

Etude CALPHAD du système Ta-W-C

– Synthèse et constitution d'une base de données

– Application à la cémentation de l'alliage

TaW2,5%

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

La démarche de type CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) est introduite en 1970 par Kaufman et Bernstein [1] et détaillée notamment dans les livres de Saunders et Miodownik [2] et Lukas *et al.* [3]. Cette démarche consiste à établir la modélisation de l'énergie de Gibbs des différentes phases du système considéré à partir de formalismes thermodynamiques dont les coefficients ajustables sont optimisés de sorte que soit assurée la meilleure cohérence possible avec les données expérimentales. Les informations expérimentales, nécessaires à l'optimisation de ces systèmes, sont composées d'une part de données issues de diagrammes de phases (températures de liquidus...) et d'autre part de données relatives aux grandeurs thermodynamiques (enthalpies de formation...). Cette approche permet également de prendre en compte les données issues de calculs *ab initio*/dynamique moléculaire. Les résultats de cette optimisation de coefficients sont décrits dans une base de données qui contient, pour l'ensemble des éléments et des phases considérées, la déclaration du modèle utilisé ainsi que les valeurs obtenues pour ses différents coefficients. Il est donc indispensable de disposer d'une base de données thermodynamiques optimisée du système d'intérêt avant d'être en mesure de réaliser tout calcul thermodynamique.

Ainsi, afin de permettre de meilleures compréhensions et prédictions du comportement des carbures pendant la cémentation de l'alliage, une base de données thermodynamiques sur le système ternaire Ta-W-C a été élaborée sur la base de données bibliographiques. L'obtention de cette base de données et son utilisation fait l'objet de ce chapitre.

I. Synthèse bibliographique et modèles cristallographiques

La modélisation thermodynamique est un outil de développement de matériaux de plus en plus utilisé. Au début des années 2000 les travaux de Karin Frisk *et al.* [4, 5] ont permis le développement d'une base de données pour les carbures cémentés (Co-Nb-Ta-Ti-W-C-N) en vue d'optimiser les outils de coupes des métaux.

Plus récemment, Gabriele Cacciamani *et al.* [6], ont publié des travaux portant sur la modélisation thermodynamique d'un système à six composants (C-Co-Cr-Ni-Ta-W) à base Cobalt en vue de prévoir le comportement de ces matériaux clefs pour de nombreuses applications haute température où la résistance à la corrosion et à l'usure sont requises.

Cependant, l'ensemble des descriptions de ces systèmes multi-composés nécessite une parfaite connaissance des systèmes binaires. Aussi les systèmes Ta-C, W-C et Ta-W ont été intégralement comparés aux données publiées. L'approche proposée par Gabriele Cacciamani *et al.* [6] avec l'utilisation de phases des carbures métalliques MC et M₂C sera utilisée.

Les données des structures cristallines des phases solides connues du système Ta-W-C et retenues pour la description thermodynamique sont présentées dans le tableau 3.12. Les représentations des mailles cristallines des structures entrant en jeu dans le système sont présentées en figure 3.34, la non prise en compte de la phases Ta₄C_{3-x} et des transitions allotropiques de certaines phases sera expliquée dans la partie : Description des systèmes binaires.

Désignation des phases	Modèle thermodynamique employé (VA=lacune)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	prototype	Remarques
GAZ	---	---	---	---	---
LIQUIDE	IONIQUE	---	---	---	---
FCC_A1	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) ₁]	<i>cF8</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu	1
BCC_A2	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) ₃]	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	W	1
HCP_A3	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) _{0,5}]	<i>hP3</i>	<i>P$\bar{3}m1$</i>	Mg	2
GRAPHITE	C ₁	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	C-graphite	
WC	[(W) ₁ : (C) ₁]	<i>hP2</i>	<i>P6m2</i>	WC	3
MC	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) ₁]	<i>cF8</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	NaCl	4
M ₂ C	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) _{0,5}]	<i>hP3</i>	<i>P$\bar{3}m1$</i>	CdI ₂	5

Tableau 3.12 : Données des structures cristallines du système Ta-W-C

1 : sites interstitiels octaédriques dans le second sous-réseau.

2 : la moitié des sites interstitiels octaédriques dans le second sous-réseau.

3 : modèle basé sur la phase stœchiométrique.

4 : modèle pour les carbures de type MC (FCC avec C dans les sites interstitiels octaédriques).

5 : modèle pour les carbures de type M₂C (HCP avec C dans les sites interstitiels octaédriques).

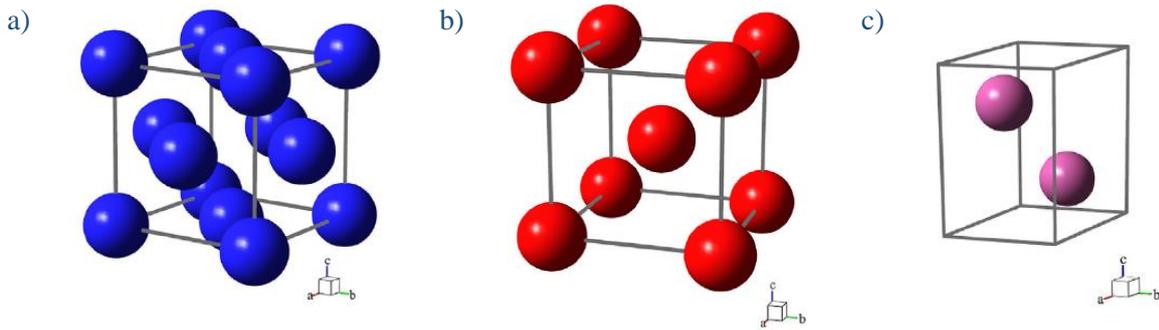


Figure 3.34 : Représentation des mailles cristallines des structures FCC (a), BCC (b) et HCP (c). [6]

II. Modèles thermodynamiques

L'originalité de la méthode CALPHAD repose sur le calcul et la minimisation de l'énergie de Gibbs d'un système [1-3]. Cela implique l'utilisation de modèles thermodynamiques analytiques dont les paramètres doivent être optimisés à partir d'une sélection de données expérimentales (cristallographiques, thermodynamiques et issues de diagrammes de phases). Une fois ces paramètres optimisés, ils sont compilés dans une base de données. Cette base contient donc l'ensemble des descriptions de l'énergie de Gibbs de toutes les phases solides, liquides, gazeuses et des composés définis, en fonction de la température, de la pression et de la composition.

Afin de faciliter la description et devant le manque de données expérimentales, dans une première approche, la dépendance en pression sera ignorée pour les phases condensées. Ainsi, à une pression donnée (généralement 1 bar), une température et un nombre de moles de constituant donnés, l'équilibre thermodynamique est calculé en minimisant l'énergie de Gibbs du système. La présente étude utilise le code Thermo-Calc [7].

Pour les éléments purs, la fonction d'énergie de Gibbs de l'élément X (X=Ta, W, C) dans une phase \emptyset (par simplicité la dépendance en pression et la contribution magnétique ne sont pas présentées ici) est généralement donnée par [8] :

$${}^0G_X^\phi(T) = G_X^\phi(T) - H_X^{SER} = a + b.T + c.T.\ln(T) + \sum d_n.T^n \quad (3.9)$$

Avec a, b, c, d_n des constantes, n prenant généralement les valeurs 2, 3 et -1 [8]. T est la température et H_X^{SER} est l'enthalpie molaire de l'élément X à 298,15 K et 10^5 Pa dans l'état de référence de l'élément (SER : Standard Element Reference) : par exemple le tantale et le tungstène sous forme cubique centrée ou le carbone sous forme graphite.

Cette forme polynomiale utilisée afin de décrire l'énergie de Gibbs pour les éléments purs dans chaque phase provient directement des données expérimentales de la capacité calorifique

(Cp) et des données thermodynamiques classiques. En effet, la dépendance en température du Cp est généralement décrite par la relation empirique suivante [8-10] :

$$C_p = -c - 2d \cdot T - 6e \cdot T^2 - 2g \cdot T^{-2} \quad (3.10)$$

A partir des relations suivantes, les fonctions thermodynamiques classiques peuvent alors être obtenues :

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = -T \cdot \left(\frac{d^2G}{dT^2} \right)_p = -c - \sum n \cdot (n-1) \cdot d_n \cdot T^{n-1} \quad (3.11)$$

$$S = \int_0^T \left(\frac{C_p}{T} \right) dT = - \left(\frac{dG}{dT} \right)_p = -b - c - c \cdot \ln(T) - \sum n \cdot d_n \cdot T^{n-1} \quad (3.12)$$

$$H = \int_0^T C_p dT = G + TS = G - T \left(\frac{dG}{dT} \right)_p = a - c \cdot T - \sum (n-1) \cdot d_n \cdot T^n \quad (3.13)$$

Les paramètres variables de l'équation (3.9) peuvent être optimisés, néanmoins, pour une homogénéité de la base de données globale, ces paramètres empiriques sont issus des données compilées par Dinsdale [8].

Pour les solutions, l'énergie de Gibbs du mélange dans la phase \emptyset , $G_m^\phi(T)$, est donnée par :

$$G_m^\phi(T) = \sum_i y_i \cdot {}^0G_i^\phi(T) + {}^{id}G_m^\phi(T) + {}^E G_m^\phi(T) \quad (3.14)$$

$$\text{avec } {}^{id}G_m^\phi(T) = R \cdot T \cdot \sum_i y_i \cdot \ln(y_i) \quad (3.15)$$

Où y_i est la fraction molaire du constituant i , ${}^{id}G_m^\phi(T)$ est le terme de mélange idéal et ${}^E G_m^\phi(T)$ le terme d'excès de mélange. Ce dernier terme rend compte des interactions atomiques au sein de la solution et peut être formalisé mathématiquement par différents polynômes : par exemple ceux de Margules [11], Redlich-Kister [12], ou Legendre [13]. Dans cette étude le formalisme de Redlich-Kister a été employé. Ainsi le terme d'excès de mélange est donné par le développement polynomial suivant :

$${}^E G_m^\phi(T) = \sum_{i,j>i} y_i \cdot y_j \cdot \sum_{p=0}^n {}^p L_{ij}^\phi(T) \cdot (y_i - y_j)^p \quad (3.16)$$

Avec ${}^p L_{ij}^\phi(T)$ le paramètre de Redlich-Kister de rang p rendant compte des interactions entre les espèces i et j dans la phase \emptyset .

A. Description de la phase gazeuse

Les phases gazeuses sont décrites comme des mélanges idéaux d'espèces gazeuses. L'énergie de Gibbs est alors donnée par :

$$G_m^{gaz}(T) = \sum_i y_i \cdot {}^0G_i^{gaz}(T) + R.T. \sum_i y_i \cdot \ln(y_i) + R.T. \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.17)$$

Où y_i est la fraction molaire de l'espèce i dans la phase gazeuse, ${}^0G_i^{gaz}(T)$ représente l'énergie de Gibbs standard de l'espèce gazeuse i , P_0 est la pression standard. Les fonctions des espèces gazeuses de Ta, W et C ont été extraites d'une base commerciale Thermo-Calc [14].

B. Description de la phase liquide

Pour permettre une homogénéité de la base de données globale et afin de permettre une compatibilité avec l'utilisation d'oxydes, le modèle ionique à deux sous-réseaux a été utilisé pour décrire la phase liquide [15]. Ainsi, pour le système ternaire Ta-W-C en phase liquide, le modèle suivant est considéré :



Dans ce modèle le premier sous-réseau est constitué d'un cation et le deuxième sous-réseau est, quant à lui, constitué d'une lacune et/ou du carbone. En effet, dans ce modèle, afin d'être en mesure de considérer un liquide ionique une charge hypothétique de lacune « VA » est introduite en tant que sous-réseau anionique. Afin d'assurer l'électroneutralité, P et Q varient avec la composition et sont égaux à la charge moyenne du sous-réseau opposé tel que :

$$P = y_{VA} \cdot Q \quad (3.19)$$

$$Q = \sum_i v_i \cdot y_{C_i} \quad (3.20)$$

Où y_i et v_i représentent respectivement la fraction de site et la charge du constituant i . La somme des fractions de constituant de chaque sous-réseau est unitaire. L'énergie de Gibbs du système répond alors à :

$$\begin{aligned} G_{(Ta^{2+}, W^{4+})_P(VA, C)_Q}^{liq}(T) \\ = Q \cdot y_{VA} \cdot y_{Ta^{2+}} \cdot {}^0G_{Ta^{2+}}^{liq}(T) + Q \cdot y_{VA} \cdot y_{W^{4+}} \cdot {}^0G_{W^{4+}}^{liq}(T) + Q \cdot {}^0G_C^{liq}(T) \\ + {}^{id}G_m^{liq}(T) + {}^E G_m^{liq}(T) \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\text{avec : } {}^{id}G_m^{liq}(T) = R.T. \left(\begin{array}{l} P \cdot [y_{Ta^{2+}} \cdot \ln(y_{Ta^{2+}}) + y_{W^{4+}} \cdot \ln(y_{W^{4+}})] \\ + Q \cdot [y_{VA} \cdot \ln(y_{VA}) + y_C \cdot \ln(y_C)] \end{array} \right) \quad (3.22)$$

et ${}^E G_m^{liq}(T)$ le terme d'excès.

Les termes de références ${}^0G_{Ta^{2+}}^{liq}(T)$, ${}^0G_{W^{4+}}^{liq}(T)$, ${}^0G_C^{liq}(T)$ correspondent aux énergies de Gibbs du Ta, du W et du C, tous considérés purs à l'état liquide. Ces paramètres sont donnés à partir de la synthèse de Dinsdale [8].

