

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA STOECHIOMÉTRIE DU CARBURE DE TITANE DÉPOSÉ PAR RÉACTION ENTRE UN SUBSTRAT DE GRAPHITE ET UN MÉLANGE GAZEUX DE TÉTRACHLORURE DE TITANE ET D'HYDROGÈNE

C. VINCENT, J. DAZORD, H. VINCENT et J. BOUIX

Laboratoire de Physicochimie Minérale 1, associé au CNRS, U.A. N°116, Université Claude Bernard, Lyon-1 43, boulevard du 11 novembre 1918, Villeurbanne (France)

(Received 1 March 1988)

ABSTRACT

Titanium carbide may be deposited on a graphite substrate through the reaction of the gaseous mixture $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ with solid carbon at temperatures higher than 1300 K and at atmospheric pressure. This chemical vapour deposition (CVD) process gives a uniform adherent coating. The process requires diffusion of carbon through an already deposited layer of carbide; the amount of carbon used and the stoichiometry of the carbide depending on the reaction time. Theoretical deposition diagrams have been drawn in order to predict the effects of temperature and of the amount of carbon on the carbide stoichiometry. This thermodynamic study shows that the rate of formation of TiC_y increases with temperature. Experience verifies, in part, the validity of this thermodynamic model. MASE analyses, X-ray diffraction and microhardness measurements show the existence of a strong concentration gradient of carbon within the deposited layer and that agreement between thermodynamic prediction and experience occurs only near the $\text{TiC}_y\text{-C}$ interface.

RESUMÉ

Des dépôts de carbure de titane ont été obtenus sur substrat de graphite par réaction entre une phase gazeuse $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ et le carbone solide, à une température supérieure à 1300 K et à la pression atmosphérique. Ce procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) conduit à un revêtement uniforme et adhérent. Il nécessite la diffusion du carbone à travers la couche de carbure déjà formée, la quantité de carbone varie avec la durée du traitement, ainsi que la stoechiométrie du carbure. Des diagrammes théoriques de dépôt de TiC_y ont été tracés dans le but de prévoir l'influence de la température et de la quantité de carbone sur la stoechiométrie du carbure. Cette approche thermodynamique permet de montrer que le taux de conversion de C en TiC_y augmente avec la température. La validité du modèle thermodynamique est vérifiée en partie par l'expérience. Des analyses par MASE, par diffraction de rayons X et de microdureté prouvent l'existence d'un fort gradient de concentration en carbone dans l'épaisseur du dépôt et que l'accord entre prévision thermodynamique et expériences n'est réalisé qu'à l'interface $\text{TiC}_y\text{-C}$.

INTRODUCTION

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition CVD) est très utilisée pour obtenir à basse température des dépôts réfractaires. En général, le substrat est inerte chimiquement et n'influe pas sur la nature de ce dépôt. Cependant, dans certains cas, il peut se produire une interaction entre le substrat et la phase gazeuse. Ce phénomène a par exemple été signalé dans le cas du dépôt de carbure de titane sur des pièces en acier cémenté où il crée au contact du dépôt une zone fragile due à la décarburation de l'acier [1–9]. Avec un substrat de carbone, cette interaction peut entraîner la formation à l'interface de vides dus à l'effet Kirkendall, ce qui nuit à l'adhérence du revêtement [10].

Dans ce travail, nous montrons la possibilité de revêtir un substrat de graphite par CVD "réactive" à partir d'un mélange de tétrachlorure de titane et d'hydrogène. Ce type de CVD, qui nécessite la diffusion du carbone à travers le substrat et le dépôt déjà formé, doit permettre d'obtenir un revêtement uniforme et adhérent. Il peut trouver de nombreuses applications dont le traitement des fibres de carbone avant leur incorporation dans une matrice métallique telle que l'aluminium en améliorant la mouillabilité des fibres et leur compatibilité chimique avec le métal [11], en particulier si la stoechiométrie du carbure est proche de $\text{TiC}_{0,98}$.

En raison du processus de diffusion du carbone à travers la couche de carbure déjà formée, la quantité de carbone mise en présence de la phase gazeuse varie en fonction de la durée du traitement, ainsi que la stoechiométrie du carbure déposé en surface.

Afin de limiter le nombre d'expériences de CVD nous avons déterminé par un calcul thermodynamique prévisionnel le diagramme de dépôt théorique et l'influence de la température et de la quantité de carbone mis en jeu sur la stoechiométrie du carbure. Dans l'optique d'une application de ce procédé au revêtement des fibres de carbone, nous avons également recherché les conditions donnant le meilleur taux de conversion du carbone en carbure et minimisant la formation de composés volatils du carbone. Dans la plupart des cas, la pression partielle de TiCl_4 a été fixée dans les calculs à $1,65 \cdot 10^{-2}$ atm, valeur obtenue expérimentalement en entraînant ce composé maintenu à 24°C dans un courant d'hydrogène.

La validité du modèle thermodynamique a été vérifiée par un certain nombre d'expériences.

