisation des analyses factorielles dont fait partie l'ACP[6].

Ce n'est qu'à partir des années 60 que cette méthode a pris de l'ampleur et surtout lorsque la puissance de calcul des ordinateurs est devenue accessible dans les années 80.

Les champs d'application sont aujourd'hui multiples, allant de la biologie à la recherche économique et sociale, et plus récemment le traitement d'images. L'ACP est majoritairement utilisée pour:

- Décrire et visualiser des données ;
- Les décorréler ; la nouvelle base est constituée d'axes qui ne sont pas corrélés entre eux ;
- Les débruiter, en considérant que les axes que l'on décide d'oublier sont des axes bruités [8].

II.3.2. Définition de l'ACP

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) en français ou Principal Component Analysis (PCA) appartient au groupes des méthodes descriptives et est une méthode de la famille de l'analyse des données et plus généralement de la statistique multivariée, qui consiste à transformer des variables liées entre elles (dites « corrélées » en statistique) en nouvelles variables décorrélées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées « composantes principales », ou axes principaux. Elle permet au praticien de réduire le nombre de variables et de rendre l'information moins redondante. Chaque composante principale est une combinaison linéaire des variables initiales. La mesure de la quantité d'informations représente sa variance. Les variances associées à chaque composante principale sont classées par ordre décroissant. La composante principale la plus informative est donc la première, et la moins informative est la dernière [7].

Le but de l'ACP est d'identifier la structure de dépendance entre des observations multivariées, afin d'obtenir une description ou une représentation compacte de ces dernières. L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la

matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu des données de départ. Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelés composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles [7].

II.3.3. Principe de l'ACP

L'objectif de L'ACP est de revenir à un espace de dimension réduite en déformant le moins possible la réalité, il s'agit donc d'obtenir le résumé le plus pertinent possible des données initiales, afin de représenter les données sur des graphique pour atteindre une finalité importante : l'interprétation des résultats.

L'ACP est utilisé pour identifier:

- Les dimensions ou les facteurs fondamentaux qui expliquent la corrélation entre plusieurs variables.
- Un nouvel et plus petit ensemble variables non corrélées.
- Un ensemble plus petit des variables les déterminants.

L'idée de l'ACP est de déterminer un nouveau repère de R_p associé de manière naturelle à la structure du nuage considéré, de façon à pouvoir l'examiner plus commodément. Pour s'affranchir des effets d'échelle dus à l'hétérogénéité éventuelle des variables, ces dernières sont en général normalisées, c'est à dire que chaque colonne est divisée par son écart-type; toutes sont dès lors exprimées dans la même échelle standard [8].

D'autre part, l'origine est placée au centre de gravité du nuage. C'est le nuage ainsi transformé qui est en fait considéré; l'utilisateur n'a cependant pas à se préoccuper de ces transformations préalables, sauf demande contraire elles sont exécutées automatiquement par les logiciels d'ACP [1].

❖ Choix de l'origine :

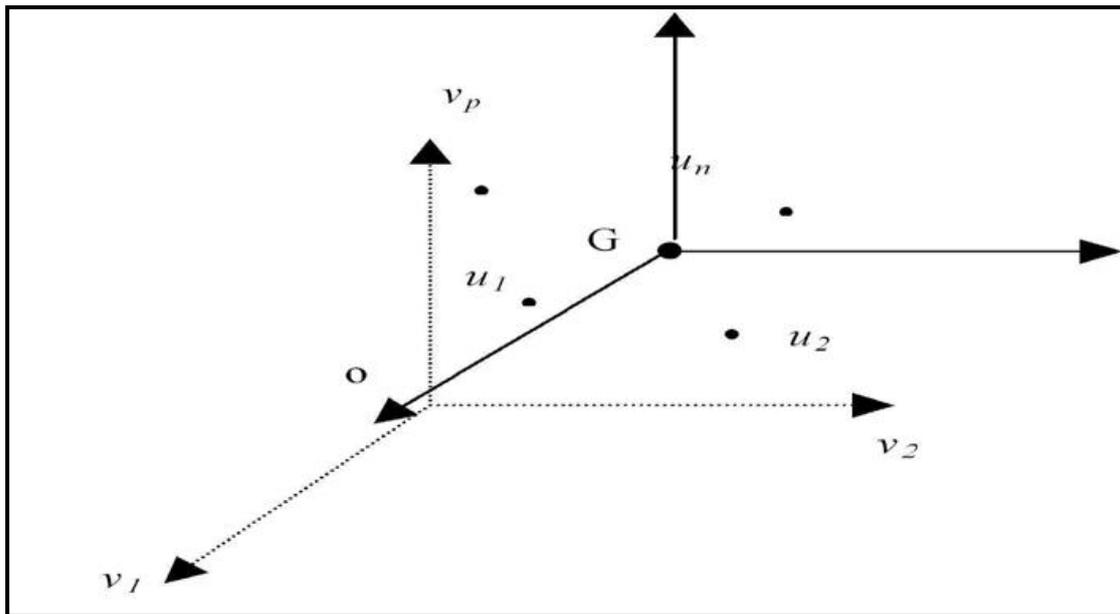


Figure [II.4] : Choix de l'origine

Le point o correspondant au vecteur de coordonnées toutes nulles n'est pas forcément une origine satisfaisante, car si les coordonnées des points du nuage des individus sont grandes, le nuage est éloigné de cette origine. Il apparaît plus judicieux de choisir une origine liée au nuage lui-même : le centre de gravité du nuage [9,10].

Pour l'ACP on choisit de donner le même poids à tous les individus. Le centre de gravité G du nuage des individus est alors le point dont les coordonnées sont les valeurs moyennes des variables [10].

On peut conclure le principe de l'ACP en deux étapes :

➤ **La première étape :**

Le centrage et la réduction de données et ceci en soustrayant leur moyenne et en divisant par leur écart type [1].

➤ **La deuxième étape :**

Le calcul de la matrice de covariance Σ ($m \times m$).

Considérons un vecteur de données aléatoire $x = [x_1, \dots, x_m]^T \in \mathfrak{R}^m$ à moyenne nulle et à matrice de covariance ou d'auto-corrélation :

$$\Sigma = \frac{1}{m-1} x \cdot x^T \in \mathfrak{R}^{m \times m} \quad (\text{II.1})$$

Où :

m : le nombre de lignes.

x^T : la matrice transposée de x

Le problème de l'ACP, considéré sous l'angle de la maximisation de la variance de projection des données, est celui de la détermination des vecteurs propres de la matrice de covariance [1].

II.3.4. Les étapes de l'ACP

Pour effectuer une Analyse en Composantes Principales, nous devons passer par les étapes suivantes:

- Normalisation des données pour être indépendants des paramètres P .
- Calcul d'une matrice de similarité C (bien souvent la corrélation).
- Recherche des éléments propres de C , qui donnent les axes principaux.
- Représentation des individus dans le nouvel espace (en ne considérant que les valeurs propres) [11].

L'A.C.P. permet d'explorer les liaisons entre variables et les ressemblances entre individus [2].

II.3.5. L'identification du modèle de l'ACP

Soit $x(k) = [x_1, \dots, x_m]^T$ un vecteur d'observations de m variables aléatoires. On notera \bar{x} le vecteur correspondant à la moyenne des observations de x et Σ la matrice de covariance de ces m observations. L'estimation des paramètres du modèle ACP se résume en une estimation des valeurs et vecteurs propres de la matrice de covariance Σ . Puisque la matrice de covariance Σ est carrée de dimension $m \times m$ et symétrique, on peut, selon l'algèbre linéaire, vérifier une relation de type :

$$\mathbf{P}^t \Sigma \mathbf{P} = \mathbf{L} \quad (\text{II.2})$$

Où \mathbf{L} est une matrice diagonale et \mathbf{P} est une matrice orthonormale [9].

Les éléments diagonaux de $\mathbf{L} = \{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}$ sont les valeurs propres de la matrice de covariance Σ alors que les vecteurs colonnes de $\mathbf{P} = [p_1, p_2, \dots, p_m]$ sont les vecteurs propres de Σ [1].

Les valeurs propres λ_i peuvent être obtenues par la solution de l'équation caractéristique :

$$\text{Det} (\Sigma - \lambda . \mathbf{I}) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Où $\text{Det} (.)$ est le déterminant d'une matrice carrée.

Pour les m valeurs propres. Connaissant les valeurs propres λ_i , On peut déduire les vecteurs propres de la matrice de covariance par la solution de :

$$(\Sigma - \lambda_i \mathbf{I}) \mathbf{P}_i = 0 \quad (\text{II.4})$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\Sigma \mathbf{P}_i = \mathbf{P}_i \lambda_i, i=1, K, m \quad (\text{II.5})$$

Les m vecteurs propres unitaires \mathbf{p}_i de la matrice de covariance Σ représentent les m directions orthogonales de l'espace des données suivant lesquelles les variances des projections t_i des données sont maximales [12].

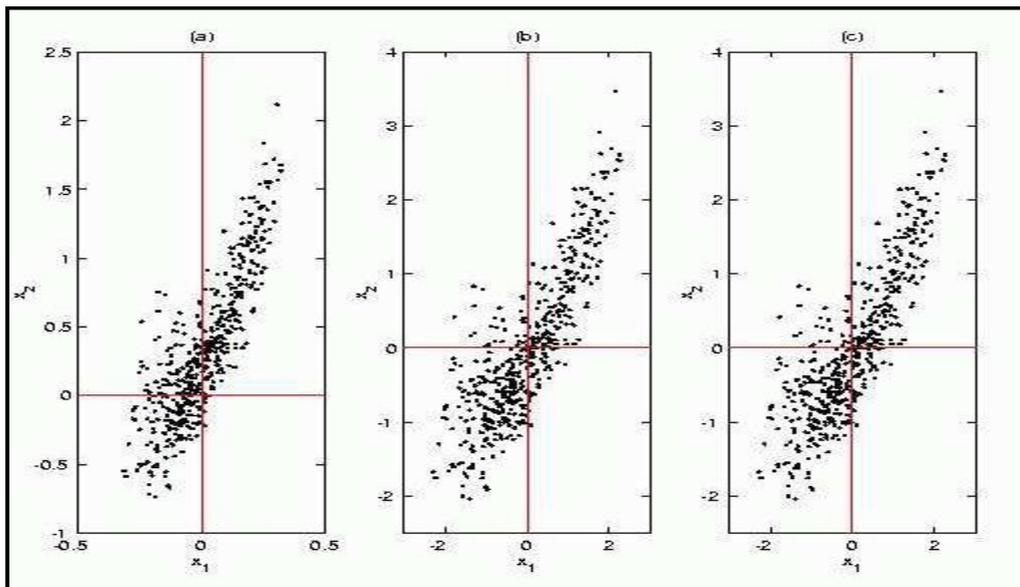


Figure [II.5] : Déroulement d'une analyse en composantes principales. (a) Distribution d'entrée. (b) Centrage et réduction de cette distribution. (c) Les deux axes principaux, correspondant aux vecteurs propres de la matrice de covariance de la distribution [13].

Les composantes principales t_i du vecteur de données x sont définies par :

$$t_i = \mathbf{p}_i^T \mathbf{x} = \mathbf{x}^T \mathbf{p}_i \quad (\text{II.6})$$

Chapitre II: Techniques de calculs

Celles-ci sont dénommées composantes principales et sont statistiquement non corrélées.

La transposition matricielle des relations de projection de type [II.6] fournit l'expression analytique de l'analyse en composantes principales du vecteur de données x :

$$t = P^T x \quad (\text{II.7})$$

Où : $-P^T$ représente la matrice de projection optimale des données au sens de l'analyse en composantes principales. [10,11]

Enfin, nous soulignons que l'on peut avoir une mesure de variabilité expliquée par chacune des composantes principales en utilisant les vecteurs transformés selon [14] :

$$\text{var}\{t_i\} = p_i^T \sum p_i = \lambda_i, i=1, K, m \quad (\text{II.8})$$

Les valeurs propres de la matrice de covariance Σ représentent les variances des projections t_i des données suivant les directions représentées par les vecteurs propres P_i .