C. Description des phases solides

Pour les phases solides, une modélisation de type Compound Energy Formalism (CEF) [16, 17] est considérée en utilisant un modèle à deux sous-réseaux. Le premier sous-réseau est formé par le métal (Ta, W) et le second est constitué de lacunes (VA) et de carbone. Ainsi une phase \emptyset peut être décrite par une formule de type $(Ta,W)_a(C,VA)_c$, et l'énergie de Gibbs de mélange de cette phase est donnée par :

$$\begin{aligned} G_m^\emptyset(T) = & y_{Ta} \cdot y_C \cdot {}^0G_{Ta:C}^\emptyset(T) + y_{Ta} \cdot y_{VA} \cdot {}^0G_{Ta:VA}^\emptyset(T) + y_W \cdot y_C \cdot {}^0G_{W:C}^\emptyset(T) \\ & + y_W \cdot y_{VA} \cdot {}^0G_{W:VA}^\emptyset(T) + a \cdot R \cdot T \cdot [y_{Ta} \cdot \ln(y_{Ta}) + y_W \cdot \ln(y_W)] \\ & + c \cdot R \cdot T \cdot [y_C \cdot \ln(y_C) + y_{VA} \cdot \ln(y_{VA})] + {}^E G_m^\emptyset(T) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Le terme y_i est la fraction de sites occupés par le constituant i , ${}^0G_{M:C}^\emptyset$ est l'énergie de Gibbs dans un état où l'ensemble des sites disponibles du second réseau sont remplis avec du carbone et réciproquement ${}^0G_{M:VA}^\emptyset$ est l'énergie de Gibbs dans un état où l'ensemble des sites disponibles sont lacunaires. ${}^E G_m^\emptyset$, quant à lui, est le terme dit d'excès ; il est défini par :

$$\begin{aligned} {}^E G_m^\emptyset(T) = & y_{Ta} \cdot y_W \cdot (y_C \cdot L_{Ta,W:C}^\emptyset(T) + y_{VA} \cdot L_{Ta,W:VA}^\emptyset(T)) \\ & + y_C \cdot y_{VA} \cdot (y_{Ta} \cdot L_{Ta:C,VA}^\emptyset(T) + y_W \cdot L_{W:C,VA}^\emptyset(T)) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Avec les paramètres de Redlich-Kister qui tiennent compte des interactions atomiques dans la phase \emptyset , les éléments séparés par deux points sont dans des sous-réseaux différents alors que les éléments séparés par une virgule appartiennent au même sous-réseau.

Ainsi la phase BCC_A2 est décrite par la formule $(Ta,W)_1(C,VA)_3$, les phases FCC_A1 et MC par $(Ta,W)_1(C,VA)_1$ et les phases HCP_A3 et M_2C par $(Ta,W)_1(C,VA)_{0,5}$.

III. Description des systèmes binaires

A. Description du binaire Ta-C

Les propriétés thermodynamiques du binaire Ta-C ont fait l'objet de nombreuses publications. Les principales données expérimentales ont été compilées par Hansen et Anderko [18], Elliott [19], Storms [20], Shunk [21], Kubaschewski [22] et Hultgren [23]. Cependant, l'essentiel de ces données est conforme au diagramme de phases publié par Rudy et Harmon [24] à partir de données soit obtenues par diffraction de rayons X, soit métallographiques sur des alliages traités thermiquement puis trempés, ou encore par analyse thermique différentielle et détermination de points de fusion. La compilation des données expérimentales réalisée et

publiée par Storms [20] est présentée en figure 3.35. Sur ce diagramme, il apparaît que la phase BCC du Ta peut dissoudre jusqu'à 7,5 % de carbone à la température eutectique. Deux carbures peuvent se former, le premier (Ta_2C_x) est de structure hexagonale et le second (TaC_x) est de structure cubique faces centrées de type NaCl. Les carbures de type Ta_2C_x et TaC_x ont un domaine d'existence qui s'étend jusqu'aux compositions stœchiométriques TaC et Ta_2C . Enfin, un changement de structure du Ta_2C_x (α et β) est observé entre 1930 °C et 2180 °C, ce changement est induit par un ordonnancement des atomes de carbone [20, 25].

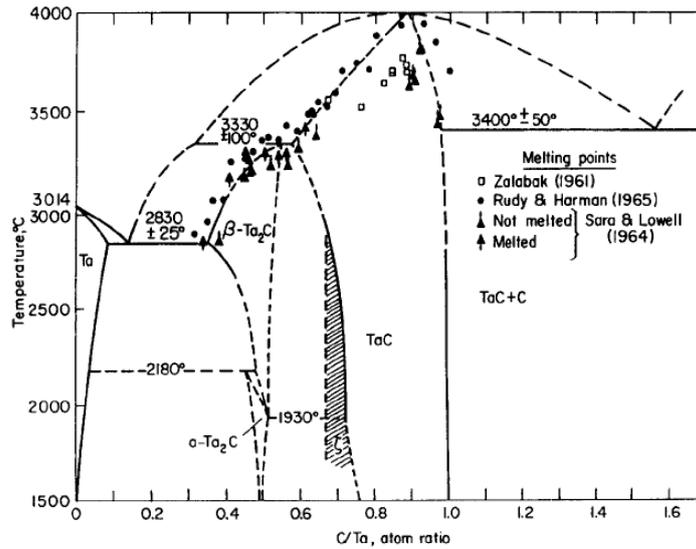


Figure 3.35 : Diagramme de phases du système Ta-C publié par Storms [20] en 1967, comparé à quelques données expérimentales de Zalabak [26], Rudy *et al.* [24] et Sara *et al.* [27].

Cependant, devant le manque de données expérimentales en dessous de 2000 °C cette transition ne sera pas considérée dans la description thermodynamique retenue. La phase ζ - Ta_4C_{3-x} , n'étant pas décrite thermodynamiquement dans la littérature, ne sera également pas prise en compte.

La première modélisation thermodynamique du système Ta-C a été réalisée en 1996 par Garg *et al.* [28] et comportait deux phases intermédiaires TaC_x et Ta_2C_x . Dans leur modélisation thermodynamique Frisk et Fernandez-Guillermet [29] décrivent le TaC_x et Ta_2C_x par des phases FCC et HCP possédant des sites interstitiels respectivement remplis totalement ou à moitié par du carbone. Cependant, Frisk et Fernandez-Guillermet ont négligé la transition allotropique de Ta_2C_x (de anti- CdI_2 vers NiAs), c'est pour cette raison que Cacciamani [6] a récemment proposé de décrire les carbures TaC_x et Ta_2C_x comme des phases indépendantes MC et M_2C en conservant les paramètres thermodynamiques obtenus par Frisk et Fernandez-Guillermet [29]. Cette description avec les carbures de types MC et M_2C a été retenue.

Les paramètres optimisés retenus pour la base de données sont présentés en annexe (chapitre 3.VIII). Le diagramme de phases binaire du système Ta-C calculé à 1 bar est présenté en figure 3.36.

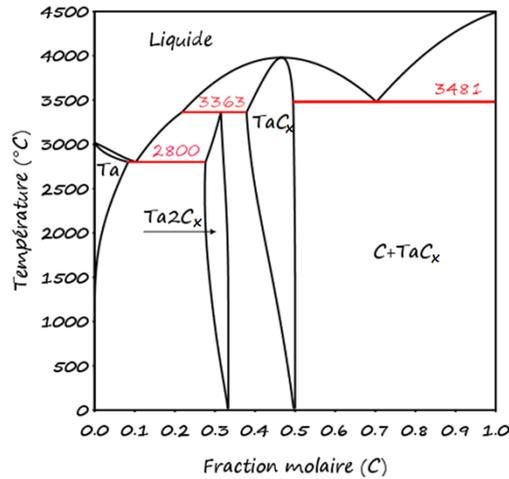


Figure 3.36 : Diagramme de phases du système Ta-C calculé à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.

On peut noter sur ce diagramme du système Ta-C l'existence de quatre équilibres invariants. Les données calculées sont comparées aux valeurs de la littérature dans le tableau 3.13. La bonne correspondance entre ces valeurs peut être notée.

Equilibre	type	T _{exp.} (°C)	T _{calc.} (°C)	X _{Cexp.}	X _{Ccalc.}	références
liquide ⇌ TaC _x	congruente	3983/3979,7	3980	0,47/0,466	0,466	[24]/[30]
liquide ⇌ graphite + TaC _x	eutectique	3445/3480,5	3481	0,61	0,703	[24]/[30]
TaC _x + liquide ⇌ Ta ₂ C _x	péritectique	3330/3362,7	3363	0,365/0,315	0,315	[24]/[30]
liquide ⇌ BCC + Ta ₂ C _x	eutectique	2843/2800,7	2801	0,12/0,103	0,103	[24]/[30]

Tableau 3.13 : Température et concentration en carbone des équilibres invariants du système Ta-C calculées et comparées aux valeurs de la littérature.

Le diagramme de phases du système Ta-C ainsi calculé, et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature, est présenté en figure 3.37. Cette figure met en évidence une bonne correspondance des domaines de phases calculés avec ceux relevés expérimentalement. Cependant, un écart significatif est observé avec les valeurs des températures de fusion congruente du TaC_x obtenues par Zalabak [26]. Sara *et al.* [31] et Rudy *et al.* [24] mettent en doute ces résultats de températures de fusion congruente compte tenu des pertes importantes de carbone lors de l'expérimentation et de la présence de réactions avec le matériau contenant. Afin de diminuer la pression de vapeur de carbone et les pertes de carbone, Rudy *et al.* [24] ont pressurisé la chambre du four jusqu'à 4,5 atmosphères ; les résultats obtenus par cette dernière étude semblent plus pertinents. La description du système Ta-C sélectionnée

a ainsi été ajustée par Frisk *et al.* [29] aux valeurs de fusion congruente du TaC_x obtenues par Rudy *et al.* [24].

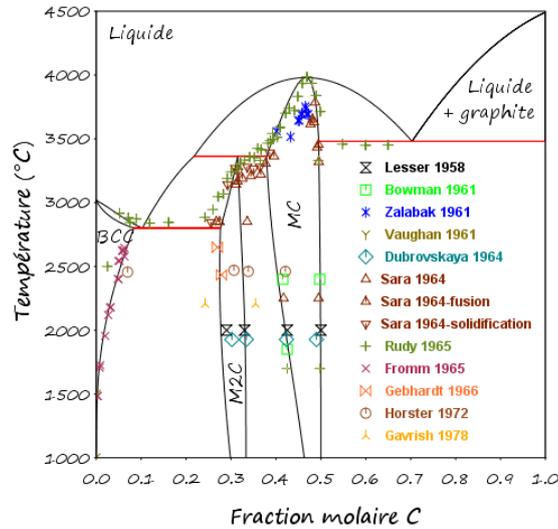


Figure 3.37 : Diagramme de phases du système Ta-C calculé et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature [24, 26, 27, 32-38].

Afin de valider la base de données thermodynamiques, des comparaisons énergétiques entre valeurs expérimentales et calculées sont réalisées. Par exemple l'incrément enthalpique moyen du TaC stœchiométrique, défini par la variation d'enthalpie divisée par la variation de température, peut être calculé et comparé aux données de la littérature (figure 3.38). Cette figure montre un écart avec les données de Sheindlin *et al.* [39], celles de Mezaki *et al.* [40] et celles de Bolgar *et al.* [41]. Frisk *et al.* [29] ont choisi d'ignorer ces données lors de leur optimisation de paramètres.

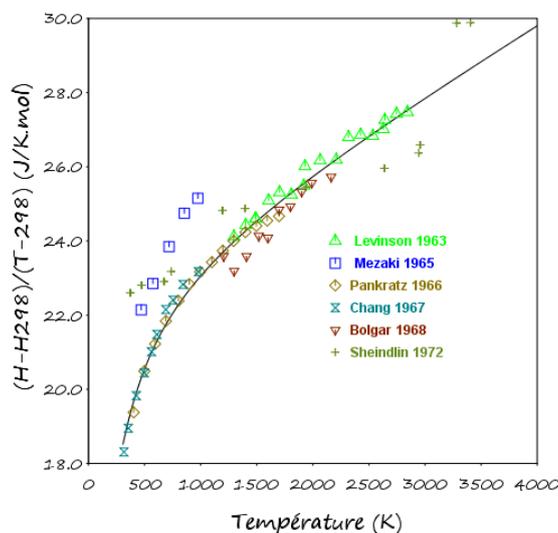


Figure 3.38 : Variation de l'incrément enthalpique moyen du TaC stœchiométrique en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales [39-44].

Concernant la chaleur spécifique à pression constante (C_p) calculée pour le TaC stœchiométrique, sa comparaison aux données expérimentales (figure 3.39) [45-47] laisse entrevoir un très bon accord. Les données de Mc Donald *et al.* [46] n'ont cependant pas été retenues par Frisk *et al.* [29] lors de l'optimisation de paramètres.

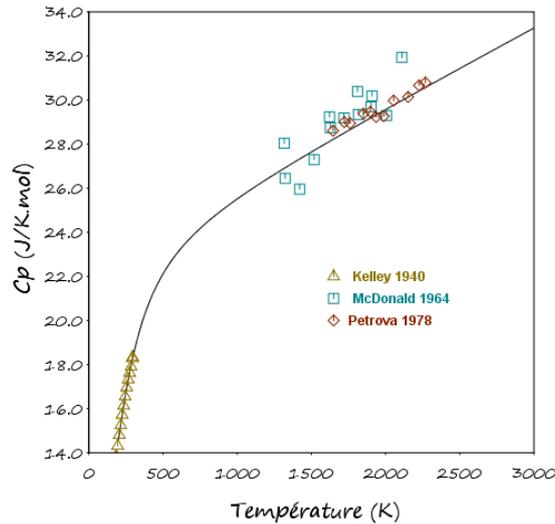


Figure 3.39 : Variation du C_p du TaC stœchiométrique en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales [45-47].

L'enthalpie de formation du TaC_x sous stœchiométrique a également été calculée en fonction de la teneur en carbone, puis comparée aux données de la littérature en figure 3.40 [48-50].