ETUDE THERMODYNAMIQUE

Principe

Le principe de la méthode repose sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs globale du système. Les espèces envisagées dans le calcul sont les

suivantes: solides–Ti, C (graphite), TiC_y , TiCl_2 ; gazeuses– TiCl_4 , TiCl_3 , TiCl_2 , TiCl , H_2 , H, CH_4 , C_2H_2 , CH_3 , CCl_4 , HCl , Cl, Cl_2 .

Toutes les grandeurs thermodynamiques proviennent des tables JANAF [12] à l'exception de celles de TiC_y . Pour ces dernières, nous avons utilisé l'expression générale de l'énergie libre de formation de Gibbs que nous avons établie [13] et qui est valable dans un domaine très large de températures (853–1900 K). Cette expression analytique a été déterminée en adoptant le modèle en sous réseaux qui est particulièrement bien adapté au cas de ce carbure dont la structure est dérivée de celle du chlorure de sodium.

Diagramme de dépôt à 1300 K

Les diagrammes de dépôt peuvent être calculés à toutes températures comprises entre 853 et 1900 K. A titre d'exemple, nous donnons celui obtenu à la pression totale de 1 atm et à 1300 K (Fig. 1). Sur ce diagramme, nous

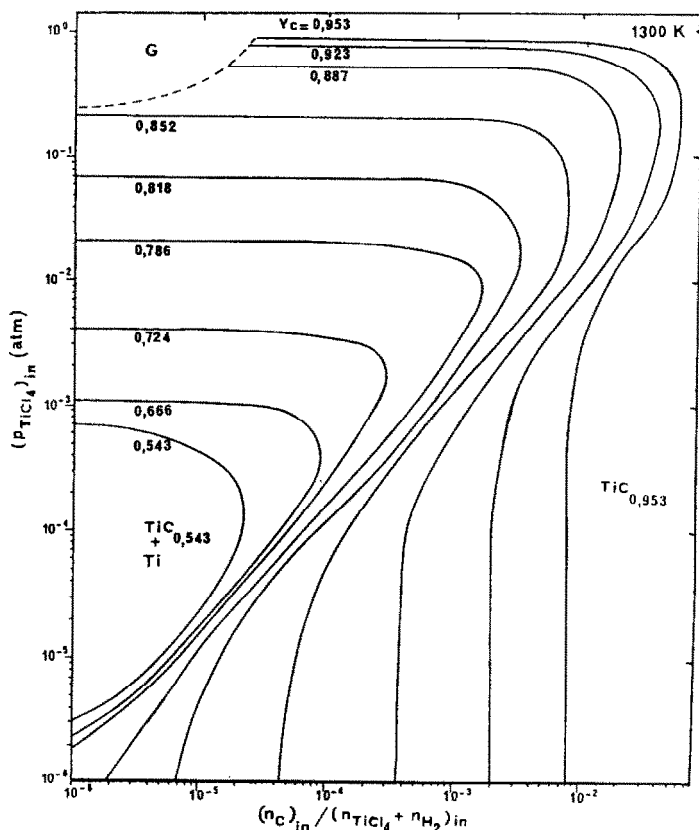


Fig. 1. Système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-C}$ (graphite): diagramme de dépôt de TiC_y à 1300 K. $(n_C)_{in}$, nombre de moles de carbone, $n_{\text{TiCl}_4} + n_{\text{H}_2} = 1$. Mise en évidence d'un domaine G où il ne se forme que des espèces gazeuses.

avons représenté les domaines d'existence des différents dépôts ou codépôts possibles ainsi que les lignes d'isostoechiométrie de la solution solide TiC_y .

Ce diagramme met en évidence un domaine G de compositions initiales où aucun dépôt ne se forme, c'est le cas des mélanges initiaux à forte pression de $TiCl_4$ and présence de faible quantité de carbone. Il montre également un domaine de codépôt possible de carbure de titane et de titane.

Influence de la température

On observe sur la Fig. 2, si n_C est égal à $2 \cdot 10^{-2}$, que la teneur en carbone du carbure déposé est une fonction décroissante de la température, cette évolution étant d'autant plus nette que la température est plus élevée.

Cette teneur est une fonction croissante du nombre de moles de carbone mis en jeu, n_C , jusqu'à ce que n_C atteigne une valeur limite, qui dépend de la température (Tableau 1) et au delà de laquelle, Y_C reste constant en fonction de n_C et ne varie plus qu'avec la température. La composition du dépôt ne sera donc pas constante et évoluera au cours du temps et ceci d'autant plus rapidement que la température du dépôt sera plus haute. C'est ainsi qu'en jouant sur la température, il est théoriquement possible d'atteindre une stoechiométrie désirée sur la surface du substrat.