L'estimation d'un vecteur de données x à partir de son vecteur de composantes principales associé t est triviale :

$$X = Pt = \sum_{i=1}^m t_i P_i \quad (\text{II.9})$$

La direction suivante laquelle de variance de projection de X est maximale correspond au vecteur propre P_i qui correspond à la valeur propre maximale λ .

II.4. La méthode des moindres carrés partiels (PLS)

II.4.1. Introduction

La régression PLS est une technique récente qui généralise et combine caractéristiques de l'analyse en composantes principales et de la régression multiple. Son but est de prédire ou d'analyser un ensemble de variables dépendantes à partir d'un ensemble de variables indépendantes ou prédicteurs [15]. Cette prédiction est réalisée en extrayant des prédicteurs un ensemble de facteurs orthogonaux appelés variables latentes qui ont la meilleure prédiction puissance [16].

La régression PLS est particulièrement utile lorsque nous devons prédire un ensemble de variables dépendantes d'un (très) grand ensemble de variables indépendantes (c'est-à-dire des prédicateurs. Elle trouve son origine dans la science sociale (spécifiquement l'économie, Herman World 1966) mais est devenu populaire en premier en chimiométrie (c'est-à-dire en chimie computationnelle). Mais la régression PLS devient aussi un outil de choix en science sociales en tant que technique multivariée pour les données non expérimentales et expérimentales (par exemple, la neuroimagerie, voir Mcintosh et Lobaugh, 2004; Worsley, 1997). Il a d'abord été présenté comme un algorithme apparenté à la méthode de la puissance (utilisée pour calcul de vecteurs propres) mais a été rapidement interprétée dans un cadre statistique. (Par exemple, Phatak, & de Jong, 1997 ; Tenenhaus, 1998 ; Ter Braak & de Jong, 1998)[17].

II.4.2. Principe du PLS

La régression PLS permet de relier un ensemble de variables dépendantes $Y=\{Y_1, \dots, Y_p\}$ à un ensemble de variables indépendantes $X=\{X_1, \dots, X_p\}$ lorsque le nombre de variable de variables indépendantes et /ou dépendantes est élevée. La régression PLS consiste à effectuer une analyse en nonces principales de l'ensemble de variables X sous la contrainte que les (pseudo-)composantes principales des X_j soient aussi « explicatives » que possible de l'ensemble de variables Y . Il est alors possible de prédire les Y_k à partir des X_j en séparant mieux le signal (ce qui est synthétique, structuré, commun aux données) du bruit (ce qui est plus spécifique à l'échantillon de données étudiées). Après avoir détaillé la théorie, nous illustrons l'utilisation de la méthode de régression PLS à l'aide de deux exemples tirés de la littérature et traités à l'aide du logiciel SIMCA. Dans une deuxième partie nous présentons deux applications industrielles l'une réalisée au Centre de Recherches d'Aubervilliers et l'autre au Centre d'Industrialisation de Décines de Rhone-Poulenc, et montrons comment utiliser la régression PLS usuelle lorsque les données sont qualitatives. Sur trouvera une application détaillée de la régression PLS en chimie de formulation dans Gauchi (1995).

Le but principal de la régression PLS est de construire un modèle linéaire [18].

$$\mathbf{Y}=\mathbf{XB}+\mathbf{E} \qquad \qquad \qquad \mathbf{(II.10)}$$

Chapitre II: Techniques de calculs

Où : -B : coefficients de régression,
 -E: terme de bruit pour le modèle.

Les variables dans X et Y sont centrées en soustrayant leur moyenne, et réduites en divisant par leur écart type.

Supposons que nous ayons un ensemble de données pour des variables réponses Y et un grand nombre de variables prédictives X, dont certaines sont très fortement corrélées. Une régression utilisant l'extraction des facteurs pour ce type de données calcule la matrice de facteurs score :

$$\mathbf{T}=\mathbf{X W} \quad (\text{II.11})$$

Où : -T : combinaison linéaire des variables prédictives.
 -W : matrice de poids.

Poids sont calculés de telle façon qu'ils maximisent la covariance entre la réponse et les facteurs de score correspondants.

La première étape consiste à créer deux matrices E et F avec :

$$\mathbf{E}=\mathbf{X} \quad \text{Et} \quad \mathbf{F}=\mathbf{Y} \quad (\text{II.12})$$

Ces matrices sont centrées et normalisées (transformée en scores).cette étape fournit les composantes des facteurs scores :

$$\mathbf{t}_K=\mathbf{E}_{K-1}\mathbf{W}_K \quad \text{et} \quad \mathbf{U}_K=\mathbf{F}_{K-1}\mathbf{q}_K \quad (\text{II.13})$$

Où : - t, u : combinaisons linéaires colonnes des matrices centrées E et F, associées respectivement aux vecteurs des poids W et q.

 -t : facteur de scores des variables prédictives X.

 -u : facteur du score des variables réponses Y.

 -w, q : vecteur de poids de X et Y respectivement.

II.4.3. Interprétation de modèle du PLS

Forme de nouvelles variables (t_k), qui sont des combinaisons linéaires des X et qui sont utilisée comme prédicateurs de Y.

Chapitre II: Techniques de calculs

Tous les paramètres, t , u , w , et q sont déterminés par un algorithme PLS. Les scores t et u contiennent des informations sur les objets et les corrélations/ non corrélations entre ces différents objets [19].

Les poids w et q donnent des informations sur la manière dont laquelle les différents variables se combinent pour former des relations quantitatives entre X et Y .

Les scores t et u donnent des informations sur les objets et les corrélations/non corrélations entre ces différents objets.

La régression PLS produit une matrice de poids w reflétant les structures de covariance entre les prédicteurs et les réponses.

Les références

- [1] S. Khetari. La conception des nouveaux Antiperovskites de type AXM_3 ($X : N, C$) en utilisant les techniques de Datamining, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2019).
- [2] Z. N. Sebaa. Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des phases de laves de type YMn_2 , YFe_2 et YCo_2 : Analyse Datamining, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2017).
- [3] J. Friedman. The elements of statistical learning: Data Mining, Inference and Prediction, Springer series in statistics New York, **1** (2001).
- [4] T. Stéphane. Data Mining, (<http://data.mining.free.fr/>), (2009).
- [5] K. Pearson. LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space, The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science, **2** (1901) 559-572.
- [6] I. T. Jolliffe. Principal component Analysis, 2nd Edition, Springer: New York, (2002).
- [7] H. Hotelling. Analysis of a complex of statistical variables into principal components, Journal of educational psychology, **24** (1933) 417.
- [8] A. Mammad. Etude par datamining des propriétés structurales et élastiques des intermétalliques de type AB_2 , Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2012).
- [9] C. Duby. Analyse en composantes principales, Institut National Agronomique, Paris-Grignon, **80** (2006) 53.
- [10] S. Lindsey. A tutorial on Principal Component Analysis, (2002).
- [11] B. Vincent. Etude de données d'expression par Analyse en Composantes Principales Fonctionnelles, LIMOS, FRE CNRS 2239, Campus des CÈzeaux, 63117 AUBIERE, (2002) 347.
- [12] F. Saidi. Génome des matériaux II : Conception de revêtements ultra durs sous forme de Super-réseaux en utilisant l'approche du Datamining, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2008).
- [13] M. F. Harkat. Détection et Localisation de Défauts par Analyse en Composantes Principales, Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2003).

Chapitre II: Techniques de calculs

- [14] S. Wold. Principal component analysis, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, **2** (1987) 37-52.
- [15] S. De Jong. SIMPLS: an alternative approach to partial least squares regression, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, **18** (1993) 251-263.
- [16] A. Höskuldsson. PLS regression methods, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, **2** (1988) 211-228.
- [17] A. Höskuldsson. Variable and subset selection in PLS regression, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, **55** (2001) 23-38.
- [18] M. Tenenhaus. *La régression PLS: théorie et pratique*, Editions technip, (1998).
- [19] S. Wold. The collinearity problem in linear regression. The partial least squares (PLS) approach to generalized inverses, *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, **5** (1984) 735-743.

A decorative rectangular frame with ornate, scroll-like corners and a double-line border. The text is centered within this frame.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons, les résultats obtenue en utilisant l'Analyse en composantes principales (ACP) et la régression (PLS), appliquées sur les intermétalliques à base de terres rares afin de concevoir de nouveaux revêtements ultra durs et rigides.

Les intermétalliques à base des terres rares présentent des propriétés physiques, chimiques et mécaniques excellentes, d'où l'intérêt de les étudier.

Les calculs ont été faits avec ces deux techniques PCA et PLS et ceci en utilisant le logiciel XLSTAT. Afin d'identifier les tendances des propriétés de matériaux, nous avons construit une base des données pour différents composés intermétalliques à base des terres rares comprenant le paramètre du réseau (a), les constantes élastiques, le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B), le module de Young E , Le facteur d'anisotropie A et le coefficient de Poisson σ [1-2].

III.2. Etude des propriétés mécaniques

III.2.1. Les techniques de calculs

III.2.1.1. L'Analyse en Composantes Principales (ACP)

Les intermétalliques à base des terres rares ont des propriétés mécaniques assez importantes considérées comme la caractéristique la plus importante qui les distingue et les rend plus largement utilisés dans de nombreux domaines industriels.

Toutes ces propriétés sont résumées dans la base des données suivante (Tableau III.1) :

Chapitre III: Résultats et Discussions

Tableau [III.1] : Base de données des intermétalliques à base des terres rares

	a₀	C₁₁	C₁₂	C₄₄	C_{12-C₄₄}	B	G	B/G	E	A	σ
YAg [3]	3,64	97,15	49,7	32,049	17,65	65,52	28,41	2,3	74,47	1,35	0,31
YMg [3]	3,794	43,49	40,07	15,57	24,498	41,343	10,1	4,09	28,033	8,184	0,387
YCu [4]	3,478	116,94	46,43	32,05	14,382	70,149	33,33	2,104	133,33	0,909	0,284
YRh [4]	3,47	133,48	96,01	20,14	75,876	108,507	19,57	5,54	55,401	1,075	0,418
YIn [5]	3,76	66,77	52,8	23,56	29,24	57,46	16,93	3,39	46,24	3,37	0,36
ErAg [5]	3,48	67,07	39,69	38,45	1,24	71,44	25,41	2,81	68,15	2,83	0,34
ErCu [5]	3,44	104,55	35,4	26,75	8,65	52,68	29,64	1,783	74,9	0,77	0,26
ErAu [5]	3,58	93,54	58,67	24,38	34,29	77,46	21,31	3,63	58,57	1,39	0,37
LaAg [3]	3,82	62,73	47,88	22,55	25,32	52,83	14,46	3,65	39,77	3,03	0,374
LaMg [3]	3,95	45,07	29,17	35,53	-6,35	34,44	19,68	1,75	49,61	4,47	0,25
LaCd [5]	3,93	51,017	38,52	18,32	20,2	42,68	11,91	3,58	32,69	2,93	0,37
LaZn [3]	3,75	67,62	36,26	15,25	21,01	46,71	15,42	3,02	41,67	0,97	0,35
DyCu [5]	3,45	74,91	40,45	36,24	4,21	55,37	26,89	2,06	69,43	2,1	0,29
HoCu [5]	3,45	66,56	46,86	39,24	7,61	53,43	22,69	2,35	59,63	3,98	0,31
CeAg [5]	3,69	68,98	50,53	25,26	25,27	56,86	16,87	3,36	46,06	2,73	0,36
NdAg [5]	3,66	64,02	53,06	25,89	27,17	59,7	14,06	4,24	39,11	4,72	0,39
TbCu [6]	3,45	122,81	51,34	32,37	18,97	75,16	33,67	2,23	87,9	0,905	0,3
TbZn [6]	3,55	82,39	30,75	26,37	4,38	47,96	26,21	1,82	66,35	1,021	0,28
GdCu [7]	3,47	108,29	35,17	30,85	4,32	59,54	33,1	1,8	83,6	0,844	0,265
GdZn [7]	3,56	113,23	37,32	38,83	-1,51	54,11	29,56	1,83	75,03	1,023	0,269