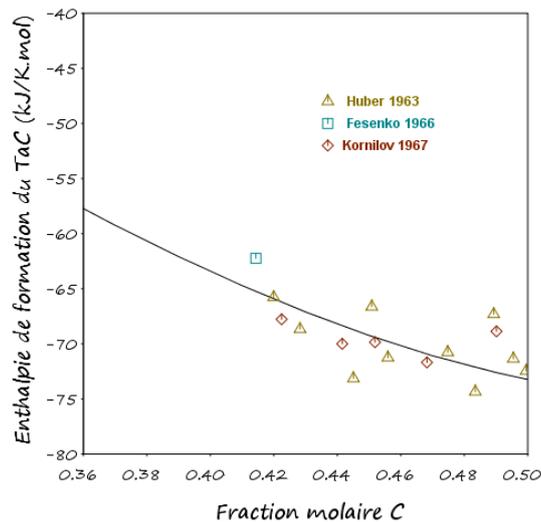


Figure 3.40 : Variation de l'enthalpie de formation TaC_x sous stœchiométrique en fonction de la fraction molaire de carbone et comparaison aux valeurs expérimentales [48-50].

Pour finir, en figure 3.41, les calculs des incréments enthalpiques moyens de TaC_x avec $x=0,7$ puis $x=0,78$ et $x=0,85$ en fonction de la température sont comparés aux données de

Bolgar *et al.* [41]. L'ensemble des comparaisons avec les données expérimentales disponibles dans la littérature permet d'être assez confiant dans la validation de la base de données thermodynamiques décrivant le système binaire Ta-C, tant du point de vue énergétique que du point de vue des diagrammes de phases.

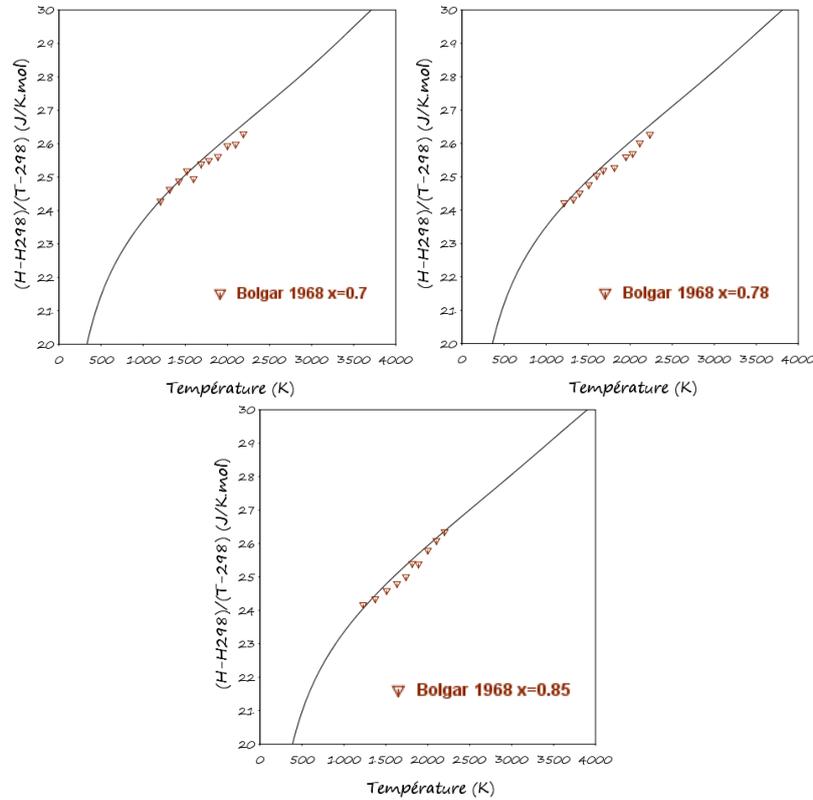


Figure 3.41 : Variation de l'incrément enthalpique moyen de TaC_x ($x=0,7$; $x=0,78$; $x=0,85$) en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales [41].

B. Description du binaire Ta-W

Le système Ta-W est caractérisé par une solubilité complète des deux espèces à l'état solide. Singhal et Worrell [51] ont étudié les propriétés thermodynamiques de la phase solide BCC. La première optimisation thermodynamique de ce système a été réalisée par Krishnan *et al.* [52] en 1987. Turchi *et al.* [53] ainsi que Kaufman *et al.* [54], se basant sur des calculs ab initio ont prédit la présence à basse température d'une phase ordonnée BCC2. Plus récemment, Guo *et al.* [55] ont réalisé une optimisation des paramètres en meilleur accord avec les données expérimentales. Néanmoins, cette dernière optimisation ne modélise pas l'ordonnement de la phase BCC. C'est pourquoi la base de données de Cacciamani *et al.* [6], retenue par cette étude pour ce système, utilise les paramètres d'interactions décrits par Kaufman *et al.* [54] pour la phase BCC, alors que pour la phase liquide les paramètres de Guo *et al.* [55] ont été retenus. Les paramètres optimisés retenus pour la base de données sont présentés en annexe (chapitre 3.VIII). Le diagramme de phases alors obtenu est présenté en figure 3.42.

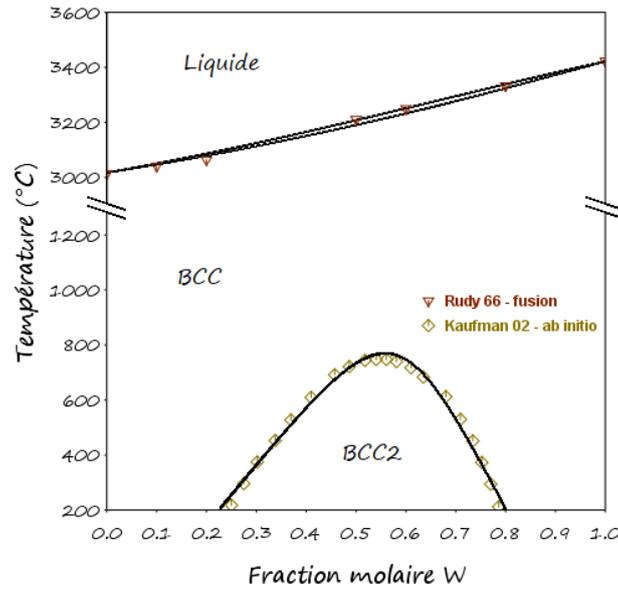


Figure 3.42 : Diagramme de phases du système Ta-W calculé à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude et comparé aux données de la littérature [54, 56].

Afin de valider le système Ta-W d'un point de vue énergétique, l'activité du tantale dans la phase BCC a été calculée et comparée aux données expérimentales obtenues par Singhal [51] (figure 3.43). La figure 3.44, quant à elle, permet la comparaison des données expérimentales [51] avec le calculs de l'enthalpie de formation et de l'énergie de Gibbs de la phase BCC à $T=1200$ K en fonction de la teneur en tantale.

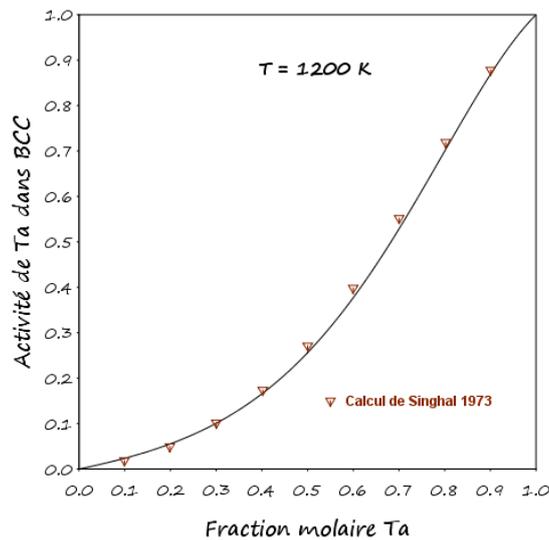


Figure 3.43 : Activité du tantale dans le BCC calculée à $T=1200$ K à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude et comparée aux données expérimentales [51].

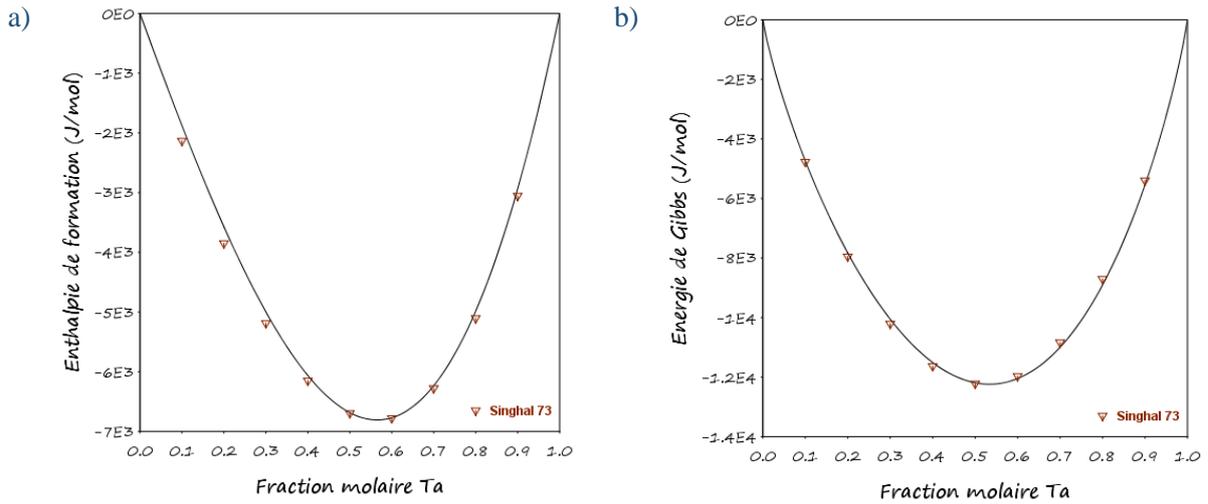


Figure 3.44 : Enthalpie de formation (a) et énergie de Gibbs (b) de la phase BCC calculées à T=1200 K en fonction de la fraction molaire de Ta et comparées aux données expérimentales [51].

L'ensemble des calculs et des comparaisons réalisés permet d'affirmer que la description utilisée pour le binaire Ta-W possède une bonne correspondance avec les données expérimentales [51, 56] et issues de calcul ab initio [53, 54].

C. Description du binaire W-C

Pour l'élaboration de la présente base de données, plusieurs descriptions du système W-C ont été testées. Une première description de ce système a été réalisée par Gustafson en 1986 [57]. Le diagramme de phases ainsi obtenu est présenté en figure 3.45 (a). Ce système a ensuite été révisé par Jonsson en 1993 [58]. Le diagramme de phases obtenu par Jonsson est présenté en figure 3.45 (b).

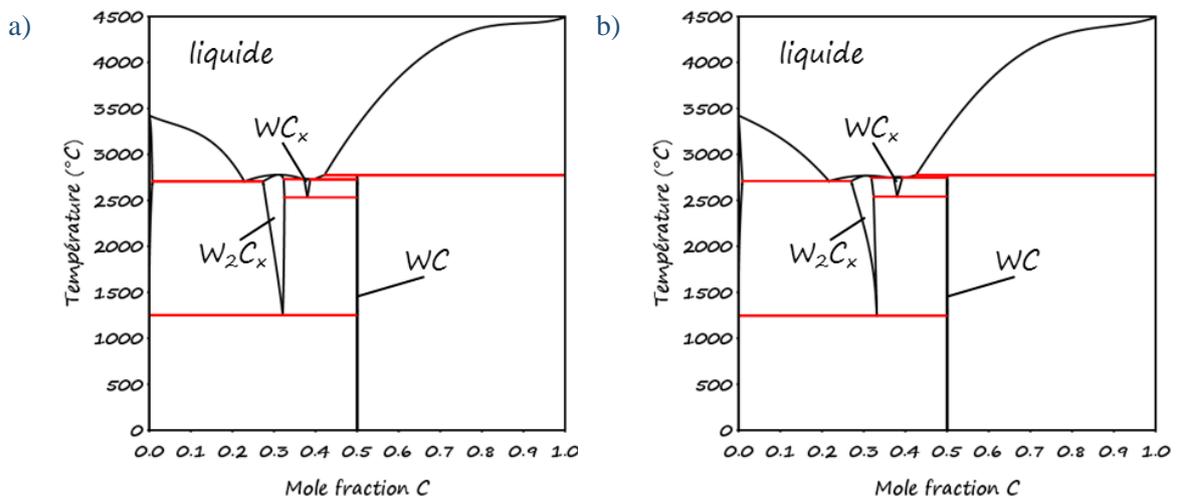


Figure 3.45 : Diagramme de phases du système W-C d'après Gustafson [57] (a) et Jonsson [58] (b).

Même si ces deux descriptions sont très proches l'une de l'autre, leurs différences essentielles résident dans la description de la phase liquide et des propriétés thermochimiques des carbures. En effet, Jonsson a utilisé de nouvelles données de Cp obtenues pour des carbures de types W_2C_x et WC afin d'établir sa description. Le carbure de type WC_x est stable sur une très faible plage de température (entre 2800 K et 3000 K), sa stabilité va donc influencer la solubilité du W dans les carbures cubiques. C'est pour cette raison que Frisk *et al.* [4] préfèrent la description de Jonsson à celle de Gustafson pour laquelle la solubilité dans le carbure cubique est d'après eux sous-estimée. Notons que cette hypothèse est en parfait accord avec les observations expérimentales de Kurlov *et al.* [59]. Concernant le carbure W_2C_x il apparaît dans la littérature sous trois formes allotropiques [60] : hexagonal entre 1250 °C et 2097 °C, orthorhombique entre 2097 °C et 2397 °C / 2477 °C et HCP entre 2397 °C / 2477 °C et 2783 °C [59]. A des fins de simplification, Gustafson [57] a traité ce carbure comme un unique HCP dans sa description sur toute la plage de température. Le carbure W_2C_x a été considéré, dans cette étude, comme une solution de carbone interstitiel dans une matrice de tungstène de structure HCP. Les paramètres optimisés retenus pour la base de données sont présentés en annexe (chapitre 3.VIII). Le diagramme de phases binaire du système W-C calculé à 1 bar est présenté en figure 3.46.