Influence de la pression

Sur la Fig. 3, nous avons reporté la composition de TiC_y en fonction de la quantité de carbone pour la température 1300 K et ceci pour différentes pressions partielles de $TiCl_4$. Nous pouvons faire des constatations analogues à celles du paragraphe précédent. En début de dépôt, la composition

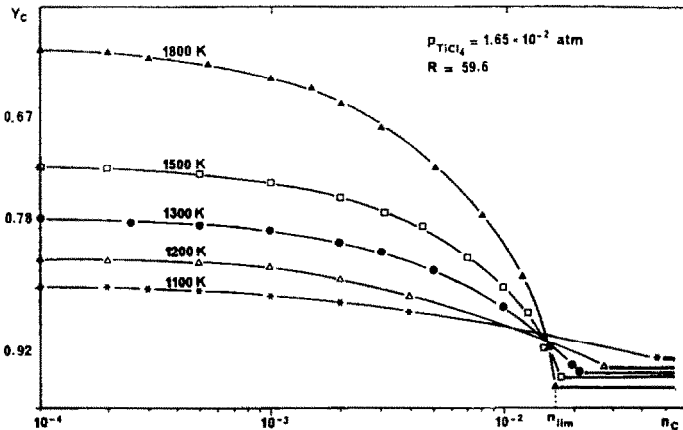


Fig. 2. Variation de la composition Y_C en fonction du nombre de moles de carbone n_C rapporté à 1 mole de mélange gazeux initial, pour différentes températures.

TABLEAU 1

Valeur limite du nombre de moles de carbone. Pour $n_C > n_{lim}$, la stoechiométrie du carbure de titane est indépendante de n_C à une température donnée

$T(K)$	n_{lim}
1100	$4,267.10^{-2}$
1200	$2,877.10^{-2}$
1300	$2,283.10^{-2}$
1400	$2,002.10^{-2}$
1500	$1,801.10^{-2}$
1600	$1,753.10^{-2}$
1700	$1,749.10^{-2}$

du solide est une constante indépendante de la pression partielle de $TiCl_4$. L'obtention de différentes stoechiométries est ensuite possible en jouant sur la pression de $TiCl_4$.

Taux de conversion du carbone en TiC_y

Dans l'optique de dépôt de TiC_y sur fibres de carbone, il faut choisir des conditions telles que la partie la plus importante possible du carbone

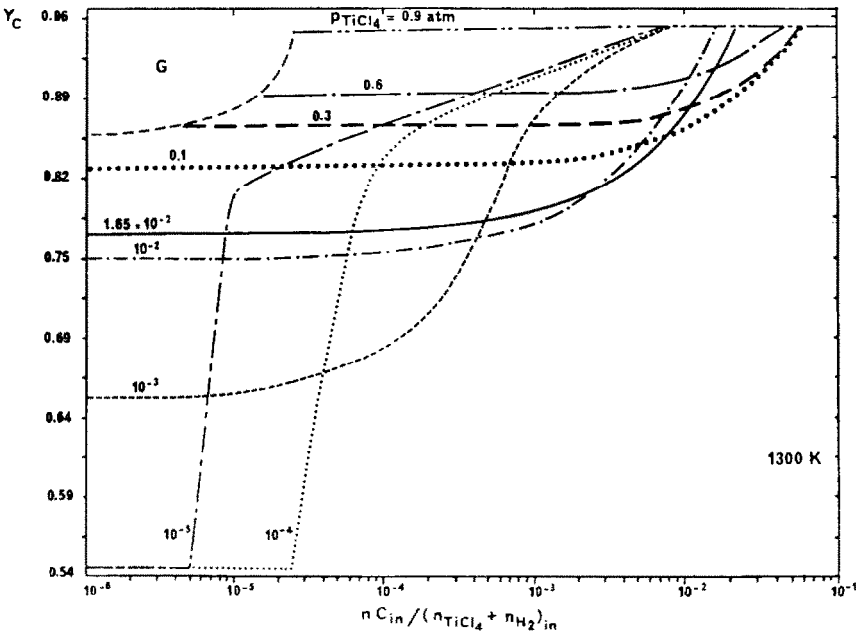
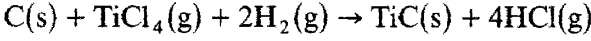


Fig. 3. Variation de la composition Y_C de TiC_y en fonction du nombre de moles de carbone pour différentes pressions de $TiCl_4$.

consommé soit transformée en TiC_y . Le taux de conversion du carbone en TiC_y est défini par

$$\rho = \frac{[\text{TiC}]_{\text{eq}}}{[\text{C}]_{\text{in}} - [\text{C}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{TiC}]_{\text{eq}}}{[\text{C}]_{\text{consommé}}}$$

Les conditions thermodynamiques idéales de la CVD correspondent à $\rho = 1$, c'est à dire à la réaction quantitative:



La variation de ρ en fonction du nombre Q de moles de carbone rapportée à 1 mole de TiCl_4 a été étudiée en considérant le système initial constitué de la phase gazeuse $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ ($p_{\text{TiCl}_4} = 1,65 \cdot 10^{-2}$ atm) et de deux phases solides: C et TiC. La Fig. 4 montre l'évolution de ρ avec le rapport $Q = [\text{C}]_{\text{in}}/(\text{TiCl}_4)_{\text{in}}$ pour deux températures 1100 et 1800 K. Une valeur négative de ρ traduit l'attaque de TiC initial. Du point de vue pratique, cette courbe montre que l'épaisseur du dépôt de carbure de titane ne peut pas croître indéfiniment: lorsque la diffusion du carbone deviendra insuffisante, le dépôt s'arrêtera.