Le premier tableau intéressant obtenu par l'ACP (Tableau III.2), et qui exprime le premier résultat intéressant dans l'analyse en composantes principales correspond à la matrice de corrélations des intermétalliques à base des terres rares :

Chapitre III: Résultats et Discussions

Tableau [III.2] : Matrice des corrélations des intermétalliques à base des terres rares

Variables	a_0	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}- C_{44}$	B	G	B/G	E	A	σ
a_0	1	-0,723	-0,227	-0,488	0,025	-0,579	-0,756	0,271	-0,679	0,529	0,314
C_{11}	-0,723	1	0,442	0,223	0,261	0,724	0,739	-0,131	0,716	-0,760	-0,248
C_{12}	-0,227	0,442	1	-0,248	0,911	0,855	-0,145	0,744	-0,053	-0,113	0,642
C_{44}	-0,488	0,223	-0,248	1	-0,626	0,040	0,680	-0,662	0,564	-0,203	-0,671
$C_{12}- C_{44}$	0,025	0,261	0,911	-0,626	1	0,671	-0,406	0,881	-0,283	-0,004	0,803
B	-0,579	0,724	0,855	0,040	0,671	1	0,299	0,431	0,351	-0,436	0,342
G	-0,756	0,739	-0,145	0,680	-0,406	0,299	1	-0,712	0,906	-0,681	-0,756
B/G	0,271	-0,131	0,744	-0,662	0,881	0,431	-0,712	1	-0,576	0,358	0,965
E	-0,679	0,716	-0,053	0,564	-0,283	0,351	0,906	-0,576	1	-0,611	-0,620
A	0,529	-0,760	-0,113	-0,203	-0,004	-0,436	-0,681	0,358	-0,611	1	0,384
σ	0,314	-0,248	0,642	-0,671	0,803	0,342	-0,756	0,965	-0,620	0,384	1

On remarque que sur la base des deux tableaux le B/G et C12-C44, sont fortement corrélés (0,881) pour les intermétalliques à base des terres rares. Cependant, la corrélation inverse entre B/G et G (-0,712).

L'analyse en composantes principales nous permet aussi de déduire les axes principaux PCs. Dans notre cas la première composante principale (PC1) est le vecteur propre qui correspond à la plus grande valeur propre, et PC2 est le vecteur propre correspondant à la deuxième plus grande valeur propre.

Dans notre travail, nous cherchons à identifier les propriétés élastiques et mécaniques des intermétalliques à base des terres rares en utilisant des techniques d'exploration de données (ACP et PLS).

Chapitre III: Résultats et Discussions

Pour cela ils existent plusieurs critères de mesure de dureté et ductilité. Le rapport B / G est toujours considéré comme critère de mesure de ductilité. La ductilité est caractérisée par un rapport B / G élevé ($> 1,75$), tandis qu'un petit B / G indique que le matériau est fragile.

La pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) qui est basé sur le degré du caractère angulaire de la liaison chimique, est aussi considérée comme un autre critère physique utilisé pour estimer de la tendance de ductilité de certains matériaux cubique.

En règle générale, les matériaux ductiles possèdent des valeurs positives de la pression de Cauchy, ce qui correspond à une liaison métallique plus isotrope. Tandis que, les matériaux fragiles présentent des valeurs négatives de la pression de Cauchy, qui résultent du caractère plus angulaire de la liaison.

Le module de Young (E) est utilisé comme critère de mesure de rigidité, et le module de compressibilité (B) estime la dureté des matériaux.

La première analyse effectuée par l'ACP consiste à examiner les corrélations entre les 20 composés intermétalliques à base des terres rares (tableau III.1). L'analyse des résultats de l'ACP est donnée par les graphes des observations "scores" et des variables "loadings". Les "scores" nous donnent des informations sur les matériaux et la façon dont ils se comportent et les "loadings" donnent des informations sur les relations qui existent entre les propriétés.

Le premier graphe intéressant de cette analyse est celui des "Score plot" est montré sur la figure [III.1] :

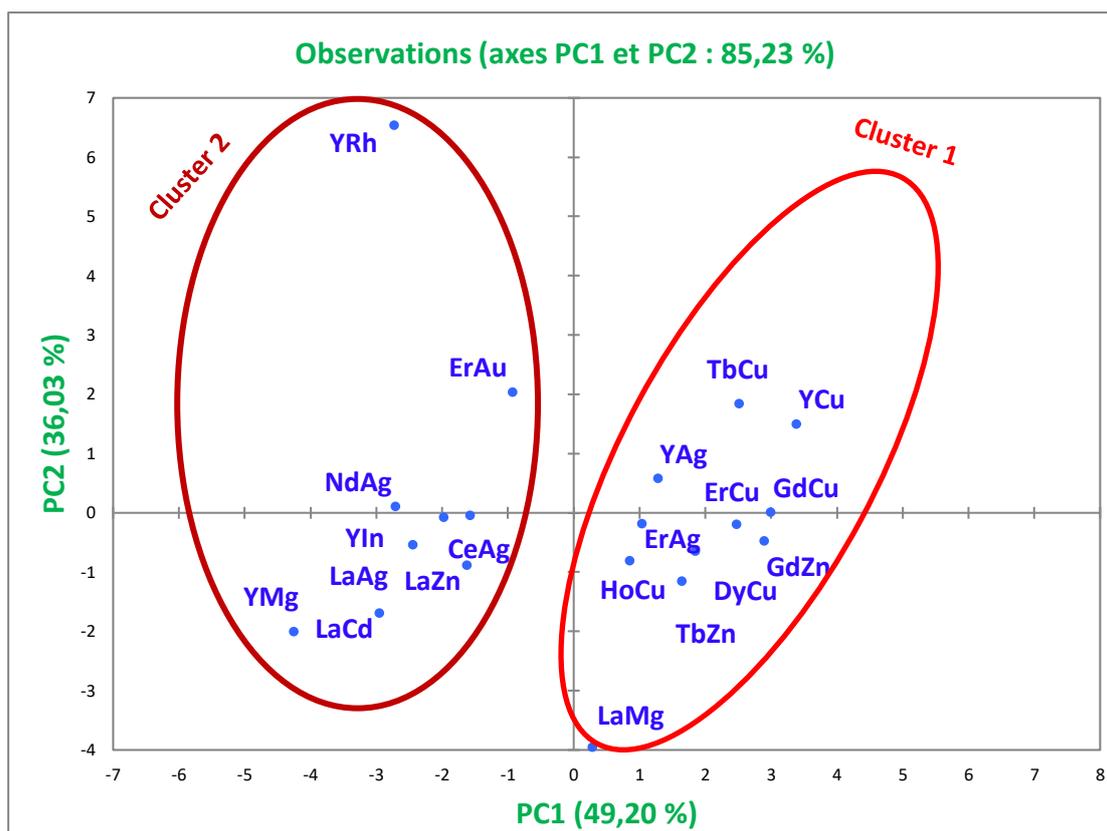


Figure [III.1] : Graphe des observations « Score Plot » des intermétalliques à base de terres rares.

D'après le figure(III.1) on remarque que l'axe PC1 capture 49,20% du désaccord dans l'ensemble de données, et l'axe PC2 capture 36,03% du désaccord respectivement pour les intermétalliques à base de terres rares. Aucune autre composante principale PCs n'est incluse dans ces discussions parce qu'elles ne fournissent pas des informations significatives.

Dans un premier aperçu et en faisant un zoom de la figure [III.1], il s'avère que deux clusters ou groupe émergent. Le premier cluster avec un PC1 positif et qui correspond à des intermétalliques à base des terres rares qui ont un grand module de cisaillement G, un grand module de compressibilité B et notamment un grand module de Young E, ce qui indique que ces matériaux possèdent une grande dureté et rigidité. Tandis que le deuxième cluster avec un PC1 négatif inclut ceux avec grand rapport B/G et une $C_{12}-C_{44}$, ce qui nous indique la ductilité de ces matériaux.

➤ La figure [III.2] montre le graphe des Loadings « variables » correspondant aux matériaux représentés sur la figure [III.1]. Les axes des deux graphes de Loadings

Chapitre III: Résultats et Discussions

et scores sont identiques ainsi l'information dans les deux graphiques peut être comparée directement.

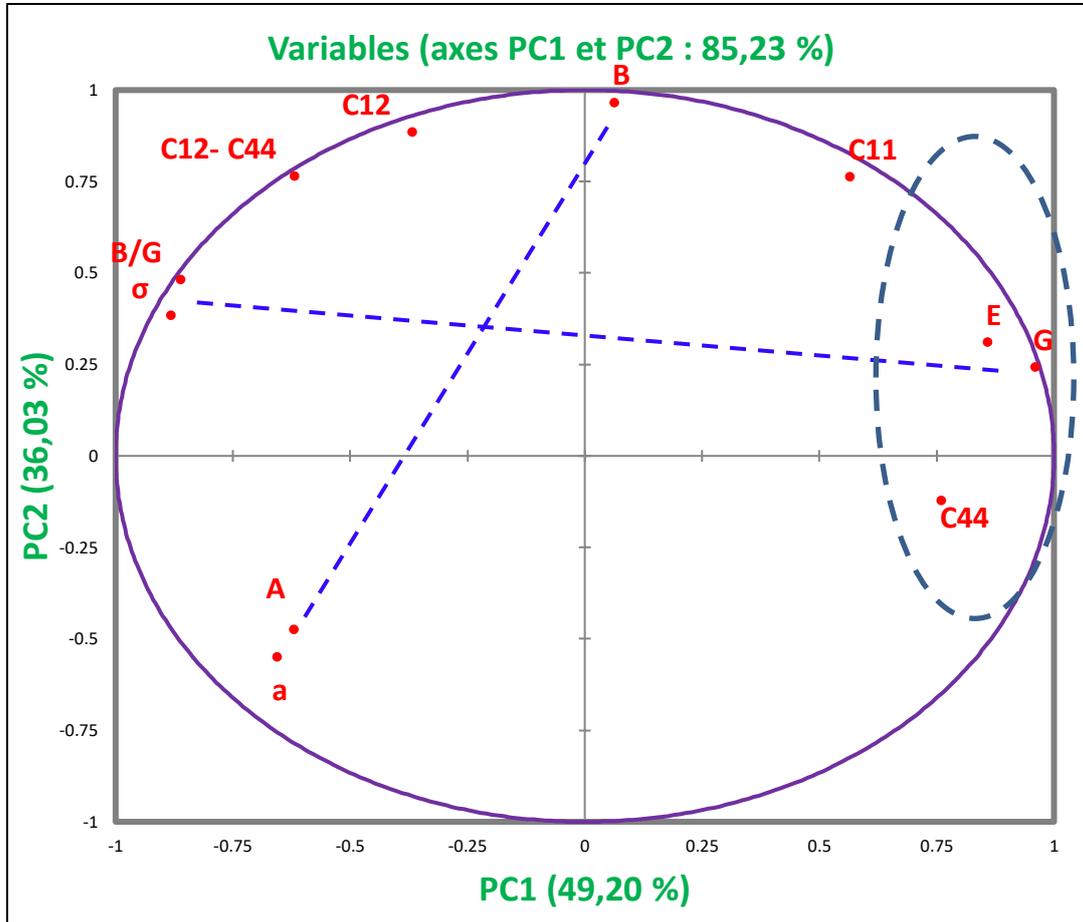


Figure [III.2] : Graphes de Loading pour les intermétalliques à base des terres rares.

Il existe plusieurs corrélations entre les propriétés qui ne sont pas aussi évidentes. Cependant une corrélation qui est très bien apparente est celle entre B, G et B/G. B, G et B/G sont inversement corrélés pour les intermétalliques à base des terres rares, ce qui indique que si la dureté augmente la ductilité diminue. Ceci valide les observations expérimentales. Tandis que G et C₄₄ sont fortement corrélés, la même corrélation est observée entre la pression de Cauchy C₁₂-C₄₄ et le B/G. Il semble également d'après la figure de Loading, que le module de compressibilité B est inversement corrélé au paramètre de maille **a** avec ce qui valide bien le fait que les matériaux avec un petit paramètre du réseau sont incompressibles.