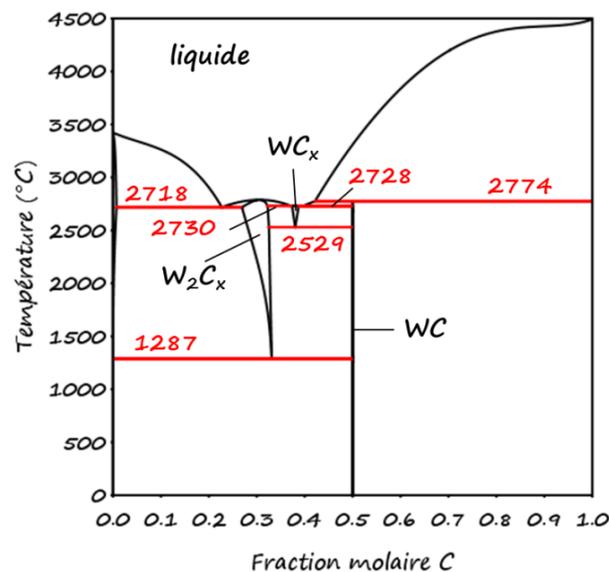


Figure 3.46 : Diagramme de phases du système W-C calculé à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.

On peut noter sur ce diagramme du système W-C l'existence de plusieurs équilibres invariants. Les données calculées sont comparées aux valeurs de la littérature dans le tableau 3.14. La bonne correspondance entre ces valeurs peut être remarquée.

Equilibre	type	T _{exp.} (°C)	T _{calc.} (°C)	X _{Cexp.}	X _{Ccalc.}	références
liquide ⇌ W ₂ C _x	congruente	2776 ± 12 / 2779 / 2785 ± 12	2787	0,310/0,312 /0,306	0,306	[61]/[57] /[59]
liquide ⇌ W ₂ C _x + WC _x	eutectique	2735 ± 12 / 2731 / 2755 ± 5	2730	0,375/0,373	0,372	[61]/[57] /[59]
liquide ⇌ WC _x	congruente	2754 ± 12 / 2732 / 2755	2731	0,390/0,376	0,377	[61]/[57] /[59]
liquide ⇌ WC _x + WC	eutectique	2720 ± 12 / 2729	2728	0,415/0,396	0,396	[61]/[57]
liquide + Graphite ⇌ WC	péritectique	2774 ± 4 / 2776	2774	0,5/0,5	0,5	[61]/[57]
liquide ⇌ W ₂ C _x + BCC	eutectique	2715	2718	0,235	0,227	[59]
W ₂ C _x ⇌ BCC + WC	eutectoïde	1250	1287	0,326	0,331	[59]
WC _x ⇌ WC + W ₂ C _x	eutectoïde	2525 ± 5	2529	0,382	0,380	[59]

Tableau 3.14 : Température et concentration en carbone des équilibres invariants du système W-C calculées et comparées aux valeurs de la littérature.

Le diagramme de phases du système W-C ainsi calculé est comparé, sur les figures 3.47 et 3.48, aux points expérimentaux disponibles dans la littérature.

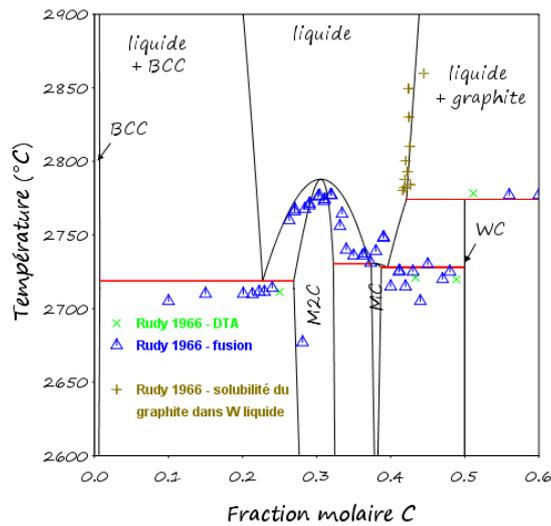


Figure 3.47 : Diagramme de phases du système W-C calculé et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature [56].

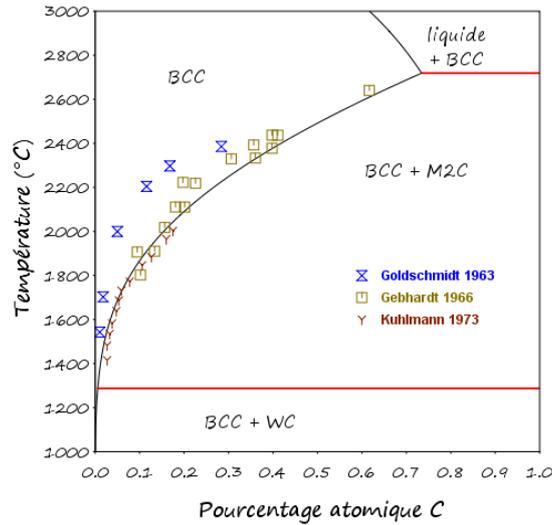


Figure 3.48 : Diagramme de phases du système W-C calculé et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature [37, 62, 63].

Ces deux figures montrent un bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales. Toutefois, la figure 3.48 montre que les paramètres obtenus par Gustafson [57] et utilisés pour ce calcul semblent négliger les données de Goldschmidt *et al.* [62] pour être ajustés à celles de Gebhardt *et al.* [37] et Kuhlmann [63]. Afin de valider la base de données thermodynamiques, des comparaisons énergétiques entre valeurs expérimentales et calculées sont réalisées pour le WC. Par exemple l'incrément enthalpique moyen, défini par la variation d'enthalpie divisée par la variation de température, peut être calculé et comparé aux données de la littérature (figure 3.49). Cette figure montre un très bon accord avec les données de la littérature.

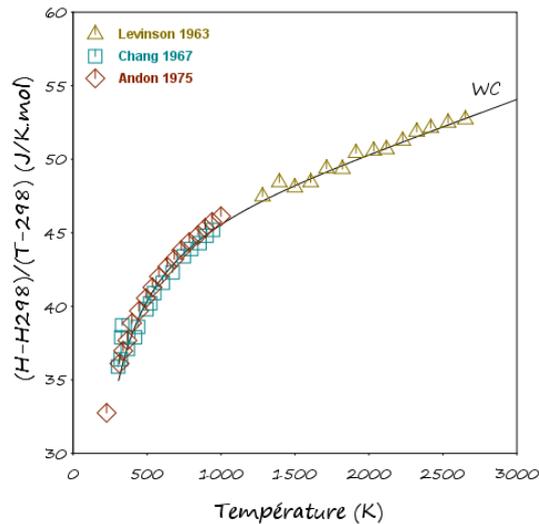


Figure 3.49 : Variation de l'incrément enthalpique moyen du WC en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales [42, 43, 64].

Le calcul du potentiel carbone présenté en figure 3.50 est en accord avec les mesures de Gleiser *et al.* [65] et Gupta *et al.* [66]. Cependant, les données de Colters semblent être faussées.

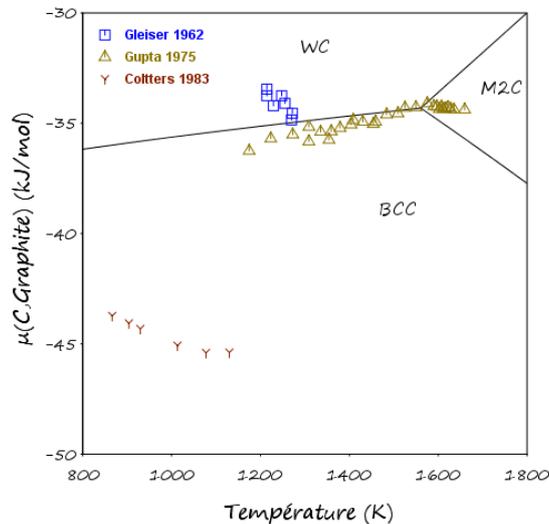


Figure 3.50 : Diagramme de phases en fonction du potentiel chimique du carbone dans le graphite et comparaison avec la littérature [65-67].

L'ensemble des comparaisons avec les données expérimentales disponibles dans la littérature permet d'être assez confiant dans la validation de la base de données thermodynamiques (voir annexe chapitre 3.VIII) décrivant le système binaire W-C, tant du point de vue énergétique que du point de vue des diagrammes de phases.

IV. Description du ternaire Ta-W-C

Le système ternaire Ta-W-C a été étudié expérimentalement par Rudy *et al.* [68] et Rudy [56]. Ces études ont principalement porté sur les températures comprises entre 1500 °C et 2200 °C en utilisant des techniques telles que les analyses DRX et DTA. D'après la littérature aucun composé défini ternaire ne semble être mis en évidence. Ainsi, comme le permet la méthode CALPHAD, Frisk [5] a obtenu le système ternaire en combinant les systèmes binaires puis en optimisant les paramètres d'interactions ternaires. Ces derniers paramètres ont été réutilisés par Cacciamani [6] et sont retenus dans cette étude, bien que la description du binaire Ta-W diffère légèrement de celle de Frisk [5] par la prise en compte de l'ordonnement de la phase BCC pour les faibles températures.

La figure 3.51 présente une coupe isotherme du diagramme de phases ternaire Ta-W-C calculée à 1600 °C à partir de la description du système rapportée en annexe (chapitre 3.VIII).

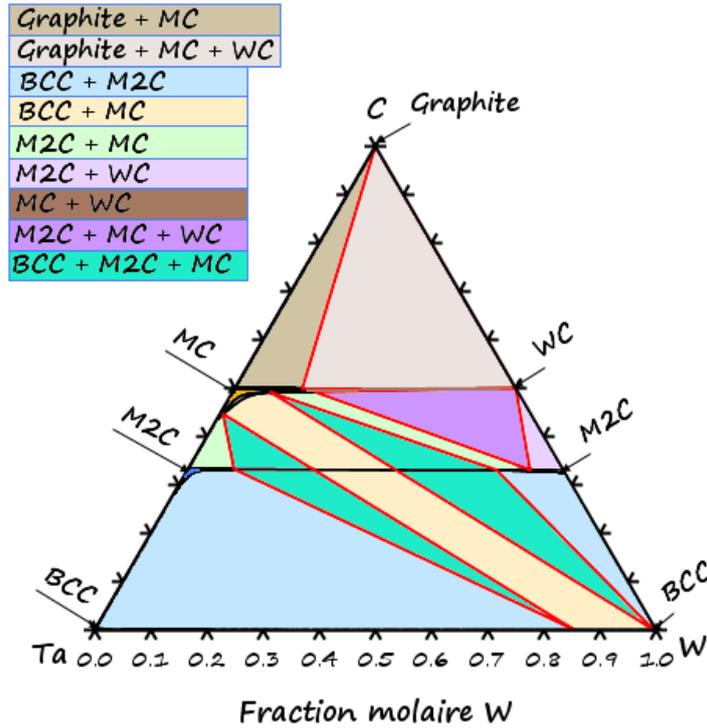


Figure 3.51 : Coupe isotherme à 1600 °C du diagramme de phases Ta-W-C calculée à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.

Afin de confronter la base de données avec les données de la littérature, trois sections isothermes du diagramme de phases sont comparées aux points expérimentaux de Rudy [56] et Rudy *et al.* [68] en figure 3.52 (T=1500 °C et T=2200 °C) et figure 3.53 (T=1700 °C). Ces trois diagrammes illustrent que les calculs réalisés présentent une bonne correspondance avec les données expérimentales.

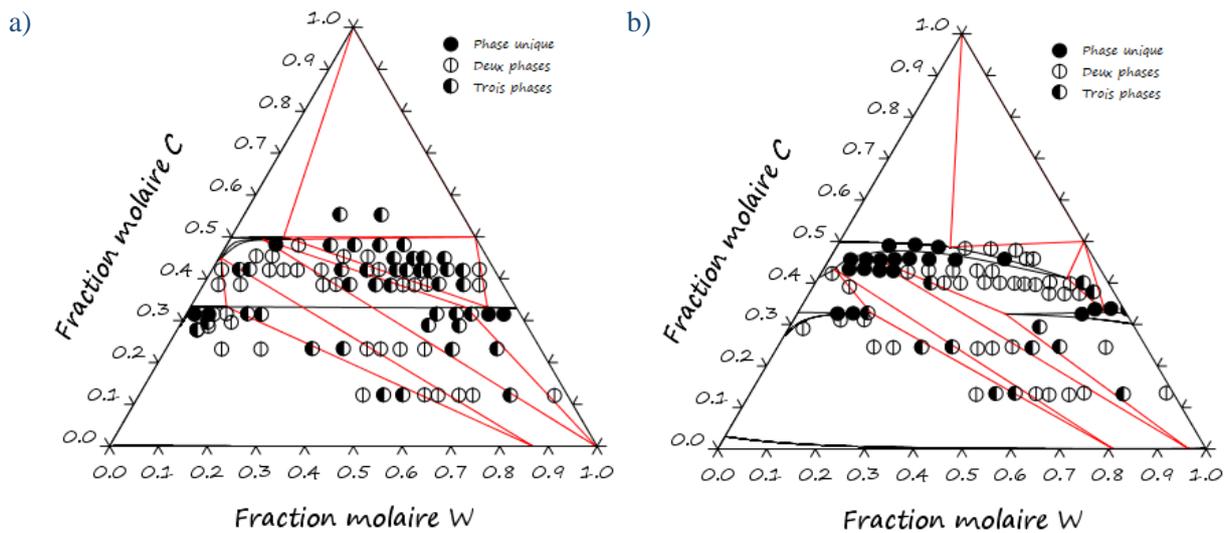


Figure 3.52 : Coupes isothermes à 1500 °C (a) et 2200 °C (b) du diagramme de phases Ta-W-C calculées et comparées aux données expérimentales de Rudy [56].

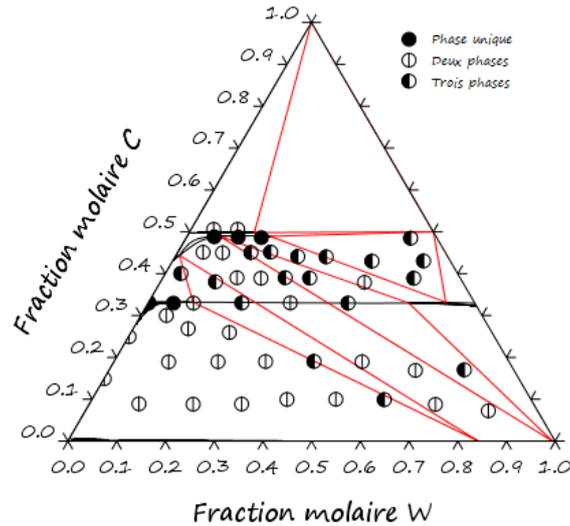


Figure 3.53 : Coupe isotherme à 1700 °C du diagramme de phases Ta-W-C calculée et comparée aux données expérimentales de Rudy *et al.* [68].