L'étude thermodynamique prévisionnelle complète est développée dans une autre publication [14].

De l'analyse de ces résultats, nous pouvons tirer un certain nombre d'enseignements:

(1) La composition de la phase solide peut évoluer au cours du dépôt même si l'on maintient constants les paramètres de la CVD (composition initiale R et température T). Cette variation sera d'autant plus importante que la pression partielle de tétrachlorure de titane sera plus faible.

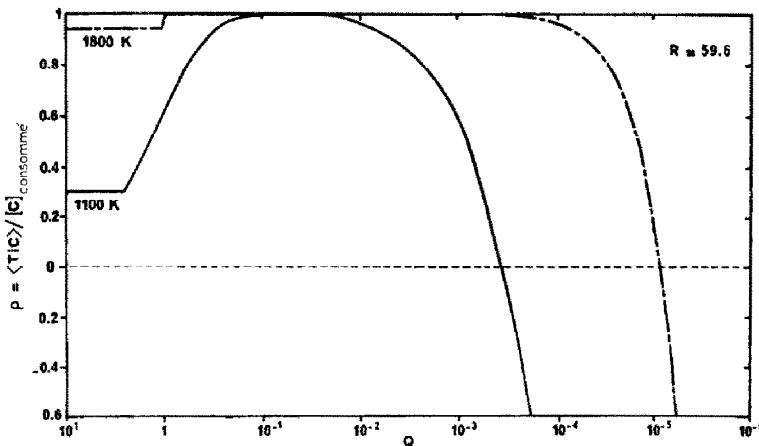


Fig. 4. Système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-C-TiC}_y$. Variation du taux de conversion de C en TiC_y en fonction du nombre de moles de carbone rapporté à 1 mole de TiCl_4 . Mise en évidence de l'attaque possible de TiC_y .

(2) En présence d'un excès de carbone, la stoechiométrie du carbure de titane ne dépend que très peu de la température: $\text{TiC}_{0,97}$ à 1800 K et $\text{TiC}_{0,92}$ à 1100 K. Dans le cas des dépôts de faible épaisseur comme ceux qui devront être réalisés sur fibres de carbone, ce résultat laisse supposer que la teneur en carbone du revêtement sera proche de ces valeurs. La mise en évidence d'une valeur limite du nombre de moles de carbone permet de prévoir que le dépôt de composition constante pourra être plus épais à 1800 K qu'à 1100 K.

(3) L'obtention de carbure de titane de même stoechiométrie est possible pour des paramètres différents de la CVD (pression partielle de TiCl_4 et température).

(4) Il existe un domaine de conditions expérimentales où aucun dépôt ne se produira, mais ceci exige que la surface de dépôt soit très pauvre en carbone et que le mélange gazeux réactionnel contienne très peu d'hydrogène.

(5) La formation de titane est également possible pour les faibles pressions de TiCl_4 et les faibles teneurs en carbone.

(6) La réaction de dépôt est favorisée à haute température.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le procédé de la CVD réactive peut être schématisé par la Fig. 5:

- (i) apport des réactifs $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$;
- (ii) diffusion des réactifs à travers la couche limite;
- (iii) diffusion du carbone à travers la couche de TiC déjà formé, le carbone diffusant plus vite que le titane dans TiC [15];
- (iv) autodiffusion du carbone;
- (v) réactions de surface, telles que l'adsorption des espèces moléculaires, réactions entre espèces adsorbées ou entre espèces adsorbées et gazeuses.

Le calcul thermodynamique ne peut pas prendre en compte les phénomènes de diffusion à l'état gazeux ou à l'état solide. Cela amène une

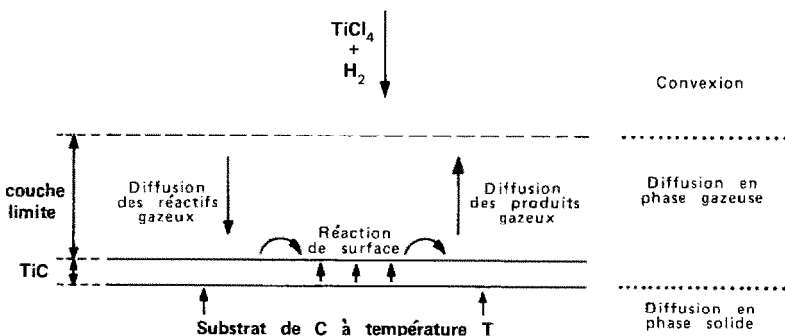


Fig. 5. Mécanisme proposé de la CVD réactive de TiC_x .

indétermination sur la connaissance de la composition du système étudié. Il est donc très difficile de prévoir exactement l'influence des paramètres de la CVD sur la stoechiométrie du carbure de titane déposé et sur les taux réels de conversion de TiCl_4 et de C en TiC .