Chapitre III: Résultats et Discussions

Pour vérifier le fait qu'une variable est fortement liée ou corrélée à une composante principale PCs, il suffit de consulter le tableau suivant des cosinus carrés.

Tableau [III.3]: Cosinus carrée des variables

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
a₀	0.430	0.302	0.064	0.132	0.067	0.001	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
C₁₁	0.319	0.584	0.035	0.000	0.009	0.028	0.018	0.008	0.000	0.000	0.000
C₁₂	0.136	0.783	0.031	0.025	0.003	0.010	0.011	0.000	0.001	0.000	0.000
C₄₄	0.577	0.015	0.317	0.082	0.005	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
C₁₂- C₄₄	0.384	0.585	0.010	0.000	0.005	0.008	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000
B	0.004	0.934	0.027	0.006	0.000	0.008	0.004	0.015	0.002	0.000	0.000
G	0.920	0.059	0.000	0.001	0.003	0.001	0.004	0.007	0.003	0.001	0.000
B/G	0.742	0.232	0.009	0.001	0.000	0.002	0.004	0.002	0.006	0.001	0.000
E	0.737	0.097	0.000	0.008	0.107	0.043	0.005	0.002	0.000	0.000	0.000
A	0.385	0.225	0.266	0.042	0.065	0.013	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000
σ	0.779	0.148	0.008	0.003	0.006	0.042	0.005	0.002	0.007	0.000	0.000

Plus le cosinus est élevé (en valeur absolue), plus la variable est liée à l'axe. Plus le cosinus est proche de zéro, moins la variable est liée à l'axe. Dans notre exemple, l'axe PC1 est clairement lié à a, C₄₄, G, B/G, E, A, σ avec des cosinus 0,430, 0,577, 0,920, 0,742, 0,737, 0,385, 0,779 respectivement, tandis que l'axe PC2 est lié à la variable C₁₁, C₁₂, C₁₂-C₄₄ et B avec des cosinus 0,584, 0,783, 0,585, 0,934 respectivement.

Pour Confirmer les résultats précédents, il suffit de regarder le graphe suivant des "Biplot" qui superpose les matériaux et les propriétés:

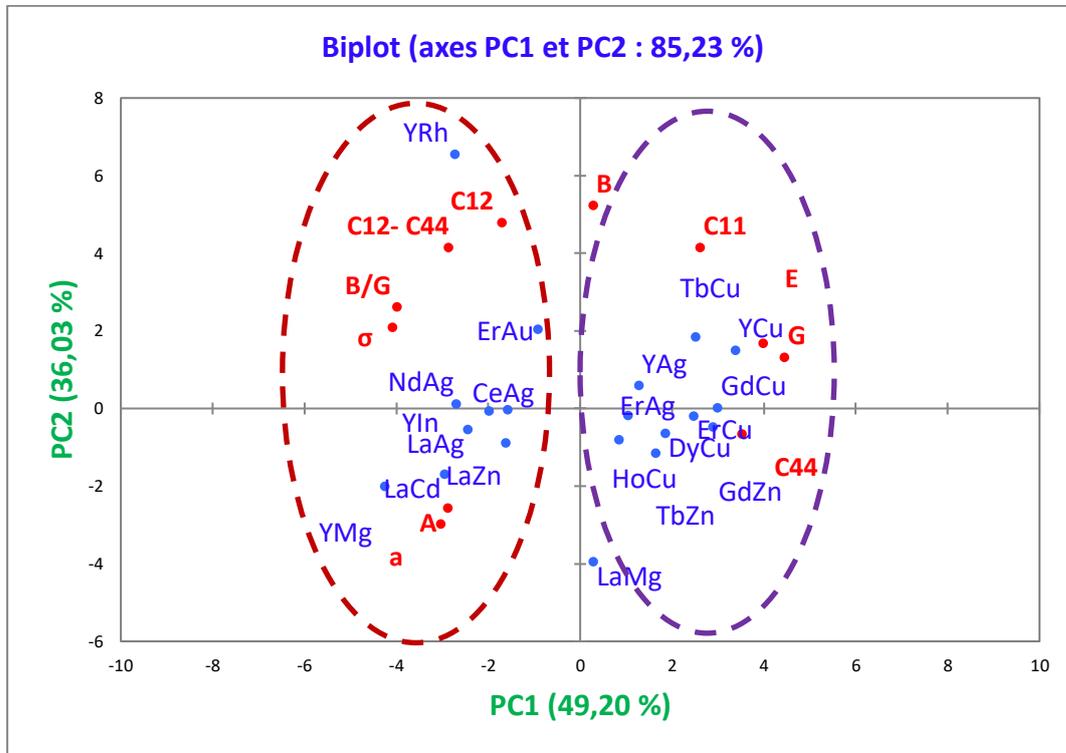


Figure [III.3] : Graphe de Biplot superposant les échantillons et les propriétés

Pour choisir des matériaux qui peuvent être utilisés comme de bons revêtements et qui peuvent répondre à nos exigences, on doit se concentrer sur la région où les matériaux montrent un compromis entre la dureté et la ductilité et ceci en se basant sur la figure [III.1]. Les deux critères utilisés pour caractériser une dureté élevée sont : Un module de cisaillement (G) élevé et un grand module de compressibilité (B). Pour se faire on trace la figure suivante (figure [III.4]) de la variation de B en fonction de G.

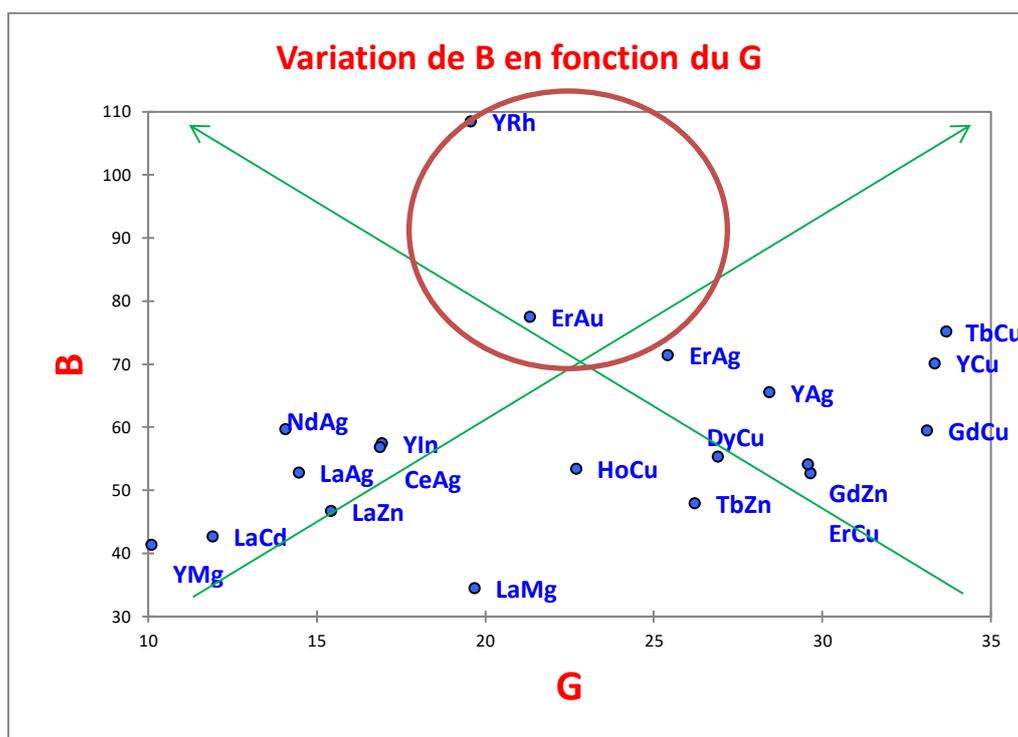


Figure [III.4] : Variation de B en fonction de G

A partir de ce graphe on peut constater que les matériaux YRh et ErAu possèdent des grandes valeurs de B [108,507, 77,46] et des grandes valeurs de G [19,57 , 21,31] et notamment des grandes valeurs de B/G [5.54 , 3.63]. Ainsi ces matériaux sont durs et ductile à la fois, nous pouvons penser qu'ils servent de très bons revêtements.

Pour confirmer ces résultats nous avons tracé le graphe suivant de la variation de C_{12} - C_{44} en fonction de B/G et ceci pour les composés que nous avons étudiés.

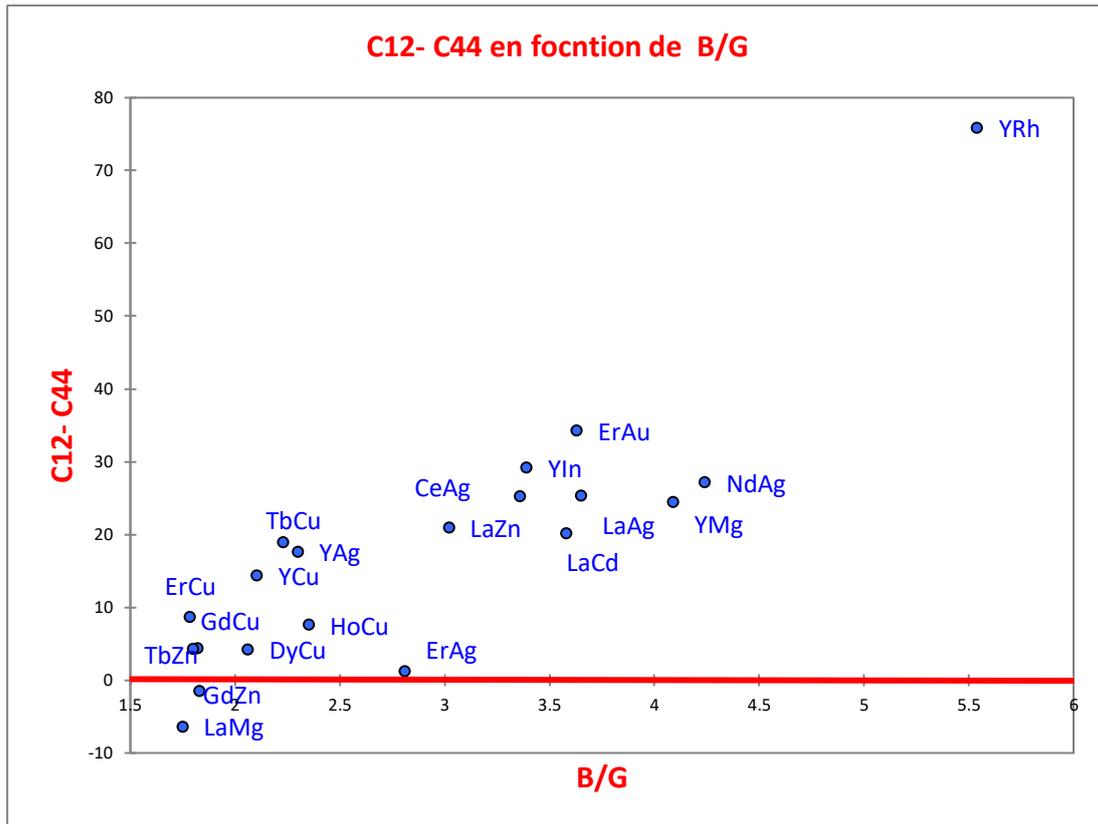


Figure [III.5] : Variation de $C_{12}-C_{44}$ en fonction de B/G

D'après les figures [III.5], nous remarquons que toutes les intermétalliques à base des terres rares YRh, ErAu, YIn, NdAg, YMg, LaCd, LaCu, LaZn, HoCu, ErCu, DyCu, CeAg, possèdent des valeurs positives de la pression de Cauchy et leurs rapports B/G sont très importants. Ainsi, ces composés présentent un comportement fortement ductile. Tandis que tous les deux matériaux GdZn et LaMg possèdent une pression de Cauchy négative et un rapport B/G inférieur à 1,75. Alors ces composés sont fragiles.