Le diagramme de phases pseudo-binaire $TaC_{0.32}-WC_{0.32}$ a également été calculé et comparé aux valeurs expérimentales de Rudy [56] en figure 3.54. Celui-ci présente un bon accord entre le calcul et les données expérimentales bien que dans le domaine du mélange de phases BCC + M_2C , Rudy [56] ne relevait qu'une phase unique.

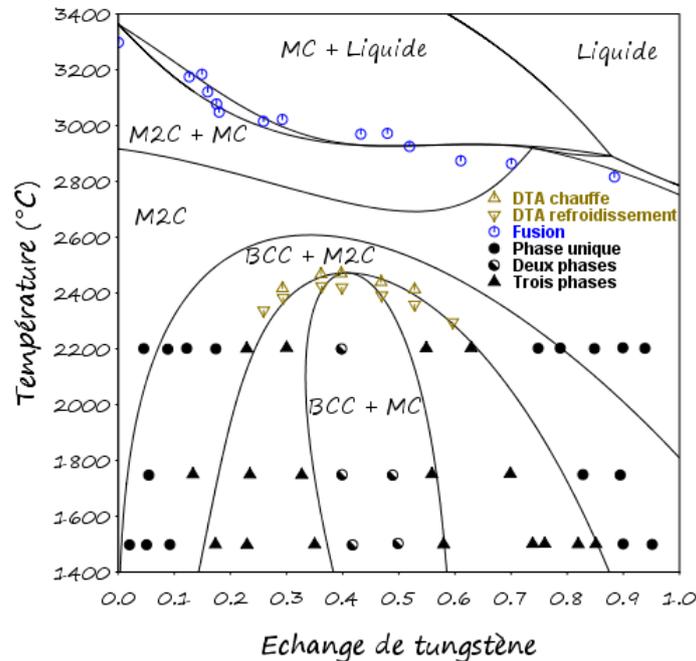


Figure 3.54 : Diagramme pseudo-binaire du $(Ta,W)_2C$ calculé avec $x(C)=0,32$ et comparé aux données expérimentales de Rudy [56].

Enfin l'échange maximal de tungstène (défini par : $\frac{y_W}{y_W + y_{Ta}}$ avec y_i la fraction molaire de l'élément i) dans le carbure MC est présenté en figure 3.55. Un léger décalage est observé avec

les données de Rudy [56], cependant le calcul présente un bon accord avec les valeurs expérimentales.

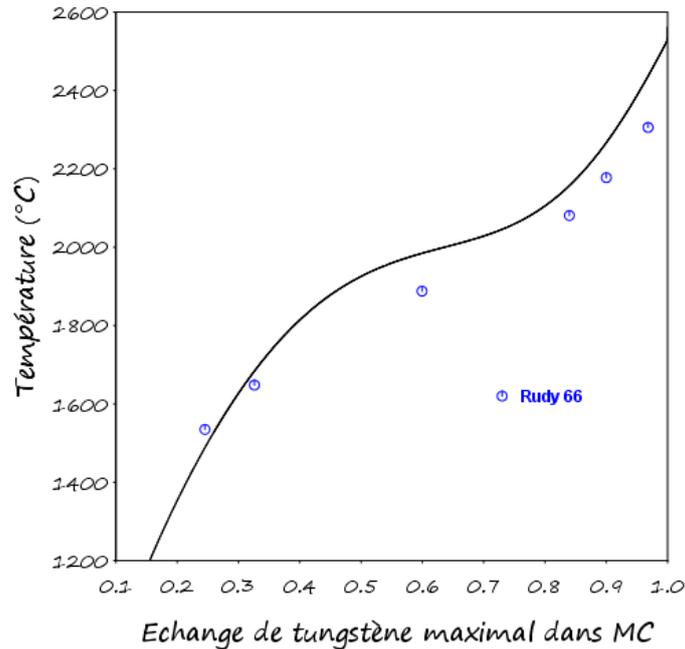


Figure 3.55 : Echange maximal de tungstène dans le carbure MC calculé et comparé aux données expérimentales de Rudy [56].

L'ensemble des descriptions validées par comparaisons aux données expérimentales et ainsi retenues sont regroupées dans une base de données thermodynamiques présentée en annexe (chapitre 3.VIII). Cette base donne la possibilité de réaliser des calculs pour le système Ta-W-C notamment avec différentes proportions et températures, ce qui permet ainsi de mieux comprendre les comportements et les mécanismes mis en jeu lors de la cémentation des alliages de Ta-W.

V. Application au cas de la cémentation de l'alliage TaW2,5%

La thèse de Cotton [69] sur le tantale pur avait étudié les phases mises en jeu lors de la cémentation : une couche de TaC_x en surface, une couche de Ta_2C_x sous-jacente et du tantale avec du carbone en solution solide à cœur. Cependant, après cémentation de l'alliage TaW2,5% (Ta97,5wt.% - W2,5wt.%) étudié par la présente thèse, le résultat n'est pas directement comparable à celui obtenu avec du tantale pur. Aussi, la base de données thermodynamiques qui a été obtenue pour le système ternaire Ta-W-C permet, par le biais de calculs thermodynamiques, d'étudier la cémentation de cet alliage ainsi que le rôle joué par le tungstène.

Dans le cadre de cette étude, l'approche proposée par Cacciamani *et al.* [6] avec l'utilisation des phases MC et M₂C a été adoptée. La phase MC, correspondant aux carbures de type MC (TaC_x, WC_x), est une phase cubique faces centrées avec le carbone dans les sites interstitiels octaédriques. La phase M₂C, quant à elle, est une phase hexagonale compacte avec le carbone dans les sites interstitiels octaédriques. Elle correspond aux carbures de type M₂C (Ta₂C_x, W₂C_x). La phase WC est considérée indépendamment de MC et M₂C car elle est une phase stœchiométrique. Les phases utilisées pour ce système sont détaillées plus précisément dans la partie chapitre 3.I; les paramètres thermodynamiques associés sont présentés en annexe (chapitre 3.VIII).

A partir de la description retenue pour le système, une coupe isotherme à 1600 °C du diagramme de phases ternaire Ta-W-C peut être calculée dans un premier temps. Cette coupe est présentée en figure 3.56 (gauche). La figure 3.56 (droite) est un diagramme de phases pseudo-binaire TaW2,5% - C ; c'est-à-dire que le ratio Ta/W est fixé et correspond à celui de l'alliage Ta97,5wt.% - W2,5wt.%, alors que la fraction de carbone varie. Sur la coupe isotherme, le tracé en pointillé du ratio TaW2,5% constant (avec C variant) correspond donc à la ligne en pointillé tracée à 1600 °C sur le diagramme pseudo-binaire.

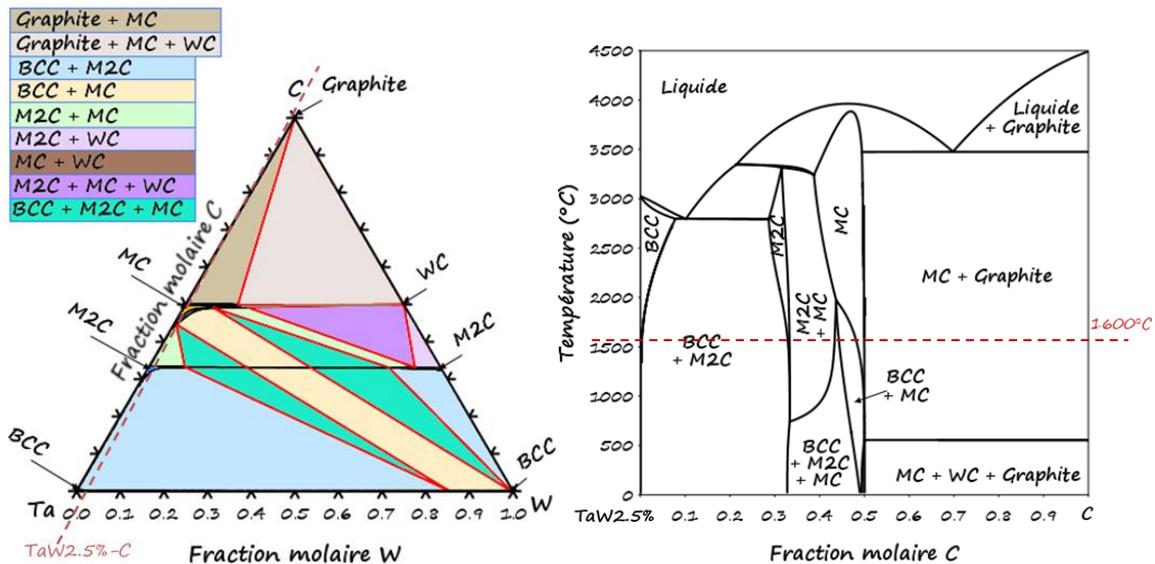


Figure 3.56 : Coupe isotherme à 1600 °C du diagramme de phases ternaire Ta-W-C (gauche) et diagramme de phases pseudo-binaire TaW2,5% - C (droite) calculés à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.

La cémentation est un enrichissement en carbone qui se fait par diffusion de cet élément depuis la surface. Ainsi dans le cas de la cémentation de l'alliage TaW2,5%, la concentration en carbone va diminuer progressivement de la surface (X(C)=0,5) vers le cœur de l'échantillon de TaW2,5% (X(C)=0). Ici, la température de cémentation choisie est de 1600 °C. En se plaçant sur le diagramme pseudo-binaire (figure 3.56 droite) à cette température (ligne en pointillé) ,

les phases présentes dans un échantillon pendant la cémentation peuvent être repérées en fonction de l'enrichissement en carbone, et donc en fonction de l'éloignement de l'interface gaz/métal. D'après ce diagramme, à la surface d'un échantillon de TaW2,5% cémenté à 1600 °C, la phase MC est présente. En s'éloignant de la surface (et donc en diminuant la concentration en carbone) le mélange de phases BCC + MC devrait apparaître, puis BCC + M₂C + MC. Plus profondément, le mélange M₂C + MC est présent avant de céder la place à la phase M₂C seule. Par la suite, le mélange de phases BCC + M₂C apparait. Enfin, la phase BCC avec du carbone en solution solide est présente au cœur de l'échantillon.

Cette lecture du diagramme de phases permet d'interpréter la micrographie d'une coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1h à 1600 °C (figure 3.57). Il faut cependant noter que les phases ont pu évoluer lors du refroidissement après cémentation. Sur cette micrographie, deux couches se distinguent particulièrement : une couche superficielle homogène (zone 1) et une couche lamellaire sous-jacente (zone 2). La couche superficielle correspond à une couche de carbure MC, alors que la couche lamellaire est le mélange BCC + M₂C. La partie inférieure de la micrographie (zone 3) correspond au domaine de la phase BCC avec du carbone en solution solide. Cette description a été confirmée par des analyses EBSD réalisées sur des échantillons cémentés. Une cartographie des phases, obtenue par analyse EBSD sur la coupe d'un échantillon cémenté 1h à 1600 °C, est présentée en figure 3.58.

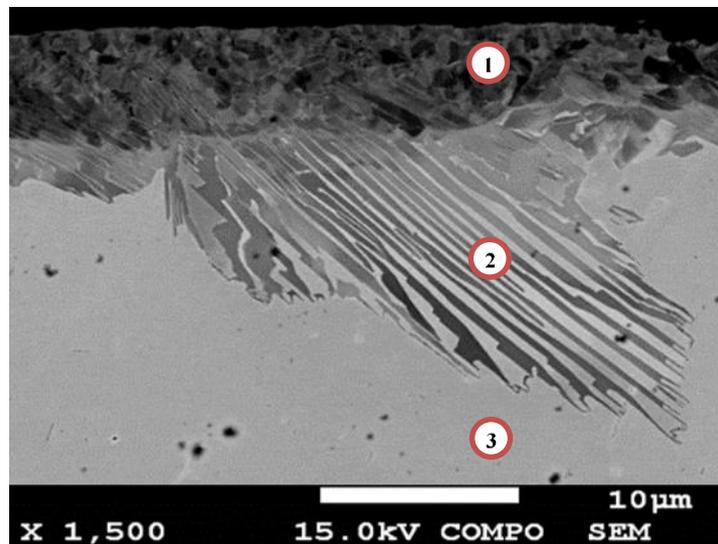


Figure 3.57 : Micrographie sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.
1=MC, 2=BCC + M₂C, 3=BCC

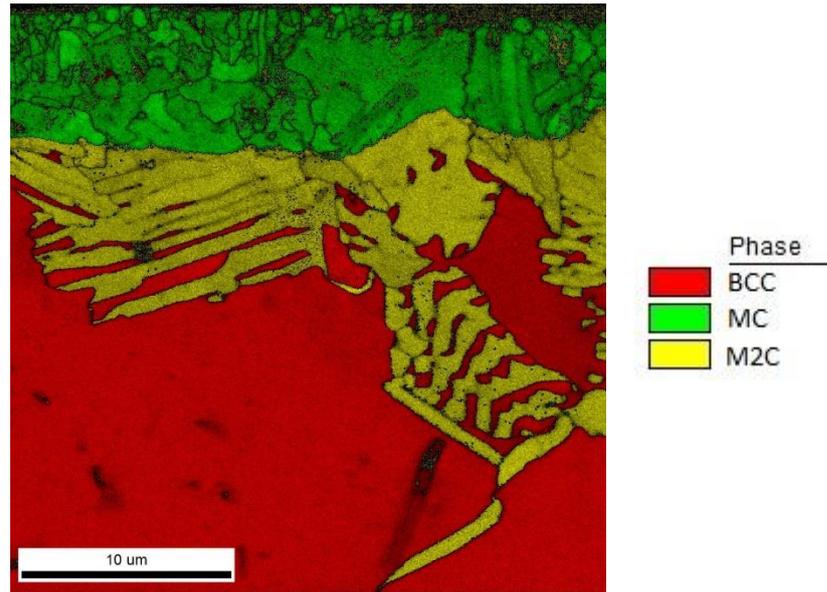


Figure 3.58 : Cartographie des phases obtenue par analyse EBSD sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

Cette figure 3.58 révèle la présence des phases BCC, M₂C et MC ainsi que du mélange de phases BCC + M₂C. Cependant, les autres mélanges de phases (BCC + M₂C + MC, BCC + MC et M₂C + MC) présents à 1600 °C sur le diagramme de phases pseudo-binaire TaW2,5% - C (figure 3.56) ne sont pas repérés sur cette figure.