Nous avons réalisé des dépôts de TiC_y sur graphite en faisant varier les paramètres expérimentaux dans les domaines suivants: T , 1200 à 1800 K; $R = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{TiCl}_4]} = 59,6$ à 100; t , 15 min à 180 min; débit total, 110 à 300 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

Le substrat est un graphite polycristallin (Carbone Lorraine) usiné sous forme d'un disque de 9 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Il est placé dans un réacteur étanche en silice balayé par le mélange gazeux réactionnel. Ce réacteur, à axe vertical (diamètre intérieur, 22 mm; longueur, 320 mm) est fermé par des flasques en aluminium à travers lesquels s'effectuent

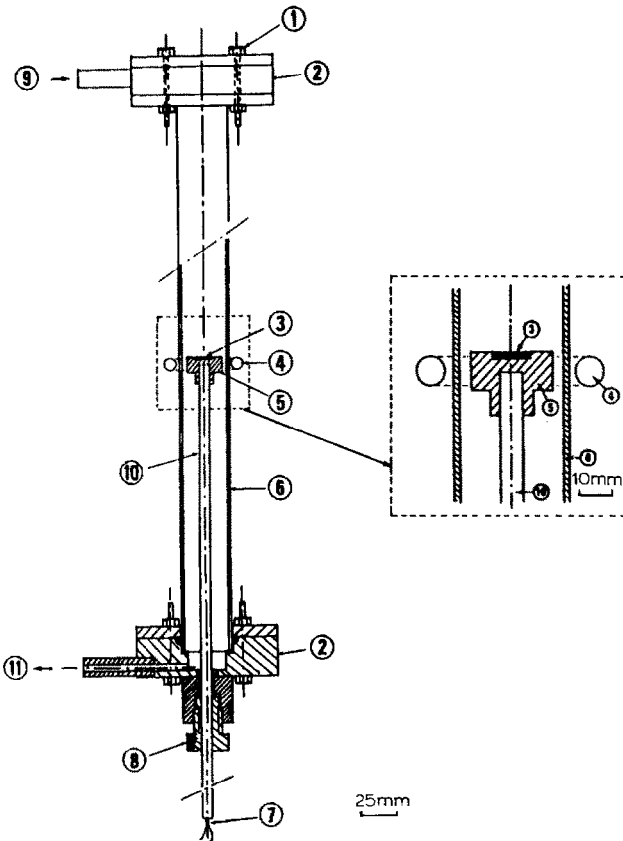


Fig. 6. Cellule de dépôt pour traitement de substrats massifs. (1) vis de serrage, (2) flasque, (3) échantillon, (4) spire d'induction, (5) creuset susceptible, (6) tube en silice, (7) thermocouple, (8) vis de centrage, (9) entrée des gaz, (10) baguette d'alumine, (11) sortie des gaz.

l'arrivée et la sortie des gaz (Fig. 6), ces derniers circulent de haut en bas. L'échantillon est chauffé par l'intermédiaire d'un creuset susceptible de graphite recouvert de carbure de titane, induit par couplage direct au moyen d'une spire d'induction haute fréquence placée à l'extérieur de l'enceinte réactionnelle.

ETUDE DE LA COMPOSITION DES DEPOTS

Microanalyse par sonde électronique (MASE)

Le dépôt de carbure de titane est très adhérent au support comme le montre l'image MEB d'une section après polissage d'un substrat traité par CVD réactive (Fig. 5). TiC_y apparaît sous forme d'une couche brillante et compacte en contact avec le graphite, l'épaisseur est constante sur toute la surface du substrat. L'adhérence est telle que la séparation du dépôt est impossible.

L'analyse quantitative des éléments Ti, C, O et N a été réalisée sur des sections polies à l'aide d'une microsonde électronique (X-Camebax). Comme étalon, nous avons choisi un monocristal de composition parfaitement connue $TiC_{0,98}$ et dont le pourcentage pondéral en oxygène est de 0,2%. Ce cristal a été obtenu par CVD à partir d'une phase gazeuse $TiCl_4-CH_4-H_2$.

Le faisceau électronique de haute énergie est focalisé en une tache de 0,5 μm de diamètre ce qui a permis de réaliser des profils de concentration des éléments en suivant une direction normale à l'interface sur des coupes soigneusement polies. Les comptages indiquent que la teneur des échantillons en oxygène et en azote est à la limite du seuil de détection de cette technique. Ils indiquent également que la teneur en titane est constante dans toute l'épaisseur du revêtement et que celle du carbone diminue lorsqu'on s'éloigne de l'interface carbone-carbure. Les profils de répartition sont représentés sur les Figs. 7 et 8 obtenus en calant le spectromètre sur les raies $C(K_\alpha)$ et $Ti(K_\alpha)$.