❖ Conception de revêtements sous forme de super réseaux

Par conséquent, et d'après les informations présentées sur les figures (III.1) nous pouvons concevoir des revêtements durs sous forme de super-réseaux. Comme nous l'avons expliqué précédemment, des matériaux qui présentent une grande différence de modules de cisaillements (ΔG) devraient être employés pour la synthèse de revêtements multicouches ultra durs. Un grand ΔG permettra aux interfaces de la couche d'agir comme des barrières efficaces à la propagation des dislocations des

Chapitre III: Résultats et Discussions

couches plus douces aux couches plus lourdes. En appliquant ce critère à nos calculs fait sur les composés intermétalliques à base de terres rares calculés, on peut prédire à partir des résultats d'ACP les matériaux capables d'être utilisés comme revêtements durs. Toute combinaison de matériaux du cluster1 avec un PC1 positif avec un des matériaux du cluster 2 avec un PC1 négatif comme substrat pourrait donner d'intéressant super- réseaux [DyCu/YRh, YCu/YMg . GdCu/YMg, LaCd/GdCu, YCu/LaCd.....]

Tableau [III.4]: Valeurs de ΔG calculées pour différents revêtements

Super-réseaux	ΔG	$C_{12}-C_{44}$	
DyCu/YRh	7,32	+	+
TbZn/Yrh	6,64	+	+
YCu/YMg	23,23	+	+
GdCu/YMg	23	+	+
LaCd/GdCu	21,19	+	+
TbCu/LaCd	21,76	+	+
ErCu/LaCd	17,73	+	+
CeAg/HoCu	2,72	+	+
YCu/LaCd	21,42	+	+
LaZn/HoCu	7,27	+	+
GdZn/YMg	19,46	-	+
CeAg/YAg	3	+	+

A partir du tableau (III.4), nous remarquons à partir des différents calculs de ΔG et des positions de chaque intermétallique dans le graphe des scores plot de l'APC, que la distance entre deux matériaux dans les différents clusters est liée à ΔG . Par conséquent, quand cette distance augmente, ΔG augmente.

Comme exemple, si on compare les distances entre **GdCu/YMg** et **DyCu/YRh**, on remarque que la distance entre **GdCu/YMg** ($\Delta G=23$) est supérieure à celle de **DyCu/YRh** ($\Delta G=7,32$).

Par conséquent, nous pouvons classer en fonction de ces observations des super-réseaux avec un grand ΔG : (**YCu/YMg**, **GdCu/YMg**, **LaCd/GdCu**, **TbCu/LaCd**, **YCu/LaCd**, **GdZn/YMg**).

Chapitre III: Résultats et Discussions

Ces résultats sont cohérents avec les valeurs du ΔG calculées, pour $YCu/YMg = 23,23$, $GdCu/YMg = 23$, $LaCd/GdCu = 21,19$, $TbCu/LaCd = 21,76$, $YCu/LaCd = 21,42$ et enfin $GdZn/YMg = 19,46$. Nous notons aussi que ces matériaux ont une pression Cauchy positive comme le montre la figure [III.5] sauf le GdZn qui possède une pression de Cauchy négative.

III.2.1.1 La régression de moindre carré PLS (Partial Least Square)

III.2.1.1. Le cercle de corrélations

Le plus des avantages de la régression PLS est la possibilité d'obtenir des graphiques facilement interprétables et nous qui nous permettent de donner les relations directes entre les variables explicatives (les intermétalliques) ou les variables dépendantes, ainsi qu'entre variables dépendantes (les propriétés).

Le premier résultat intéressant obtenu par la PLS est le graphe de corrélations (fig III.6), il traduit bien les corrélations à chaque groupe de variables X et Y.

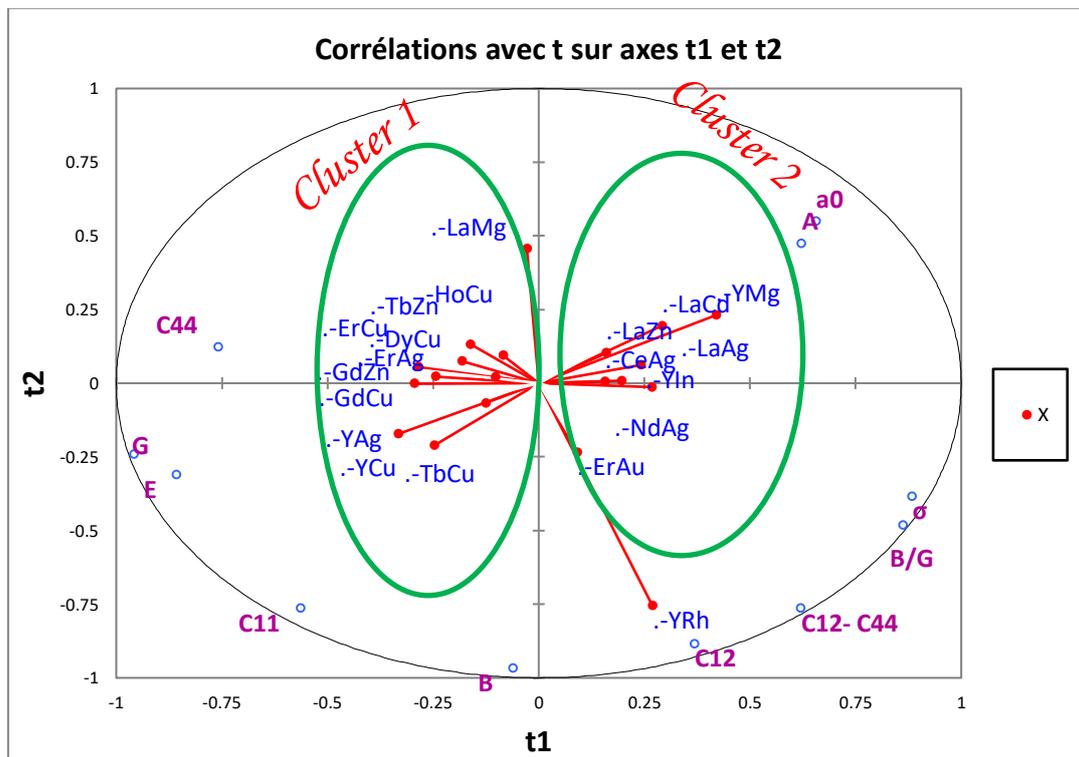


Figure [III.6] : Graphe des observations (t_1 , t_2) des intermétalliques à base de terre rare

Ce graphe des observations X (X scores) valide nos résultats trouvés par l'approche ACP et nous montre bien que les 20 intermétalliques à base de terre rare sont

Chapitre III: Résultats et Discussions

regroupés selon leurs propriétés similaires formant deux clusters, le premier correspond à des matériaux dur et rigide et le deuxième correspond à ceux ductiles.

III.2.1.2.2. Mesure de l'importance de variables

Un résumé de l'importance d'une variable X pour X et Y à la fois est donné dans le modèle PLS, par le graphe des VIP (Variable Importance for the Projection) pour chacune des variables explicatives et sur chaque composante. Cela permet d'identifier rapidement quelles sont les variables explicatives les plus importantes sur l'ensemble des modèles (figure [III.7]).

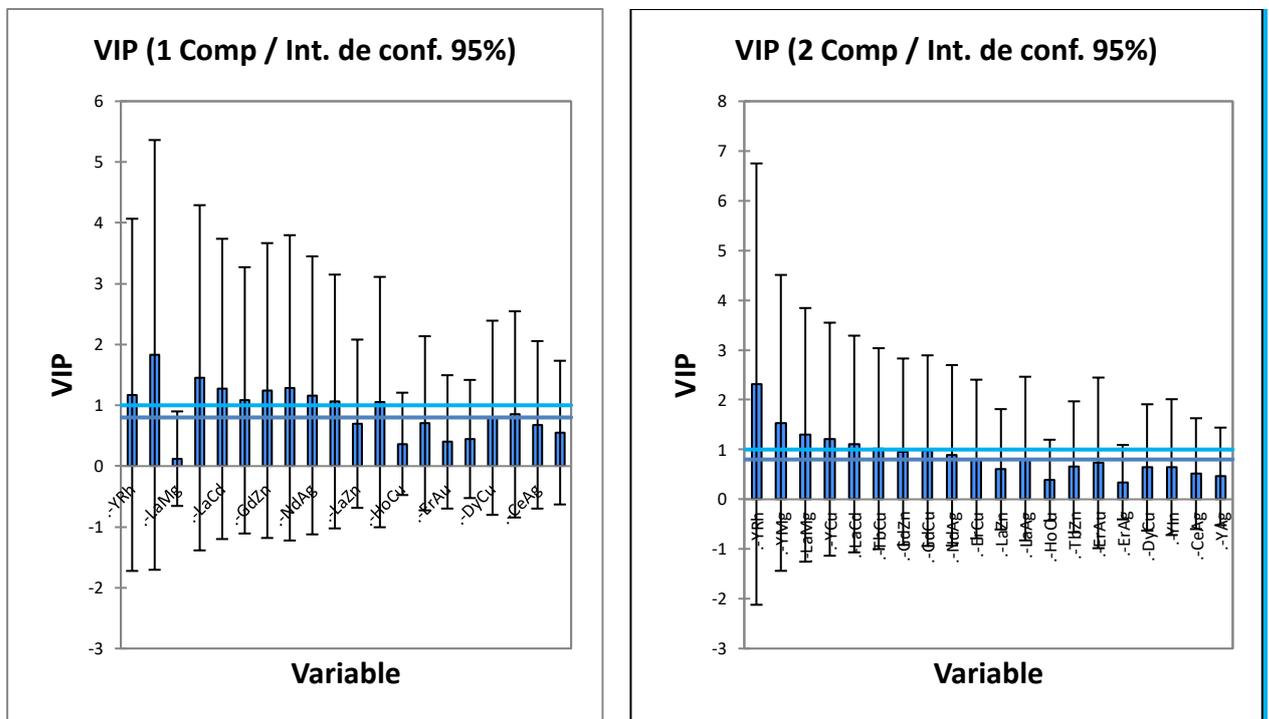


Figure [III.7] : VIP pour les deux premières composantes des intermétalliques à base des terres rares.

D'après les figures ci-dessus, on remarque que sur la première composante, les intermétalliques YRh, LaMg, LaCd, GdZn, NdAg, LaZn, HoCu apparaissent comme étant influents. Tandis que pour la deuxième composante, ce sont les intermétalliques YRh, YMg, LaMg, YCu, LaCd, GdZn, TbCu, GdCu, NdAg qui influent le modèle.

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.2.2.3 Paramètres et équations du modèle

Le tableau [III.5] représente les paramètres de modèles correspondant à chacune des variables dépendantes. Les équations sont alors données afin de les utiliser ultérieurement.