Ainsi, dans le but de mieux comprendre l'évolution des phases lors de la cémentation, le calcul de la fraction molaire des phases à T=1600 °C en fonction de l'enrichissement en carbone a été réalisé et est présenté en figure 3.59.

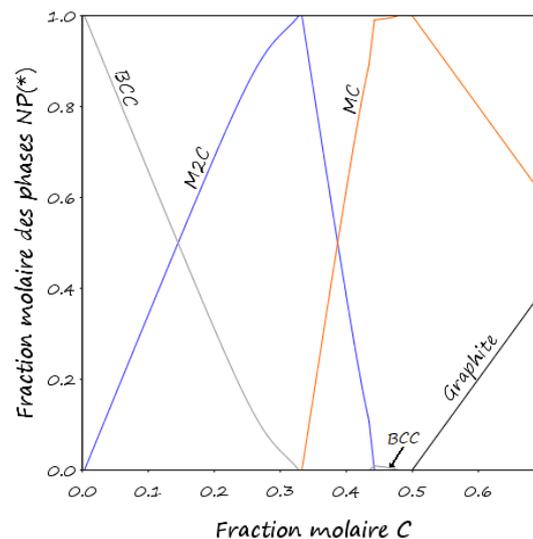


Figure 3.59 : Fraction des phases calculée à T=1600 °C pour du TaW2,5% en fonction de l'enrichissement en carbone.

Sur la figure 3.60, trois zones de la figure précédente ont été agrandies afin de souligner la présence des phases seules. Le domaine d'existence de la phase BCC seule ($X(C) < 0,0033$) peut être repéré sur la figure 3.60.a. De même, le domaine où les carbures de type M_2C sont seuls présents ($0,328 < X(C) < 0,333$) peut être repéré sur la figure 3.60.b. Enfin, la figure 3.60.c permet de noter la plage de concentration en carbone pour laquelle seuls les carbures de type MC sont présents ($0,479 < X(C) < 0,50$). Au-delà de ces domaines de concentrations particuliers, les figures 3.59 et 3.60 permettent de visualiser l'évolution des proportions entre les phases quand l'alliage est enrichi en carbone.

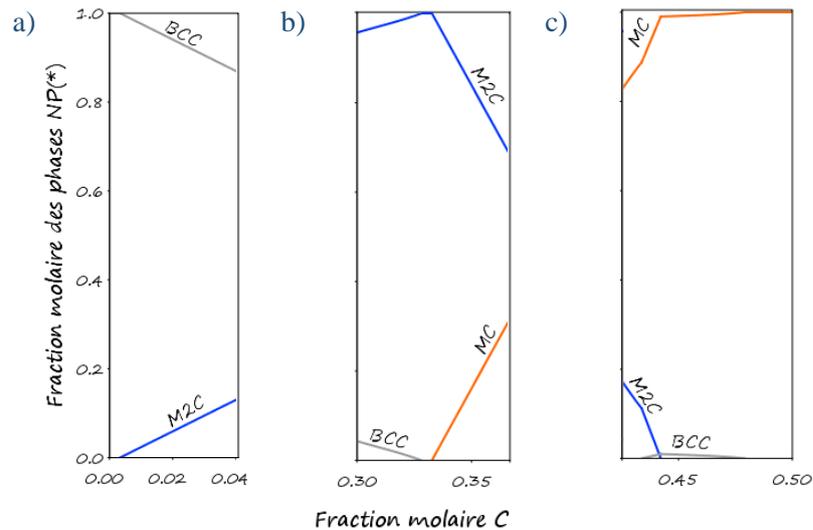


Figure 3.60 : Fraction des phases calculée à $T=1600\text{ °C}$ pour du TaW2,5% en fonction de l'enrichissement en carbone.

La figure 3.61, quant à elle, présente la fraction molaire de tungstène au sein de chacune des phases, en fonction de l'enrichissement en carbone. Ce calcul traduit la répartition du tungstène dans les phases au fur et à mesure de l'enrichissement en carbone qui a lieu lors de la cémentation.

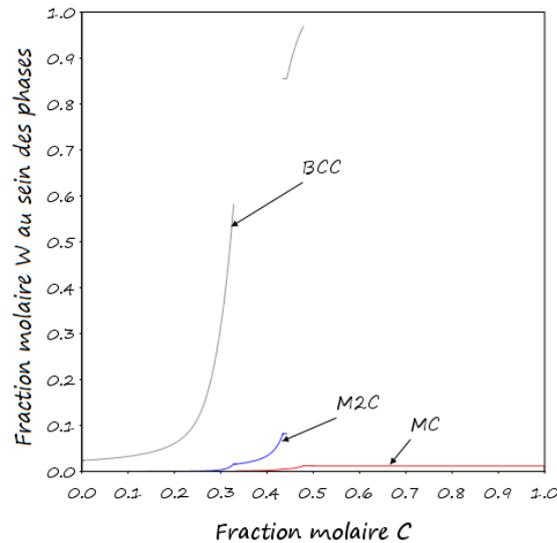


Figure 3.61 : Fraction molaire de tungstène dans chaque phase calculée à $T=1600\text{ °C}$ pour du TaW2,5% en fonction de l'enrichissement en carbone.

La cémentation impliquant un enrichissement progressif en carbone par sa diffusion depuis la surface vers le cœur de l'échantillon, les phases les plus riches en carbone apparaissent à partir des phases plus pauvres. Le déroulé chronologique de la cémentation est obtenu en étudiant spatialement l'échantillon. Le cœur, où la fraction en carbone est supposée nulle ($X(C)=0$), correspond à l'échantillon non cémenté. En se rapprochant de la surface ($X(C)=0,5$), l'enrichissement en carbone est de plus en plus fort et la cémentation est de plus en plus avancée. Ces dernières figures permettent alors de proposer une chronologie de l'évolution des phases pendant la cémentation à 1600 °C de l'alliage de tantale. Ce déroulé est présenté ci-dessous.

- Dans un premier temps, en partant de la gauche du diagramme présenté en figure 3.60.a, pour $X(C) < 0,0033$, seule la phase BCC est observée. Le carbone est alors en solution solide dans la phase BCC. Ceci correspond à la matrice de l'échantillon (figure 3.57 zone 3).
- Lorsque l'enrichissement continue et $0,0033 < X(C) < 0,328$ (figure 3.59), la phase BCC se sature en carbone, des carbures de type M_2C sont alors formés tandis que la phase BCC disparaît progressivement. Ceci correspond à la formation de la couche lamellaire (figure 3.57 zone 2). En mettant la figure 3.61 en regard de la figure 3.59 sur ce domaine de concentration, il est possible de voir que le carbure de type M_2C se formant alors est très pauvre en tungstène. En conséquence de la proportion croissante des carbures de type M_2C , la phase BCC restante s'enrichit progressivement en tungstène. Expérimentalement, l'enrichissement en tungstène

des lamelles de phase BCC a été confirmé par microanalyse par spectrométrie des rayons X (EDS). D'après la littérature [70, 71], le tungstène et le tantale diffusent perpendiculairement au flux de carbone afin d'enrichir le carbure de type M_2C en tantale et la phase BCC en tungstène. La formation des lamelles M_2C/BCC pourrait donc trouver son origine dans cette diffusion latérale de Ta et W.

- Quand l'enrichissement en carbone augmente encore et que $0,328 < X(C) < 0,333$ (figure 3.60.b), toute la phase BCC est transformée en carbures de type M_2C , il y a donc dans ce domaine 100% de carbures de type M_2C . Expérimentalement, ceci est observé à la base des lamelles.
- Sur la figure 3.59, pour $0,333 < X(C) < 0,434$ l'enrichissement en carbone conduit à la transformation progressive des carbures de type M_2C en carbures de type MC. D'après la figure 3.61, les carbures de type MC formés sont plus pauvres en tungstène que ceux de type M_2C . Ainsi, à mesure que les carbures de type M_2C disparaissent, la part restante de ces carbures s'enrichit en tungstène. Pour $0,434 < X(C) < 0,442$ (figure 3.60.c), du fait de la proportion croissante des carbures de type MC pauvres en tungstène, la limite de solubilité en tungstène est atteinte dans les carbures de type M_2C . Les figures 3.61 et 3.60.c permettent d'observer la réapparition d'une faible proportion de phase BCC très riche en tungstène. Le système serait alors décrit par un mélange des deux types de carbures, MC et M_2C , et de la phase BCC.

Quand l'enrichissement continue et que $0,442 < X(C) < 0,479$ (figure 3.60.c), tous les carbures de type M_2C ont été enrichis en carbone et transformés en mélange MC + BCC. La disparition progressive de la phase BCC est alors observée au profit de la phase MC qui s'enrichit en tungstène.

Expérimentalement, les mélanges de phases $M_2C + MC$, $BCC + M_2C + MC$ et $BCC + MC$ n'ont pas été repérés ($0,333 < X(C) < 0,479$). Toutefois, si ces mélanges sont présents, ils devraient être situés dans la zone de transition entre la couche lamellaire (figure 3.57 zone 2) et la couche de surface (figure 3.57 zone 1). De plus, les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique, alors que la diffusion du carbone pendant la cémentation éloigne de cet équilibre ; ceci peut expliquer le fait que les mélanges de phases transitoires entre les carbures de types M_2C et MC ne sont pas relevés expérimentalement.

- Enfin, pour un enrichissement tel que $0,479 < X(C) < 0,50$ (figure 3.57 zone 1), toute la phase BCC a été consommée et seuls les carbures de type MC sont présents. Ceci est l'enrichissement maximum atteint lors de la cémentation de l'alliage.

Afin de compléter les données expérimentales et de confirmer le scénario de cémentation présenté ci-dessus, des analyses par spectrométrie Auger (AES) pourraient être effectuées. Ces dernières analyses permettraient de réaliser une cartographie des éléments au sein des couches cémentées, et ainsi d'observer l'évolution de la répartition des éléments en fonction de la profondeur et donc de l'enrichissement en carbone.

Enfin, la question de l'influence de la quantité de tungstène dans l'alliage se pose. Pour cela, la figure 3.62 présente l'énergie de Gibbs du système à 1600 °C en fonction de l'enrichissement en carbone pour différentes nuances de TaW. Ainsi, il apparaît sur cette figure que le tungstène déstabilise le système pour des enrichissements en carbone avec $X(C) > 0,25-0,3$ alors qu'il le stabilise pour les enrichissements plus faibles (correspondant au mélange de phases BCC + M_2C). Cependant, ce calcul ne prend pas en compte la diffusion des éléments, il est alors difficile de conclure sur le rapport des cinétiques de croissance entre les alliages et le tantale pur.

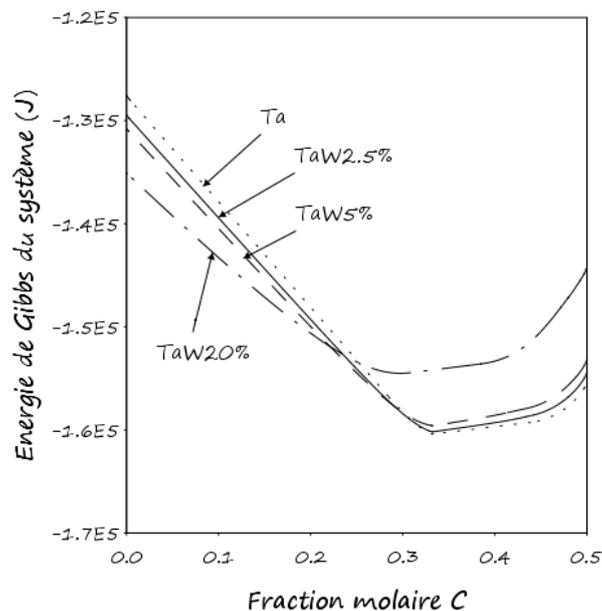


Figure 3.62 : Energie de Gibbs du système calculée à $T=1600$ °C pour différents alliages en fonction de l'enrichissement en carbone.

VI. Conclusion

Pour conclure, une synthèse vis-à-vis des phases cristallines présentes dans le système Ta-W-C et des modèles associés a été réalisée dans un premier temps. L'approche proposée par Cacciamani *et al.* [6] avec l'utilisation de phases MC et M₂C a été utilisée. Les modèles thermodynamiques utilisés pour la démarche CALPHAD ont ensuite été étudiés pour chaque phase et les paramètres thermodynamiques associés ont été obtenus en se basant principalement sur les travaux de Frisk [5] et Cacciamani *et al.* [6]. Ainsi, l'étude des binaires Ta-W, Ta-C et W-C puis du ternaire Ta-W-C ont permis de confronter les descriptions thermodynamiques de la littérature. Pour chaque système, les descriptions retenues ont alors été confrontées aux données expérimentales, tant du point de vue énergétique que du point de vue des diagrammes de phases. Ces comparaisons ont pu confirmer la pertinence de la description de ces systèmes.

La description du système ternaire Ta-W-C étant cohérente avec les données expérimentales, des calculs relatifs à la cémentation de l'alliage d'intérêt (Ta97,5wt.% - W2,5wt.%) ont été menés. Bien que ne tenant pas compte de la diffusion des éléments, ces calculs ont permis d'apporter une meilleure compréhension de la formation et de l'évolution des phases lors d'un enrichissement en carbone. Ainsi, un scénario correspondant à la cémentation de l'alliage a été établi et détaillé. Ce scénario a été confirmé par des résultats expérimentaux (analyses EDS, EBSD). Une métallographie de la coupe d'un échantillon cémenté a alors été présentée et expliquée en regard des calculs réalisés.