Du point de vue quantitatif, nous donnons trois profils de la teneur en carbone dans des dépôts réalisés à deux températures extrêmes 1330 (Fig. 9) et 1800 K (Fig. 10). Sur ces graphes, nous avons reporté le rapport atomique C/Ti en fonction de la distance à l'interface. Il existe un fort gradient de concentration en carbone, celle-ci tendant vers une limite dans la partie externe du dépôt pour la température 1800 K. La concentration en titane étant constante dans toute l'épaisseur du dépôt, il semblerait bien qu'on ait un phénomène de diffusion unidirectionnel du carbone dans la couche de carbure.

La concentration en carbone au voisinage de l'interface graphite-dépôt trouvée expérimentalement égale à $TiC_{0,97}$ à 1800 K et $TiC_{0,95}$ à 1330 K est en parfait accord avec le diagramme de dépôt. A l'interface carbure-gaz, la

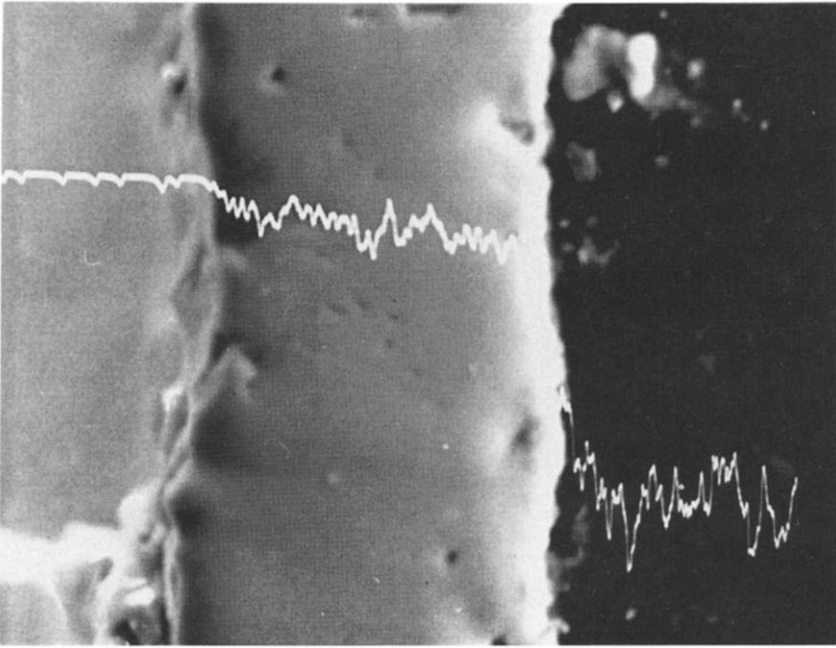


Fig. 7. Profil de répartition du carbone dans un substrat de graphite ($T = 1800$ K, $e = 27$ μm).

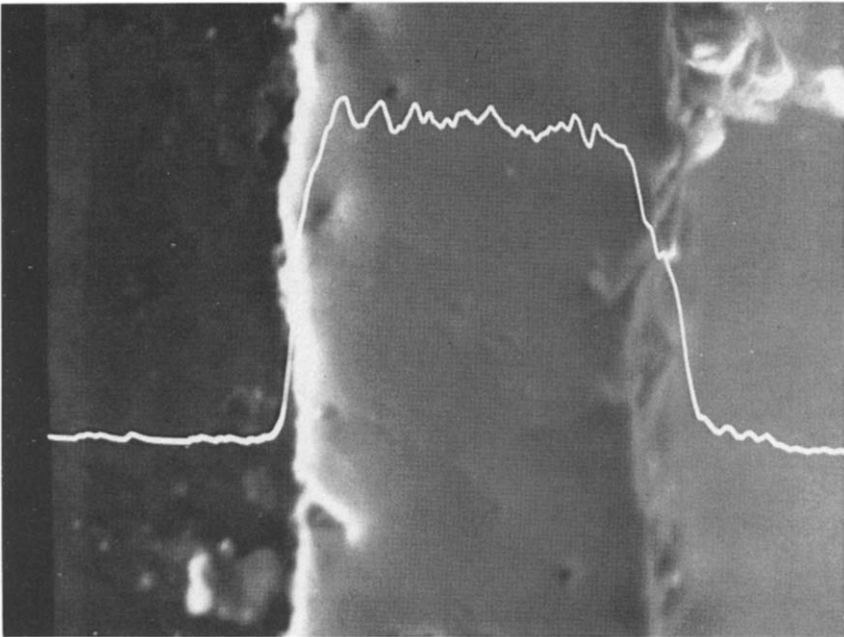


Fig. 8. Profil de répartition du titane dans un substrat de graphite ($T = 1800$ K, $e = 27$ μm).