Tableau [III.5] : paramètre du modèle pour les intermétalliques à base de terre rares

Variable	a0	C11	C12	C44	C12- C44	B	G	B/G	E	A
Constante	3,619	82,531	45,804	27,982	17,821	59,167	22,461	2,867	61,497	2,430
.-CeAg	0,071	-13,551	4,726	-2,722	7,449	-2,307	-5,591	0,493	-15,437	0,300
.-DyCu	-0,169	-7,621	-5,354	8,258	-13,611	-3,797	4,429	-0,807	7,933	-0,330
.-ErAg	-0,139	-15,461	-6,114	10,468	-16,581	12,273	2,949	-0,057	6,653	0,400
.-ErAu	-0,039	11,009	12,866	-3,602	16,469	18,293	-1,151	0,763	-2,927	-1,040
.-ErCu	-0,179	22,019	-10,404	-1,232	-9,171	-6,487	7,179	-1,084	13,403	-1,660
.-GdCu	-0,149	25,759	-10,634	2,868	-13,501	0,373	10,639	-1,067	22,103	-1,586
.-GdZn	-0,059	30,699	-8,484	10,848	-19,331	-5,057	7,099	-1,037	13,533	-1,407
.-HoCu	-0,169	-15,971	1,056	11,258	-10,211	-5,737	0,229	-0,517	-1,867	1,550
.-LaAg	0,201	-19,801	2,076	-5,432	7,499	-6,337	-8,001	0,783	-21,727	0,600
.-LaCd	0,311	-31,514	-7,284	-9,662	2,379	-16,487	-10,551	0,713	-28,807	0,500
.-LaMg	0,331	-37,461	-16,634	7,548	-24,171	-24,727	-2,781	-1,117	-11,887	2,040
.-LaZn	0,131	-14,911	-9,544	-12,732	3,189	-12,457	-7,041	0,153	-19,827	-1,460
.-NdAg	0,041	-18,511	7,256	-2,092	9,349	0,533	-8,401	1,373	-22,387	2,290
.-TbCu	-0,169	40,279	5,536	4,388	1,149	15,993	11,209	-0,637	26,403	-1,525
.-TbZn	-0,069	-0,141	-15,054	-1,612	-13,441	-11,207	3,749	-1,047	4,853	-1,409
.-YAg	0,021	14,619	3,896	4,067	-0,171	6,353	5,949	-0,567	12,973	-1,080
.-YCu	-0,141	34,409	0,626	4,068	-3,439	10,982	10,869	-0,763	71,833	-1,521
.-YIn	0,141	-15,761	6,996	-4,422	11,419	-1,707	-5,531	0,523	-15,257	0,940
.-YMg	0,175	-39,041	-5,734	-12,412	6,677	-17,824	-12,361	1,223	-33,464	5,754
.-YRh	-0,149	50,949	50,206	-7,842	58,055	49,340	-2,891	2,673	-6,096	-1,355

Les équations du modèle pour les intermétalliques à base de terre rare :

$$a_0 = 3,6186 + 0,0714 \cdot \text{.-CeAg} - 0,1686 \cdot \text{.-DyCu} - 0,1386 \cdot \text{.-ErAg} - 3,8599999999999999 \cdot 10^{-2} \cdot \text{.-ErAu} - 0,1786 \cdot \text{.-ErCu} - 0,1486 \cdot \text{.-GdCu} - 5,8600000000000001 \cdot 10^{-2} \cdot \text{.-GdZn} - 0,1686 \cdot \text{.-HoCu} + 0,2014 \cdot \text{.-LaAg} + 0,3114 \cdot \text{.-LaCd} + 0,3314 \cdot \text{.-LaMg} + 0,1314 \cdot \text{.-LaZn} + 4,1400000000000001 \cdot 10^{-2} \cdot \text{.-NdAg} - 0,1686 \cdot \text{.-TbCu} - 6,8600000000000002 \cdot 10^{-2} \cdot \text{.-TbZn} + 0,0214 \cdot \text{.-YAg} - 0,1406 \cdot \text{.-YCu} + 0,1414 \cdot \text{.-YIn} + 0,1754 \cdot \text{.-YMg} - 0,1486 \cdot \text{.-YRh}$$

$$C_{11} = 82,53085 - 13,55085 \cdot \text{.-CeAg} - 7,620849999999999 \cdot \text{.-DyCu} - 15,46085 \cdot \text{.-ErAg} + 11,00915 \cdot \text{.-ErAu} + 22,01915 \cdot \text{.-ErCu} + 25,75915 \cdot \text{.-GdCu} + 30,69915 \cdot \text{.-GdZn} - 15,97085 \cdot \text{.-HoCu} - 19,80085 \cdot \text{.-LaAg} - 31,51385 \cdot \text{.-LaCd} - 37,46085 \cdot \text{.-LaMg} - 14,91085 \cdot \text{.-LaZn} - 18,51085 \cdot \text{.-NdAg} + 40,279 \cdot \text{.-TbCu} - 0,141 \cdot \text{.-TbZn} + 14,619 \cdot \text{.-YAg} - 34,409 \cdot \text{.-YCu} - 15,761 \cdot \text{.-YIn} + 39,041 \cdot \text{.-YMg} - 50,949 \cdot \text{.-YRh}$$

Chapitre III: Résultats et Discussions

-NdAg+40,27915* .-TbCu-0,140849999999993* .-TbZn+14,61915* .-YAg+34,40915* .-YCu-15,76085* .-YIn-39,04085* .-YMg

C12 = 45,804+4,726* .-CeAg-5,354* .-DyCu-6,11400000000001* .-ErAg+12,866* .-ErAu-10,404* .-ErCu-10,634* .-GdCu-8,484* .
-GdZn+1,056* .-HoCu +2,076* .-LaAg-7,28399999999999* .-LaCd-16,634* .-LaMg-9,544* .-LaZn+7,256* .-NdAg+5,536* .-TbCu-
15,054* .-TbZn+3,896* .-YAg+0,625999999999987* .-YCu+6,996* .-YIn-5,73399999999999* .-YMg+50,206* .-YRh

C44 = 27,98245-2,72245* .-CeAg+8,25755* .-DyCu+10,46755* .-ErAg-3,60245* .-ErAu-1,23245* .-ErCu+2,86755* .-GdCu+
10,84755* .-GdZn+11,25755* .-HoCu-5,43245* .-LaAg-9,66245* .-LaCd+7,54755* .-LaMg-12,73245* .-LaZn-2,09245* .
-NdAg+4,38755* .-TbCu-1,61245* .-TbZn+4,06655* .-YAg+4,06755* .-YCu-4,42245* .-YIn-12,41245* .-YMg-7,84245* .-YRh

C12- C44 = 17,8213+7,4487* .-CeAg-13,6113* .-DyCu-16,5813* .-ErAg+16,4687* .-ErAu-9,1713* .-ErCu-13,5013* .-GdCu-
19,3313* .-GdZn-10,2113* .-HoCu+7,4987* .-LaAg+2,3787* .-LaCd-24,1713* .-LaMg+3,1887* .-LaZn+9,3487* .-NdAg+
1,1487* .-TbCu-13,4413* .-TbZn-0,171300000000007* .-YAg-3,43930000000001* .-YCu+11,4187* .-YIn+6,67670000000001

B = 59,16745-2,30745* .-CeAg-3,79745* .-DyCu+12,27255* .-ErAg+18,29255* .-ErAu-6,48745* .-ErCu+0,372550000000001*
.-GdCu-5,05745* .-GdZn -5,73745* .-HoCu-6,33745* .-LaAg-16,48745* .-LaCd-24,72745* .-LaMg-12,45745* .-LaZn+
0,532549999999999* .-NdAg+15,99255* .-TbCu-11,20745* .-TbZn+6,35254999999999* .-YAg+10,98155* .-YCu-1,70745

G = 22,461-5,591* .-CeAg+4,429* .-DyCu+2,949* .-ErAg-1,151* .-ErAu+7,179* .-ErCu+10,639* .-GdCu+7,099* .-GdZn+
0,229000000000003* .-HoCu-8,001* .-LaAg-10,551* .-LaCd-2,781* .-LaMg-7,041* .-LaZn-8,401* .-NdAg+11,209* .-TbCu+3,749
* .-TbZn+5,949* .-YAg+10,869* .-YCu-5,531* .-YIn-12,361* .-YMg-2,891* .-YRh

B/G = 2,86685+0,49315* .-CeAg-0,80685* .-DyCu-0,05685* .-ErAg+0,76315* .-ErAu-1,08385* .-ErCu-1,06685* .-GdCu-1,03685* .
-GdZn-0,51685* .-HoCu+0,78315* .-LaAg+0,713150000000001* .-LaCd-1,11685* .-LaMg+0,15315* .-LaZn+1,37315* .-NdAg-0,6368
5* .-TbCu-1,04685* .-TbZn-0,566850000000001* .-YAg-0,76285* .-YCu+0,52315* .-YIn+1,22315* .-YMg+2,67315* .-YRh

E = 61,4972-15,4372* .-CeAg+7,93280000000001* .-DyCu+6,65280000000002* .-ErAg-2,9272* .-ErAu+13,4028* .-ErCu+22,1028* .
-GdCu+13,5328* .-GdZn-1,8672* .-HoCu-21,7272* .-LaAg-28,8072* .-LaCd-11,8872* .-LaMg-19,8272* .-LaZn-22,3872* .-NdAg+
26,4028* .-TbCu+4,8528* .-TbZn+12,9728* .-YAg+71,8328* .-YCu-15,2572* .-YIn-33,4642* .-YMg-6,09620000000001* .-YRh

A = 2,43005+0,29995* .-CeAg-0,33005* .-DyCu+0,39995* .-ErAg-1,04005* .-ErAu-1,66005* .-ErCu-1,58605* .-GdCu-1,40705* .
-GdZn+1,54995* .-HoCu+0,59995* .-LaAg+0,49995* .-LaCd+2,03995* .-LaMg-1,46005* .-LaZn+2,28995* .-NdAg-1,52505* .
-TbCu-1,40905* .-TbZn-1,08005* .-YAg-1,52105* .-YCu+0,93995* .-YIn+5,75395* .-YMg-1,35505* .-YRh

σ = 0,32685+0,03315* .-CeAg-0,03685* .-DyCu+0,01315* .-ErAg+0,04315* .-ErAu-0,06685* .-ErCu-0,06185* .-GdCu-0,05785*
.-GdZn-0,01685* .-HoCu+0,04715* .-LaAg+0,04315* .-LaCd-0,07685* .-LaMg+0,02315* .-LaZn+0,06315* .-NdAg-0,02685* .-
TbCu-0,04685* .-TbZn-0,01685* .-YAg-0,04285* .-YCu+0,03315* .-YIn+0,06015* .-YMg+0,09115* .-YRh

III.2.2.4. Les résidus et prédictions

Pour identifier la qualité de la méthode des moindres carrés partiel PLS nous interprétons les graphes ci-dessous de résidus et prédictions ainsi les graphes correspondant aux coefficients normalisés permettant d'identifier la qualité du modèle. Ces graphes nous permet obtenir des résultats plus riches qui correspond aux coefficients normalisés pour le modèle avec 2 composantes et ceci pour les 11 variables étudiées dans la base de données.

❖ Variable a

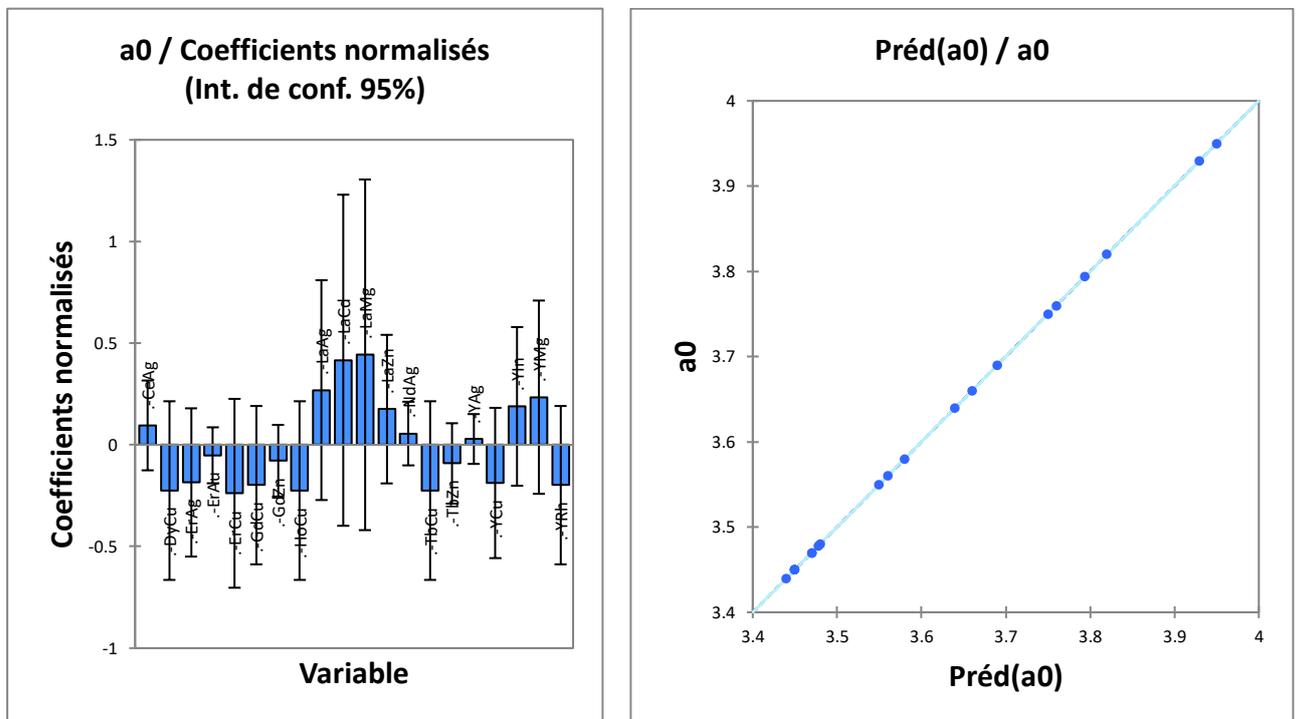


Figure [III.8]: Graphes des résidus et prédictions des intermétalliques à base des terres rares correspondant au variable a.