Cette étude a permis d'améliorer la compréhension du système ternaire Ta-W-C et de la cémentation de l'alliage Ta97,5wt.% - W2,5wt.%. Afin de compléter cette étude, les phénomènes diffusifs pourraient être pris en compte en élaborant une base de données relative à la diffusion et en l'utilisant avec par exemple le module de diffusion DICTRA de Thermo-Calc. Ceci permettrait d'étudier les cinétiques de croissance des couches pour l'alliage. Cependant, face au manque de données dans la littérature, l'élaboration d'une telle base ne sera pas réalisée dans le cadre de la thèse. L'étude pourrait également être complétée par des analyses supplémentaires EBSD couplées avec des analyses AES ; ce qui permettrait d'observer expérimentalement les phases cristallines présentes sur un échantillon cémenté, tout en ayant également la répartition des éléments au sein de ces phases.

VII. Références bibliographiques

- [1] L. Kaufman and H. Bernstein, “Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals,” in *Refractory Materials*, vol. 4, New York: Academic Press, 1970.
- [2] N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams : A Comprehensive Guide*. Elsevier Science, 1998.
- [3] H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge University Press, 2007.
- [4] K. Frisk, L. Dumitrescu, M. Ekroth, B. Jansson, O. Kruse, and B. Sundman, “Development of a database for cemented carbides: Thermodynamic modeling and experiments,” *J. Phase Equilibria*, vol. 22, no. 6, p. 645–655, 2001.
- [5] K. Frisk, “A Thermodynamic analysis of the Ta-W-C and the Ta-W-C-N systems,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 90, p. 704–711, 1999.
- [6] G. Cacciamani, G. Roncallo, Y. Wang, E. Vacchieri, and A. Costa, “Thermodynamic modelling of a six component (C-Co-Cr-Ni-Ta-W) system for the simulation of Cobalt based alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 730, p. 291–310, 2018.
- [7] B. Sundman, B. Jansson, and J.-O. Andersson, “The Thermo-Calc databank system,” *Calphad*, vol. 9, no. 2, p. 153–190, 1985.
- [8] A. T. Dinsdale, “SGTE Data for Pure Elements,” *Calphad*, vol. 15, no. 4, p. 317–425, 1991.
- [9] R. G. Colters, “Thermodynamics of Binary Metallic Carbides: A Review,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 76, p. 1–50, 1985.
- [10] P. Gustafson, “Evaluation of the thermodynamic properties of tungsten,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 6, no. 4, p. 395–409, 1985.
- [11] M. Margules, “Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen,” *Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften Wien Math. Klasse II*, vol. 104, p. 1243–1278, 1895.
- [12] O. Redlich and A. T. Kister, “Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions,” (*Thermodynamics Nonelectrolyte Solut.*, vol. 40, no. 2, p. 345–348, 1948.
- [13] A. D. Pelton and C. W. Bale, “Legendre Polynomial Expansions of Thermodynamic Properties of Binary Solutions,” *Metall. Trans. A*, vol. 17, no. June, p. 1057–1063, 1986.
- [14] Thermo-Calc Software, SSUB5 SGTE Substances Database, (Accès : 14-12- 2018).
- [15] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, and J. Agren, “A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization,” *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. 1, p. 261–266, 1985.
- [16] J.-O. Andersson, A. Fernandez Guillermet, M. Hillert, B. Jansson, and B. Sundman, “A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers,” *Acta Metall.*, vol. 34, no. 3, p. 437–445, 1986.
- [17] M. Hillert, “The compound energy formalism,” *J. Alloys Compd.*, vol. 320, p. 161–176,

- 2001.
- [18] M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of binary alloys*. New York: McGraw-Hill, 1958.
- [19] R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*. New York: McGraw-Hill, 1965.
- [20] E. K. Storms, “The refractory carbides,” *New York Acad. Press*, p. 82–93, 1967.
- [21] F. A. Shunk and M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys : second Supplement*. New York: McGraw-Hill, 1969.
- [22] O. Kubaschewski, Y. I. Gerassimov, V. I. Lavrentev, O. Goldbeck, D. T. Livey, and R. Ferro, “Tantalum: Physico-chemical Properties of Its Compounds and Alloys,” *At. Energy Rev.*, no. 3 Special issue IAEA, 1972.
- [23] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. American Society for Metals, Ohio: Metals Park, 1973.
- [24] E. Rudy and D. P. Harmon, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part I Volume V, 1965.
- [25] B. Lönnberg, “Thermal expansion studies on the subcarbides of group V and VI transition metals,” *J. Less-Common Met.*, vol. 120, p. 135–146, 1986.
- [26] C. F. Zalabak, “The melting points of tantalum carbides and of tungsten,” Report No. NASA-TN-D-761, 1961.
- [27] R. V. Sara and C. E. Lowell, “Research Study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures,” Report No. WADDTR60-140, Part V, 1964.
- [28] S. P. Garg, N. Krishnamurthy, and R. Krishnan, *Phase diagrams of binary Tantalum Alloys*. Calcutta: The Indian Institute of Metals, 1996.
- [29] K. Frisk and A. Fernandez Guillermet, “Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 238, p. 167–179, 1996.
- [30] Landolt-Börnstein New Series IV/19B2, *Binary systems*. SGTE, 2004.
- [31] R. V. Sara, C. E. Lowell, and R. T. Dolloff, “Research Study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures,” Report No. WADDTR60-140, Part IV, 1963.
- [32] R. Lesser and G. Brauer, “Karbidgephasen des Tantals,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 49, p. 622–626, 1958.
- [33] A. L. Bowman, “The variation of lattice parameter with carbon content of tantalum carbide,” *J. Phys. Chemistry*, vol. 65, p. 1596–1598, 1961.
- [34] D. A. Vaughan, O. M. Stewart, and C. M. Schwartz, “Determination of interstitial solid-solubility limit in tantalum and identification of the precipitate phases,” Report No. BMI-1472 UC-25, 1960.
- [35] E. Fromm and U. Roy, “The high-temperature solid solubility limit of carbon in

- tantalum,” *J. Less-Common Met.*, no. 8, p. 73–75, 1965.
- [36] L. Dubrovskaya, G. Shveikin, and P. Geld, “.”, *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 17, p. 68, 1964.
- [37] E. Gebhardt, E. Fromm, and U. Roy, “.”, *Zeitschrift für Met.*, vol. 57, p. 682, 1966.
- [38] A. A. Gavrish, M. P. Glazunov, Y. M. Korolev, V. I. Spitsyn, and G. K. Fedoseev, “Determination of phase components of tantalum-carbon system by X-ray diffractometric analysis,” *Zhurnal Neorg. Khimii*, vol. 20, no. 8, p. 2286–2288, 1975.
- [39] A. E. Sheindlin, I. S. Belevich, and I. G. Kozhevnikov, “Enthalpy and heat capacity of tantalum carbide in the temperature range from 273 to 3600 K,” *Teplofiz. Vysok. Temp.*, vol. 10, no. 3, p. 650–652, 1972.
- [40] R. Mezaki, E. W. Tilleux, T. F. Jambois, and J. L. Margrave, “High-Temperature Thermodynamic Functions for Refractory Compounds,” *Adv. Thermophys. Prop. Extrem. Temp. Press.*, vol. 3, p. 138–144, 1965.
- [41] A. S. Bolgar, E. A. Guseva, V. A. Gorbatyuk, and V. V. Fesenko, “Enthalpy and specific heat of tantalum carbide in its homogeneity region,” *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 7, no. 4, p. 297–298, 1968.
- [42] L. S. Levinson, “High-temperature heat content of niobium carbide and of tantalum carbide,” *J. Chem. Phys.*, vol. 39, no. 6, p. 1550–1551, 1963.
- [43] Y. A. Chang, “.”, *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 239, p. 1685, 1967.
- [44] L. B. Pankratz, W. W. Weller, and E. G. King, “Rep. Invest. No. 6861,” US Dept. Inter. Bur. Mines, 1966.
- [45] K. K. Kelley, “The Specific Heats at Low Temperatures of Tantalum Oxide and Tantalum Carbide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 4, p. 818–819, 1940.
- [46] R. A. McDonald, F. L. Oetting, and H. Prophet, “Proceeding of a Meeting Interagency Chemical Rocket Propulsion,” 1964, p. 213–245.
- [47] I. I. Petrova and V. Y. Chekhovskoi, “Determination of the true heat capacity of zirconium, niobium and tantalum carbides by the pulse method,” *Teplofiz. Vysok. Temp.*, vol. 16, no. 6, p. 1226–1231, 1978.
- [48] E. J. J. Huber, E. L. Head, C. E. J. Holley, and A. L. Bowman, “The heats of formation of tantalum carbides,” *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 4, p. 793–796, 1963.
- [49] V. V. Fesenko, A. S. Bolgar, and S. P. Gordienko, “Vaporization Rate, Vapor Pressure, Composition Discontinuity, and Some Thermodynamic Properties of Refractory Compounds at Temperatures up to 3000°,” in *Colloque International CNRS*, 1966, vol. 153, p. 261–271.
- [50] A. N. Kornilov, I. D. Zaikin, S. M. Skuratov, L. B. Dubrovskaya, and G. P. Shveikin, “Standart heat of formation of tantalum carbides from TaC phase,” *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 2, p. 172–174, 1967.
- [51] S. C. Singhal and W. L. Worrell, “High temperature thermodynamic properties of solid Ta-W alloys,” *Metall. Trans.*, vol. 4, no. 4, p. 895–898, 1973.
- [52] R. Krishnan, S. P. Garg, and N. Krishnamurthy, “Ta-W (Tantalum-Tungsten) system,”

- J. Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, no. 1, 1987.
- [53] P. E. A. Turchi, A. Gonis, V. Drchal, and J. Kudrnovský, “First-principles study of stability and local order in substitutional Ta-W alloys,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 8, p. 85112 1-8, 2001.
- [54] L. Kaufman, P. E. A. Turchi, W. Huang, and Z. Liu, “Thermodynamics of The Cr-Ta-W System by Combining the Ab Initio and Calphad Methods,” *Calphad*, vol. 25, no. 3, p. 419–433, 2002.
- [55] C. Guo, C. Li, S. Shang, and Z. Du, “Thermodynamic description of the Ta–W–Zr system,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 105, no. 11, p. 1048–1056, Nov. 2014.
- [56] E. Rudy, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part II Volume VIII, 1966.
- [57] P. Gustafson, “Thermodynamic evaluation of C-W system,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 7, p. 653–658, 1986.
- [58] S. Jonsson, “Ph.D. Thesis,” Division of Physical Metallurgy, The Royal Institute of Technology, Stockholm, 1993.
- [59] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, “Tungsten carbides and W-C phase diagram,” *Inorg. Mater.*, vol. 42, no. 2, p. 121–127, 2006.
- [60] E. Rudy, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part V, 1969.
- [61] E. Rudy, S. Windisch, and J. R. Hoffman, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part I Volume VI, 1966.
- [62] H. J. Goldschmidt and J. A. Brand, “The tungsten-rich region of the system Tungsten-Carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 5, p. 181–194, 1963.
- [63] H. H. Kuhlmann, “.,” *Tech. Wiss. Abhand. Osram Ges.*, vol. 11, p. 328, 1973.
- [64] R. J. L. Andon, J. F. Martin, and K. C. Mills, “Heat capacity carbide and entropy of tungsten,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 7, p. 1079–1084, 1975.
- [65] M. Gleiser and J. Chipman, “Free energy of formation of tungsten carbide, WC,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 224, no. 6, p. 1278, 1962.
- [66] D. K. Gupta and L. L. Seigle, “Free energies of formation of WC and W₂C, and the thermodynamic properties of carbon in solid tungsten,” *Metall. Trans. A*, vol. 6, no. 10, p. 1939–1944, 1975.
- [67] R. G. Colters and G. R. Belton, “High temperature thermodynamic properties of the tungsten carbide WC determined using a galvanic cell technique,” *Metall. Trans. A*, vol. 14, no. 9, p. 1915–1919, Sep. 1983.
- [68] E. Rudy, F. Benesovsky, and E. Rudy, “Untersuchungen im System Tantal-Wolfram-Kohlenstoff,” *Monatshefte für Chemie*, vol. 93, no. 3, p. 693–707, 1962.
- [69] D. Cotton, “Etude de formation d’hémicarbure de tantale (Ta₂C) par l’intermédiaire d’un procédé de cémentation sous pression réduite,” thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2015.
- [70] T. C. Wallace, “Diffusion and chemical kinetics related to problems in high-temperature

chemistry of the refractory carbides,” *Fundam. Asp. Refract. Compd. Plenum Publ. Corp, New York*, p. 133–154, 1968.

- [71] M. Rocher-Bakour, “Carburation d’un métal réfractaire et de ses alliages : mécanismes et modélisation,” doctoral thesis, ENSMSE; INPG, 2002.