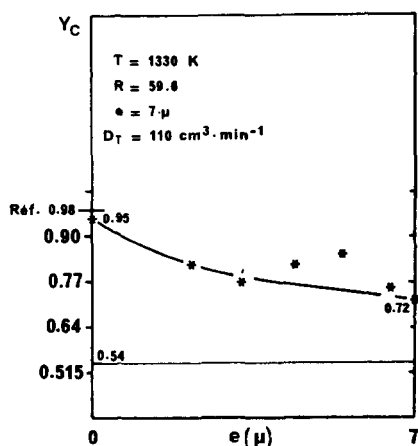


Fig. 9. Profil de la teneur en carbone dans un dépôt de TiC_y de $7 \mu\text{m}$.

composition a été déterminée par analyse de la surface de l'échantillon. La valeur trouvée est très voisine de celle que l'on mesure dans la section à proximité de cette surface. La teneur en carbone de cette dernière évolue avec la température et avec la durée du traitement de CVD. Nous avons représenté sur la Fig. 11 les résultats des analyses de la surface externe exprimés à l'aide du rapport Y_C en fonction de l'épaisseur du dépôt TiC_y pour 1330 et 1800 K. La teneur Y_C tend vers les limites 0,54 et 0,53 respectivement. Ce résultat est partiellement en accord avec la thermodynamique qui prévoit que la teneur en carbone du carbure de titane déposé à basse température est supérieure à celle du carbone déposé à plus haute température.

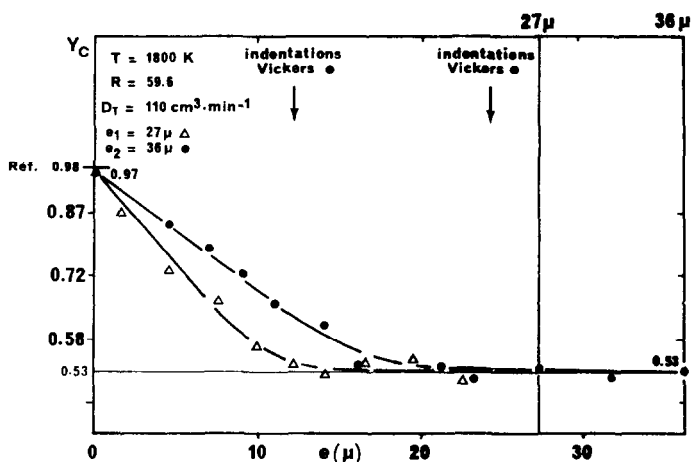


Fig. 10. Profils de la teneur en carbone dans deux dépôts de TiC_y obtenus à 1800 K.

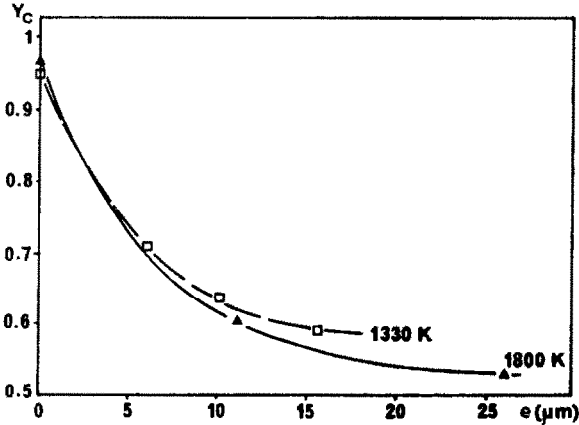


Fig. 11. Evolution de la composition de la surface extérieure du substrat en fonction de la température pour différentes épaisseurs de dépôt.

Afin de comparer les résultats expérimentaux avec ceux déduits de la thermodynamique, nous avons représenté sur la Fig. 12 en traits pleins les limites de la solution solide dans le binaire Ti-C et en traits pointillés l'évolution de la limite inférieure de Y_C prévue par le diagramme de dépôt calculée à différentes températures pour une pression partielle de TiCl_4 égale à $1,65 \cdot 10^{-2}$ atm. Les points expérimentaux sont également reportés sur ce graphe 12. Pour chaque température expérimentale, les teneurs Y_C de la surface de dépôt sont toutes inférieures à celles prévues et lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, elles tendent vers la limite correspondant au codépôt de titane et de carbure, donc tout se passe comme si le mélange réactionnel $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ était plus riche en hydrogène que celui introduit dans le réacteur,

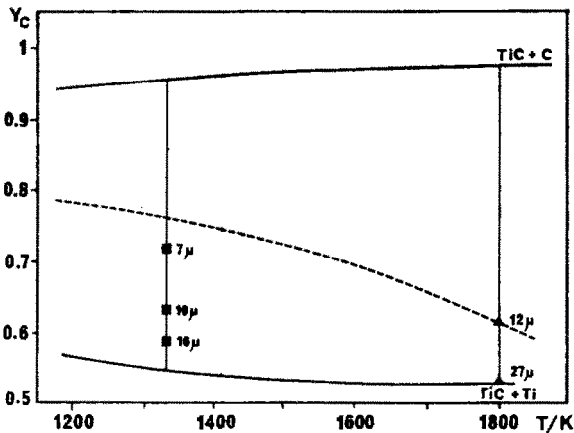


Fig. 12. Variation de la composition de la surface en fonction de l'épaisseur de dépôt pour 1330 K et 1800 K.

ce qui est possible puisque l'hydrogène est susceptible de diffuser plus rapidement dans la couche limite que le tétrachlorure de titane.