- Concernant la variable **a**, l'analyse du modèle correspondant nous permet de conclure que les ensembles des intermétalliques CeAg, LaAg, LaCd, LaMg, LaZn, NdAg, YAg, YIn, YMg, sont significatives et influencent le modèle.
- D'après le graphe des prédictions, nous remarquons aussi que la variation est linéaire entre les valeurs de **a** prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

❖ Variable C₁₂-C₄₄ :

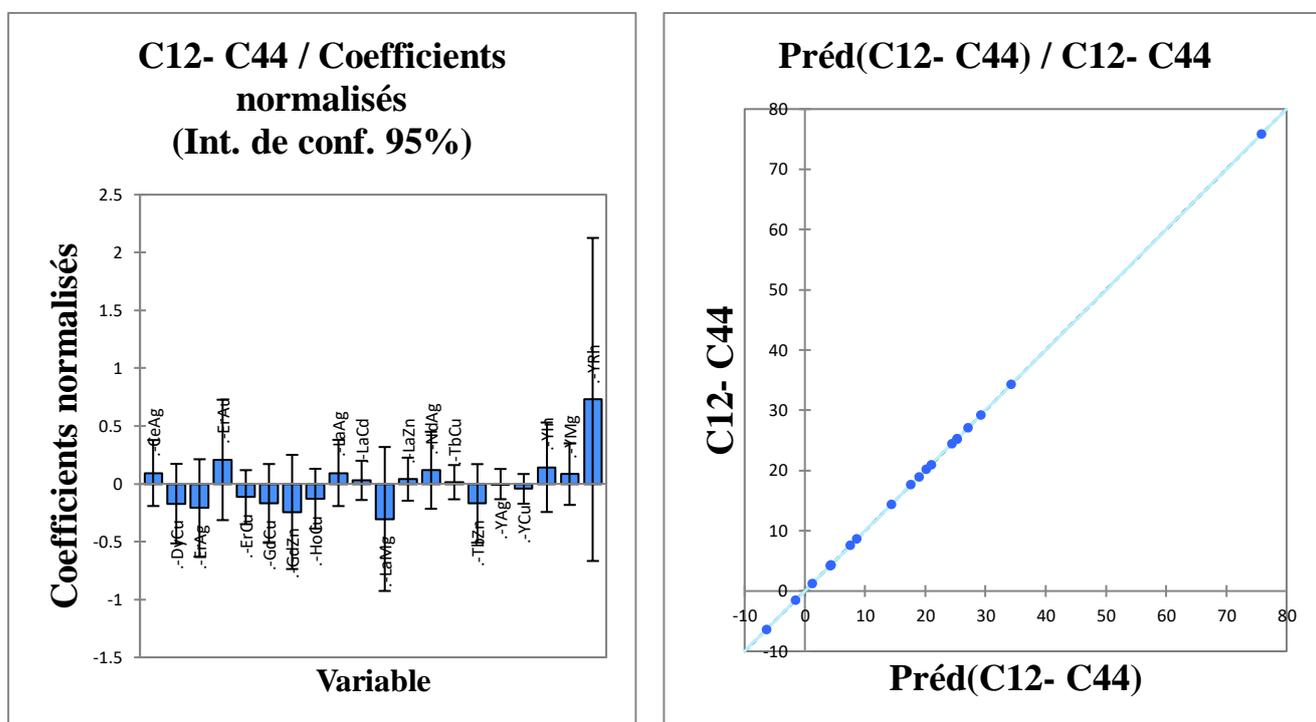


Figure [III.9] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C₁₂-C₄₄.

- L'analyse du modèle correspondant à la variable C₁₂-C₄₄ nous permet de ne conclure que les ensembles des intermétalliques ErAu, et YRh sont significatives et influencent le modèle.
- Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de C₁₂-C₄₄ prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

❖ Variable B :

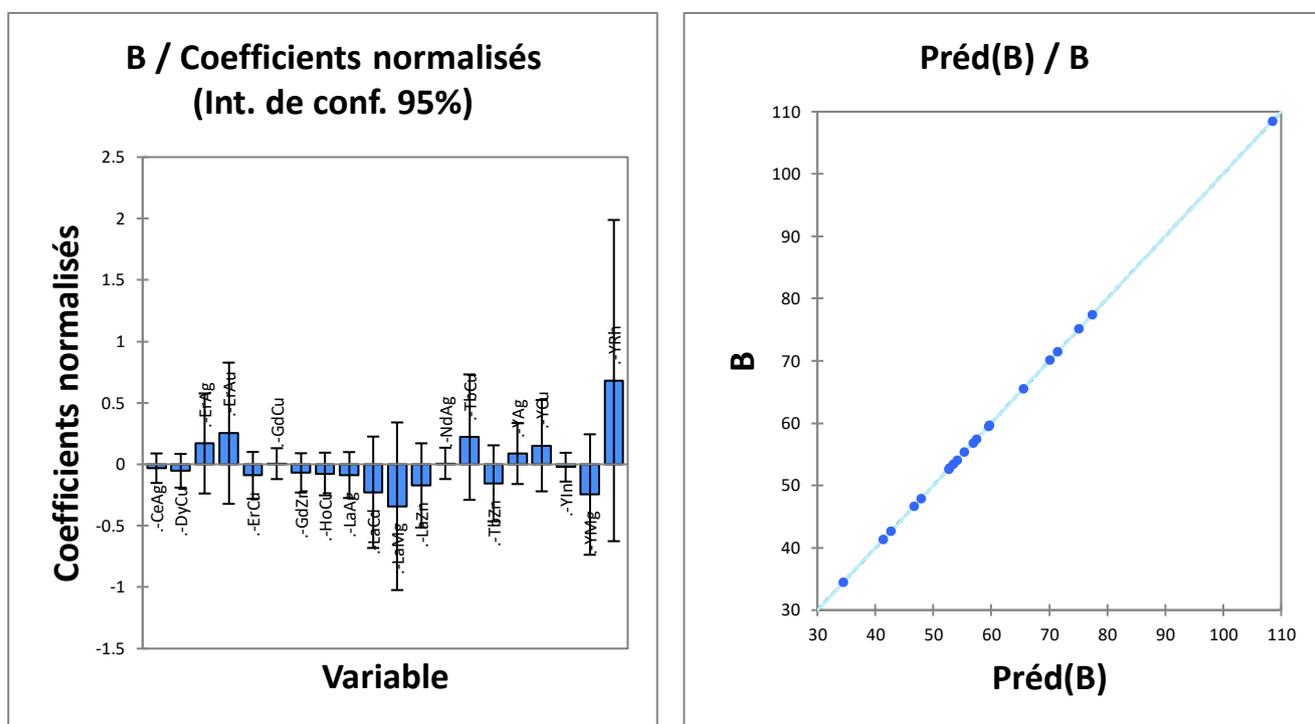


Figure [III.10] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable B.

- ❖ L'analyse du modèle correspondant à la variable B nous permet de ne conclure que les ensembles des intermétalliques ErAg, ErAu, TbCu, et YRh sont significatives et influencent le modèle.
- ❖ Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de B prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

❖ Variable G :

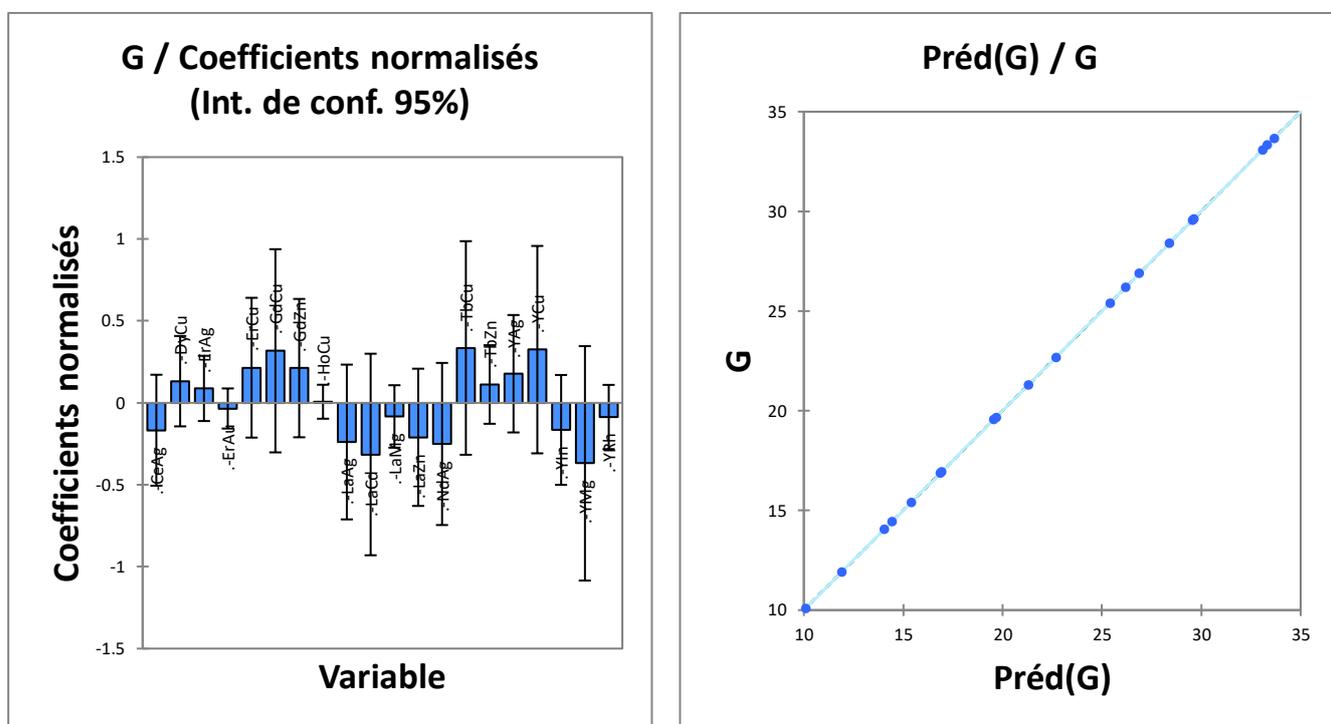


Figure [III.11]: Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable G.