VIII. Annexe : Fonctions et paramètres thermodynamiques

FONCTIONS		Ref
* GHSERCC =		
-17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T ² +2562600*T ⁻¹ -2.643E+08*T ⁻² +1.2E+10*T ⁻³ ;	298.15 < T < 6000K	[8]
* GHSERTA =		
-7285.889+119.139858*T-23.7592624*T*LN(T)-.002623033*T ² +1.70109E-07*T ³ -3293*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 1300K	[8]
-22389.955+243.88676*T-41.137088*T*LN(T)+.006167572*T ² -6.55136E-07*T ³ +2429586*T ⁻¹ ;	1300 < T < 2500K	[8]
+229382.886-722.59722*T+78.5244752*T*LN(T)-.017983376*T ² +1.95033E-07*T ³ -93813648*T ⁻¹ ;	2500 < T < 3290K	[8]
-1042384.01+2985.49125*T-362.159132*T*LN(T)+.043117795*T ² -1.055148E-06*T ³ +5.54714342E+08*T ⁻¹ ;	3290 < T < 6000K	[8]
* GHSERWW =		
-7646.311+130.4*T-24.1*T*LN(T)-.001936*T ² +2.07E-07*T ³ +44500*T ⁻¹ -5.33E-11*T ⁴ ;	298.15 < T < 3695K	[8]
-82868.801+389.362335*T-54*T*LN(T)+1.528621E+33*T ⁻⁹ ;	3695 < T < 6000K	[8]
* GLIQCC =		
+117369-24.63*T+GHSERCC;	298.15 < T < 6000K	[8]
* GLIQTA =		
+21875.086+111.561128*T-23.7592624*T*LN(T)-.002623033*T ² +1.70109E-07*T ³ -3293*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 1000K	[8]
+43884.339-61.981795*T+.0279523*T*LN(T)-.012330066*T ² +6.14599E-07*T ³ -3523338*T ⁻¹ ;	1000 < T < 3290K	[8]
-6314.543+258.110873*T-41.84*T*LN(T);	3290 < T < 6000K	[8]
* GLIQWW =		
+44514.273+116.29001*T-24.1*T*LN(T)-.001936*T ² +2.07E-07*T ³ +44500*T ⁻¹ -5.33E-11*T ⁴ -2.713468E-24*T ⁷ ;	298.15 < T < 3695K	[8]
-30436.051+375.175*T-54*T*LN(T);	3695 < T < 6000K	[8]
* GFCCTAA =		
+16000+1.7*T+GHSERTA	298.15 < T < 6000K	[8]
* GFCCWW =		
+19300+.63*T+GHSERWW	298.15 < T < 6000K	[8]
* GFCCTAC =		
-163843.55+266.903*T-44.9575*T*LN(T)-.0036198*T ² +594677.55*T ⁻¹ -2.310674E+09*T ⁻³ +1.19237E+13*T ⁻⁵ -3.5155676E+16*T ⁻⁷ ;	298.15 < T < 500K	[29]
* GHCPTA =		
+12000+2.4*T+GHSERTA	298.15 < T < 6000K	[8]
* GHCPWW =		
+14750+GHSERWW	298.15 < T < 6000K	[8]
* GTAGAS =		
+778354.148-86.9745131*T-14.20039*T*LN(T)-.007338225*T ² +1.78913E-07*T ³ -105967.1*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 700K	[14]
+777752.285-88.0986009*T-13.78268*T*LN(T)-.00918088*T ² +7.334755E-07*T ³ +24159.195*T ⁻¹ ;	700 < T < 1600K	[14]
+754463.426+77.8713183*T-36.40211*T*LN(T)+6.75171E-04*T ² -7.82934667E-08*T ³ +4567559*T ⁻¹ ;	1600 < T < 5100K	[14]
+895631.819-338.928535*T+13.40182*T*LN(T)-.0069422*T ² +1.36139367E-07*T ³ -67869550*T ⁻¹ ;	5100 < T < 8400K	[14]
+322438.534+636.08615*T-95.23214*T*LN(T)+.0022289675*T ² -9.27389167E-09*T ³ +5.00859E+08*T ⁻¹ ;	8400 < T < 10000K	[14]
* GWGAS =		
+848346.463-101.938846*T-10.06884*T*LN(T)-.00906525*T ² -3.91924667E-06*T ³ -166379.1*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 500K	[14]
+868904.9-461.88676*T+47.14404*T*LN(T)-.07958625*T ² +1.23170717E-05*T ³ -1547171*T ⁻¹ ;	500 < T < 900K	[14]
+769537.431+603.86137*T-108.0503*T*LN(T)+.02819318*T ² -1.729765E-06*T ³ +10383955*T ⁻¹ ;	900 < T < 1400K	[14]
+804295.236+386.110028*T-79.09322*T*LN(T)+.01805925*T ² -1.12545933E-06*T ³ +2849178.5*T ⁻¹ ;	1400 < T < 2600K	[14]
+962471.763-318.212502*T+10.3065*T*LN(T)-.0046479105*T ² -3.16583667E-08*T ³ -50175700*T ⁻¹ ;	2600 < T < 4400K	[14]
+1180693.62-1008.40369*T+93.67624*T*LN(T)-.018715955*T ² +4.10974E-07*T ³ -1.56528E+08*T ⁻¹ ;	4400 < T < 6800K	[14]
+3474.95081+1265.96169*T-163.869*T*LN(T)+.006426895*T ² -5.11351E-08*T ³ +8.56375E+08*T ⁻¹ ;	6800 < T < 10000K	[14]

* C1GAS =		
+710430.933-17.7062919*T-20.97529*T*LN(T)+1.998237E-04*T ² -3.34617167E-08*T ³ +1680.6515*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 3400K	[14]
+698015.711+2.57175186*T-23.05071*T*LN(T)-6.04604E-05*T ² +6.74291667E-10*T ³ +8558245*T ⁻¹ ;	3400 < T < 10000K	[14]
+736197.571-32.7975309*T-19.44529*T*LN(T)-1.5396035E-04*T ² -6.15402167E-11*T ³ -56188350*T ⁻¹ ;	10000 < T < 20000K	[14]
* C2GAS =		
+803005.137+419.915369*T-97.48141*T*LN(T)+.08202995*T ² -1.97357E-05*T ³ +690749.5*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 500K	[14]
+826732.964-2.78397075*T-30.08349*T*LN(T)-.002621389*T ² +8.30959667E-08*T ³ -868501*T ⁻¹ ;	500 < T < 4300K	[14]
+850321.493-26.7776267*T-27.96957*T*LN(T)-.0019408995*T ² +3.222655E-08*T ³ -22380050*T ⁻¹ ;	4300 < T < 12000K	[14]
+409662.376+520.53814*T-86.66656*T*LN(T)+.0015642485*T ² -7.28093667E-09*T ³ +6.04612E+08*T ⁻¹ ;	12000 < T < 20000K	[14]
* C3GAS =		
829826.554-14.7696351*T-32.21563*T*LN(T)-.014548565*T ² +1.77806833E-06*T ³ -100277.6*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 1000K	[14]
+809388.444+179.25291*T-59.93982*T*LN(T)+.0025413955*T ² -2.54139667E-07*T ³ +2769455*T ⁻¹ ;	1000 < T < 2800K	[14]
+959399.017-367.175865*T+7.286391*T*LN(T)-.010483215*T ² +2.00694833E-07*T ³ -58720050*T ⁻¹ ;	2800 < T < 5100K	[14]
+645204.419+237.848566*T-60.73106*T*LN(T)-.0047721765*T ² +1.3846755E-07*T ³ +1.945987E+08*T ⁻¹ ;	5100 < T < 8000K	[14]
-79243.2062+1580.27099*T-211.8741*T*LN(T)+.009202285*T ² -1.030498E-07*T ³ +8.44019E+08*T ⁻¹ ;	8000 < T < 10000K	
* C4GAS =		
+1015583.43+114.927796*T-53.39543*T*LN(T)-.01399763*T ² +8.26027167E-07*T ³ +181008.25*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 2500K	[14]
+937071.116+522.054721*T-106.1735*T*LN(T)+.0016641645*T ² -4.03015E-08*T ³ +21906740*T ⁻¹ ;	2500 < T < 7000K	[14]
+974994.003+406.652032*T-92.4518*T*LN(T)-2.6888155E-04*T ² +7.07303167E-09*T ³ +7587140*T ⁻¹ ;	7000 < T < 10000K	[14]

PARAMETRES	Ref.
GAZ	
$G(GAS, TA; 0) = GTAGAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, W; 0) = GWGAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, C; 0) = C1GAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, C2; 0) = C2GAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, C30) = C3GAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, C4; 0) = C4GAS + R.T. \ln(P)$	[14]
LIQUIDE	
$G(LIQUID, TA + 2:VA; 0) = GLIQTA$	[8]
$G(LIQUID, W + 4:VA; 0) = GLIQWW$	[8]
$G(LIQUID, C; 0) = GLIQCC$	[8]
$G(LIQUID, TA + 2:VA, C; 0) = -173413.25 - 7.1858292 * T$	[29]
$G(LIQUID, TA + 2:VA, C; 1) = -23643.159$	[29]
$G(LIQUID, W + 4:VA, C; 0) = -107920 + 6.38 * T$	[57]
$G(LIQUID, W + 4:VA, C; 1) = -173900 + 34.25 * T$	[57]
$G(LIQUID, W + 4:VA, C; 2) = +83700$	[57]
$G(LIQUID, TA + 2, W + 4:VA; 0) = -12711.6$	[55]
$G(LIQUID, TA + 2, W + 4:VA; 1) = -3504.1$	[55]
$G(LIQUID, TA + 2, W + 4:VA, C; 0) = -60000$	[5]
GRAPHITE_A9	
$G(GRAPHITE_A9, C; 0) = GHSERCC$	[8]
BCC_A2	
$G(BCC_A2, VA: C; 0) = 100000 + GHSERCC$	[6]
$G(BCC_A2, VA:VA; 0) = .2 * R * T$	[6]
$G(BCC_A2, TA:VA; 0) = GHserta$	[29]
$G(BCC_A2, TA, VA:VA; 0) = 218278 - .2 * R * T$	[6]
$G(BCC_A2, W: VA; 0) = GHserww$	[8]
$G(BCC_A2, VA, W: VA; 0) = 250671 - .2 * R * T$	[6]
$G(BCC_A2, TA: C; 0) = GHserta + 3 * GHsercc + 601379.32 - 61.123315 * T$	[29]
$G(BCC_A2, TA: C, VA; 0) = -749073.01$	[29]
$G(BCC_A2, W: C; 0) = GHserww + 3 * GHsercc + 375100 - 35.87 * T$	[57]
$G(BCC_A2, TA, W: VA; 0) = -26740 + 4.701 * T$	[6]
$G(BCC_A2, TA, W: VA; 1) = -7355 + 1.4538 * T$	[6]

BCC2 = DIS_PART BCC_A2	
$G(BCC2, TA: TA: C; 0) = G(BCC2, VA: TA: C; 0) = G(BCC2, TA: VA: C; 0) = G(BCC2, W: TA: C; 0) = 0$	[6]
$G(BCC2, TA: W: C; 0) = G(BCC2, VA: VA: C; 0) = G(BCC2, W: VA: C; 0) = G(BCC2, VA: W: C; 0) = 0$	[6]
$G(BCC2, W: W: C; 0) = G(BCC2, TA: TA: VA; 0) = G(BCC2, VA: TA: VA; 0) = G(BCC2, TA: VA: VA; 0) = 0$	[6]
$G(BCC2, VA: VA: VA; 0) = G(BCC2, W: VA: VA; 0) = G(BCC2, VA: W: VA; 0) = G(BCC2, W: W: VA; 0) = 0$	[6]
$G(BCC2, W: TA: VA; 0) = -3788 - 3.864 * T - 0.0006479 * T^2$	[54]
$G(BCC2, TA: W: VA; 0) = -3788 - 3.864 * T - 0.0006479 * T^2$	[54]
$G(BCC2, TA, W: TA: VA; 0) = -838 + 2.697 * T$	[54]
$G(BCC2, TA: TA, W: VA; 0) = -838 + 2.697 * T$	[54]
$G(BCC2, W: TA, W: VA; 0) = 838 - 2.697 * T$	[54]
$G(BCC2, TA, W: W: VA; 0) = 838 - 2.697 * T$	[54]
FCC_A1	
$G(FCC_A1, TA: VA; 0) = GFCCTAA$	[29]
$G(FCC_A1, W: VA; 0) = GFCCWW$	[8]
$G(FCC_A1, TA: C; 0) = GFCCTAC + 50$	[6]
$G(FCC_A1, TA: C, VA; 0) = -60408.461 + 4.17256 * T$	[29]
$G(FCC_A1, W: C; 0) = GHSERWW + GHSERCC - 17864 + 1.875 * T + 50$	[6]
$G(FCC_A1, W: C, VA; 0) = -17.98 * T$	[57]
$G(FCC_A1, TA, W: C; 0) = 80000$	[6]
MC	
$G(MC, W: VA; 0) = GFCCWW + 50$	[6]
$G(MC, TA: VA; 0) = GFCCTAA + 50$	[6]
$G(MC, TA: C; 0) = GFCCTAC$	[6]
$G(MC, TA: C, VA; 0) = -60408.461 + 4.17256 * T$	[6]
$G(MC, W: C; 0) = GHSERWW + GHSERCC - 17864 + 1.875 * T$	[6]
$G(MC, W: C, VA; 0) = -17.98 * T$	[6]
$G(MC, TA, W: C; 0) = 6006$	[6]
HCP_A3	
$G(HCP_A3, TA: VA; 0) = GHCPTA$	[29]
$G(HCP_A3, W: VA; 0) = GHCPWW$	[57]
$G(HCP_A3, TA: C; 0) = -107522.86 + 142.26601 * T - 26.879883 * T * LN(T) - .0057393884 * T^2 + 50$	[6]
$G(HCP_A3, TA: C, VA; 0) = -6917.5538$	[29]
$G(HCP_A3, W: C; 0) = GHSERWW + .5 * GHSERCC - 6715 - 6.65 * T + 50$	[6]
$G(HCP_A3, W: C, VA; 0) = 29395 - 8.8505 * T$	[58]
$G(HCP_A3, TA, W: C; 0) = 80000$	[6]
M2C	
$G(M2C, W: VA; 0) = GHCPWW + 50$	[6]
$G(M2C, TA: VA; 0) = GHCPTA + 50$	[6]
$G(M2C, TA: C; 0) = -107522.86 + 142.26601 * T - 26.879883 * T * LN(T) - .0057393884 * T^2$	[6]
$G(M2C, TA: C, VA; 0) = -6917.5538$	[6]
$G(M2C, W: C; 0) = GHSERWW + .5 * GHSERCC - 6715 - 6.65 * T$	[6]
$G(M2C, W: C, VA; 0) = 29395 - 8.8505 * T$	[58]
$G(M2C, TA, W: C; 0) = -4500$	[6]
WC	
$G(WC, W: C; 0) = -58192 + 287.16 * T - 46.48 * T * LN(T) - .0021435 * T^2 - 9.2217E - 08 * T^3 + 590500 * T^{-1}$	[57]