- L'analyse du modèle correspondant à la variable G nous permet de ne conclure que les ensembles des intermétalliques ErCu, GdCu, GdZn, TbCu, et YCu sont significatives et influencent le modèle.
- Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de G prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

❖ Variable B/G :

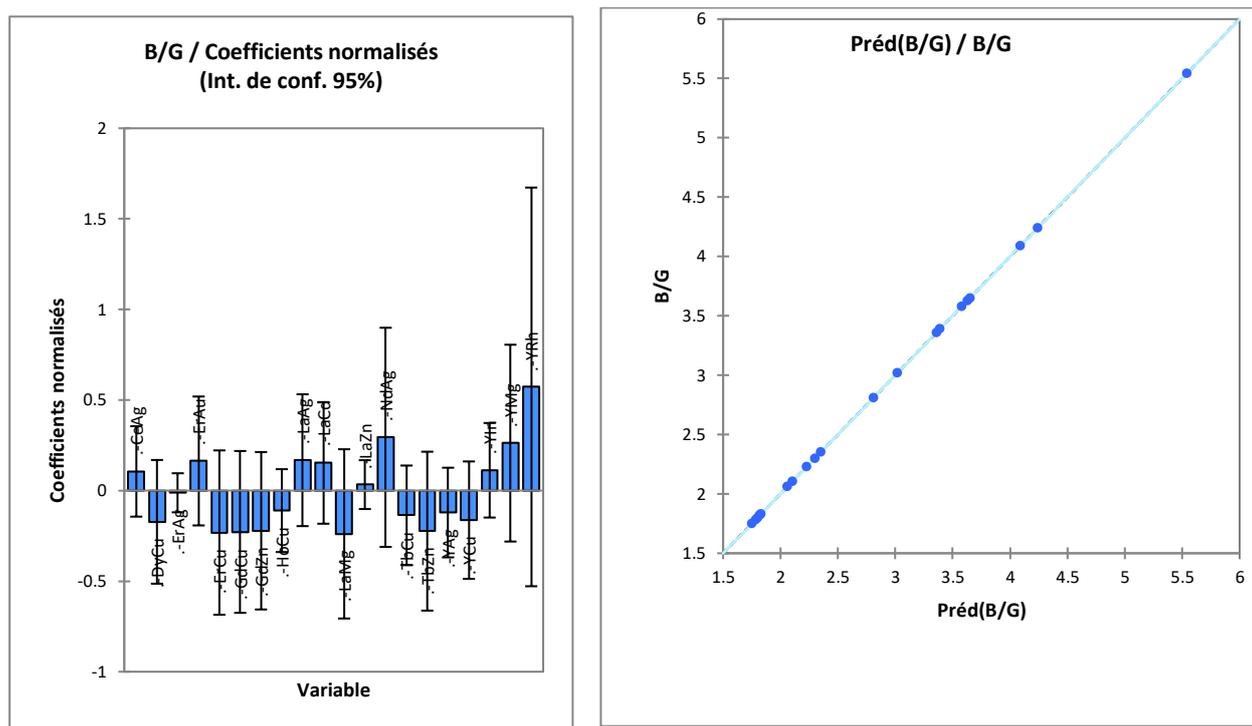


Figure [III.12] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable B/G.

- L'analyse du modèle correspondant à la variable B/G nous permet de ne conclure que les ensembles des intermétalliques ErAu, LaAg, NdAg, YMg, et YRh sont significatives et influencent le modèle.
- Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de B/G prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

❖ Variable E :

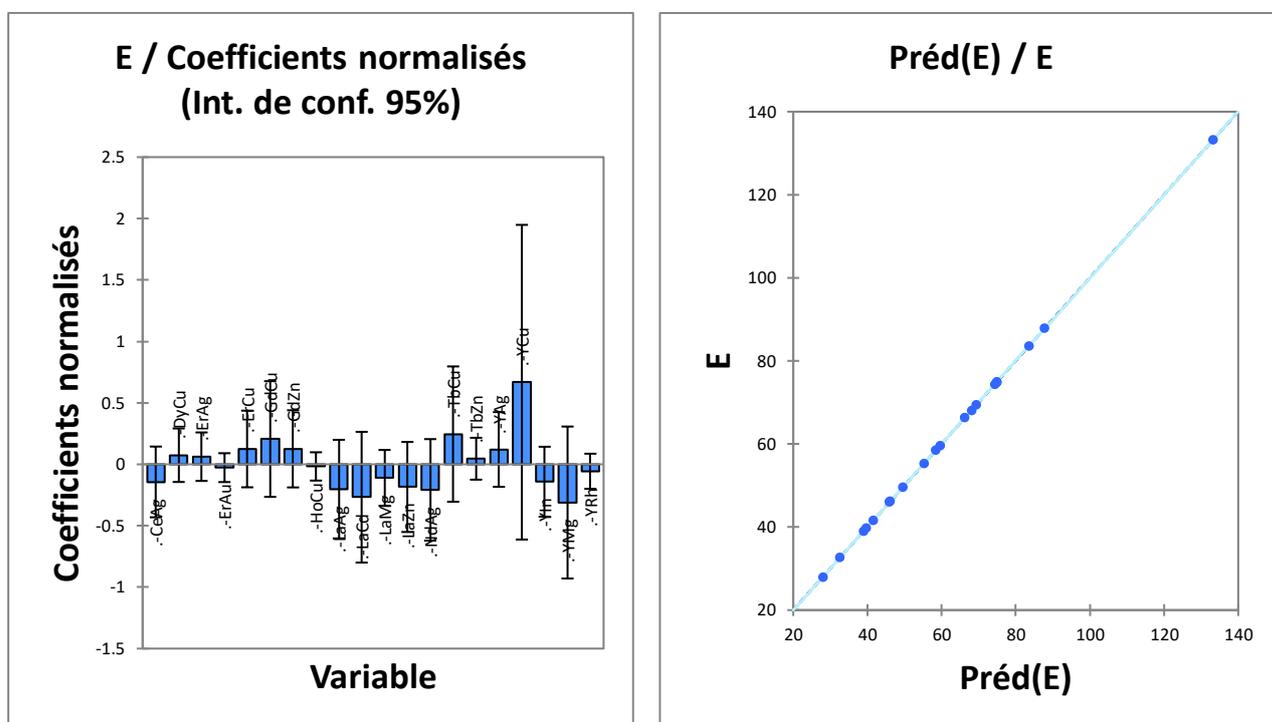


Figure [III.13] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E.

- ❖ L'analyse du modèle correspondant à la variable E nous permet de ne conclure que les ensembles des intermétalliques TbCu, et YCu sont significatives et influencent le modèle.
- ❖ Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de E prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

Les références

- [1] R. Yu. Q, Zhan, XF. Zhang, Appl. Phys. Lett, **88** (2006) 051913.
- [2] J. Bajorath. Selected concepts and investigations in compound classification, molecular descriptor analysis, and virtual screening, Journal of chemical information and computer sciences, **41** (2001) 233-245.
- [3] A. Sekkal. Etude Ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base des terres rares, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2014).
- [4] A. Sekkal. Physical Properties of Yttrium-Rhodium and Yttrium-Copper B2-Type Rare Earth Intermetallic Compounds: First Principles Study, Intermetallic Compounds-Formation and Applications, IntechOpen London, United Kingdom, (2018) 193-202.
- [5] A. Sekkal. Structural and Physical Properties of DyCu, NdAg, LaCd, Yin, ErCu, ErAg, and ErAu Rare-Earth Intermetallic Compound : Ab-initio Investigations Analyzed by Datamining Technique, Physics of the Solid State, **62** (2020) 2305-2317.
- [6] R. P. Singh. First-principle study on structural, elastic and electronic properties of rare-earth intermetallic compounds: TbCu and TbZn? Intermetallics, **19** (2011) 1359-1366.
- [7] R. P. Singh. First-principle study on structural, elastic and electronic properties of binary rare earth intermetallic compounds: GdCu and GdZn, International Journal of Computational Materials Science and Engineering, **1** (2012) 1250005.

A decorative rectangular frame with ornate, scroll-like corners and a double-line border. The text is centered within this frame.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans notre mémoire nous avons mis en évidence un type des alliages comme objet de notre étude, qui sont les composés intermétalliques à base des terres rares sous-titre « Conception des intermétalliques à base des terres rares ultra dur en utilisant l'approche de Datamining ».

Ce type des matériaux ou des alliages peuvent être décrits comme des matériaux dotés de propriétés distinctives, dont les plus importantes sont la ductilité et la rigidité considérable avec une bonne résistance à l'oxydation et une température de fusion très élevée. Ces caractéristiques faites de ces matériaux des candidats très importants pour une utilisation dans des applications structurales à haute température et notamment de bons revêtements.

Dans notre travail, nous avons analysé les composés intermétalliques à base de terre rare à l'aide d'une analyse multivariée.

Dans la première étape, nous avons construit une base de données contenant des différentes propriétés mécaniques et élastiques des intermétalliques à base de terre rare. Ces données récoltées à partir de la littérature sont tirées à partir de calcul du premier principe et sont considérées comme données d'entrée pour notre calcul.

Dans la deuxième étape, nous avons envisagé l'alternative de réduire ce nombre de données et les analysées en utilisant deux techniques du Datamining, l'analyse en composante principale (ACP), et la régression aux moindres carrés partiels (PLS) qui ont été appliquées pour prédire de nouveaux revêtements ultra durs sous forme de super réseaux.

Nos résultats démontrent qu'à partir d'une simple visualisation des graphes de l'ACP et se basant sur la corrélation des distances entre les différents composés intermétalliques à base de terres rares, il a été clairement expliqué par rapport à une logique basé sur la corrélation entre les résultats de l'ACP et les variations du G comment peut-on concevoir un meilleur revêtement dur sous forme de super-réseau.

Ainsi, nous avons démontré qu'une simple observation visuelle des graphes de l' PCA, par rapport à la position de tous les composés intermétalliques à base de terres rares nous donnera un aperçu de la variation du G.

Conclusion générale

Le calcul avec ces nouvelles approches de Datamining donne des résultats comparables aux mesures expérimentales, et démontre comment l'informatique peut être employée pour utiliser l'information afin de déterminer ce qui est nécessaire et utile, et employer alors cette connaissance pour la conception de nouveaux matériaux.

Nos résultats obtenus sont très encourageants à approfondir l'étude dans ce domaine de l'informatique de matériaux « Datamining ».

Ce travail en perspective devrait servir à l'intégration de l'informatique de matériaux dans la conception de nouveaux matériaux et augmenter aussi nos chances de découvrir de nouveaux matériaux aux propriétés désirées.

Résumé

Notre recherche porte sur un type des composés (les intermétalliques à base des terres rares) en tant que matériaux potentiels pour une utilisation dans les revêtements durs. Où nous avons pu contribuer à présenter des études et des définitions précédentes de ces composés avec la présentation de toutes leurs propriétés distinctives. Avec l'étude des propriétés de ces derniers à l'aide des deux techniques de Datamining : ACP et PLS, notre étude s'est appuyée sur certains critères, où B et G pour la dureté et B/G et C12-C44 pour la ductilité. Ce travail a présenté la possibilité d'utiliser ces matériaux dans des revêtements durs avec une approche informatique sans recourir à l'expérimentation.

Les mots clés : les intermétalliques, les terres rares, les propriétés élastiques et mécaniques, ACP, PLS.

Abstract

Our research focuses on one type of the compounds (rare earth intermetallic) as potential materials for use in hard coatings. Where we have been able to contribute to present previous studies and definitions of these compounds with the presentation of all their distinctive properties. With the study of the properties of the latter using the two Datamining techniques: ACP and PLS, our study was based on certain criteria, where B and G for hardness and B / G and C12-C44 for ductility. This work presented the possibility of using these materials in hard coatings with a computational approach without resorting to experimentation.

The keywords: intermetallic, rare earths, elastic and mechanical properties, ACP, PLS.

المخلص

يركز بحثنا على نوع واحد من المركبات (المعادن الأرضية النادرة) كمادة محتملة لاستخدامها في الطلاء الصلب. حيث تمكنا من المساهمة في تقديم الدراسات والتعريفات السابقة لهذه المركبات مع عرض كافة خصائصها المميزة. مع دراسة خصائص الأخير باستخدام تقنيتي ACP: Datamining و PLS ، استندت دراستنا إلى معايير معينة ، حيث B و G للصلابة و B / G و C12-C44 للليونة. قدم هذا العمل إمكانية استخدام هذه المواد في الطلاء الصلب مع نهج حسابي دون اللجوء إلى التجريب.

الكلمات الرئيسية: المعادن البينية، الأتربة النادرة ، الخواص المرنة والميكانيكية ، ACP ، PLS.