Analyse par diffraction de rayons X

Nous avons également suivi la variation de la stoechiométrie du dépôt par diffraction de rayons X par examen de la face externe après abrasions successives de celle-ci à l'aide de pâtes diamantées. La mesure de l'épaisseur de la pastille avant et après abrasion permet de déterminer l'épaisseur de la couche restante de TiC_y . Le Tableau 2 montre l'évolution du paramètre a de la maille cubique de TiC_y en fonction de l'épaisseur abrasée. La connaissance de la composition de la surface par MASE permet de relier le paramètre à une valeur moyenne du rapport C/Ti correspondant à la profondeur d'analyse de la méthode. En reportant ces valeurs sur la courbe reliant le paramètre a à Y_C établi par Storms [16] (Fig. 13), il apparaît un certain désaccord qui ne peut être expliqué uniquement par la profondeur d'échantillon analysée par la technique de diffraction de rayons X. L'hypothèse la plus plausible consiste à admettre une pollution légère du revêtement par l'oxygène qui a pour effet une diminution du paramètre. Cette hypothèse est confirmée par mesure de dureté Vickers.

Analyse par microdureté Vickers

Il est possible de relier la dureté Vickers à la stoechiométrie de TiC_y grâce aux travaux de Chermant [17] ou en tenant compte des impuretés telles que l'oxygène et l'azote, grâce aux travaux de Ramqvist et. al., [18,19]. Ce dernier a mis en évidence que la présence d'oxygène en faible quantité, par exemple 1,5% en poids, augmente considérablement la dureté du matériau. Nous avons réalisé des indentations sur la section polie de dépôts de TiC_y au tiers et au deux-tiers de l'épaisseur à partir de l'interface TiC_y-C . La charge appliquée a été de 50 g ou de 100 g pendant une durée de 10 s, l'utilisation de charges supérieures provoque la fissuration du matériau. Les empreintes

TABLEAU 2

Evolution du paramètre de maille lors d'une abrasion d'un dépôt de TiC_y ($e = 15 \mu m$)

Abrasion	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	a (nm)	Y_C
	111	200	220	311	222		
Surface	36,1	41,95	60,70	72,80	76,60	0,4305	0,54
3 μm	36,05	41,85	60,71	72,70	76,50	0,4310	0,62
10,8 μm	36,02	41,83	60,64	72,59	76,40	0,4315	0,78
11,3 μm	36,00	41,82	60,65	72,60	76,40	0,4315	0,78
15,0 μm	35,90	41,70	60,47	72,35	76,10	0,4328	0,97

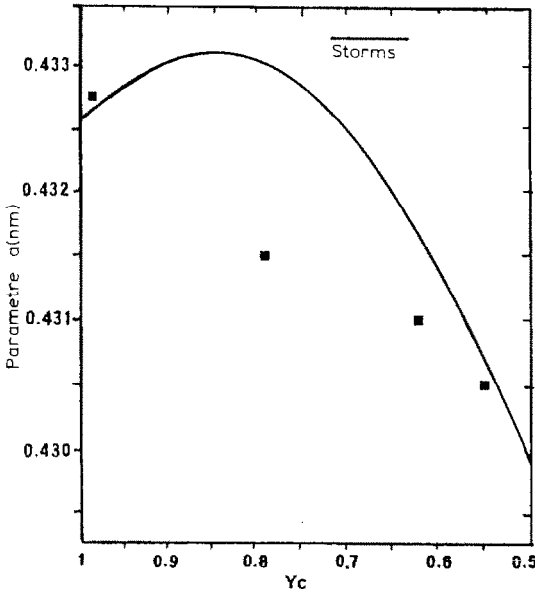


Fig. 13. Répartition des résultats expérimentaux reliant le paramètre de maille déterminé par diffraction de RX et la composition du dépôt mesurée par MASE.

sont alors de quelques microns, et les mesures sont entachées d'une incertitude que nous avons évaluée à 5% environ. Dans le Tableau 3 et sur la Fig. 14, nous avons reporté nos résultats expérimentaux. De leur analyse, il ressort que la dureté diminue lorsque la zone étudiée s'éloigne de l'interface, ce qui est conforme à la variation de la composition du carbure TiC_y . Nous pouvons remarquer l'assez bonne concordance entre ces mesures et les résultats de Ramqvist et al. ce qui laisse supposer la présence dans les dépôts de quantités d'oxygène que nous estimons comprises entre 1 et 2% pondérales.

CONCLUSION

Les diagrammes de dépôts de TiC_y ont été tracés dans le but de prévoir la variation de la composition d'un revêtement de TiC_y déposé sur substrat de

TABLEAU 3

Duretés Vickers en $kgf\ mm^{-2}$ mesurées dans des dépôts de TiC_y d'épaisseur e , à la distance $2e/3$ et $e/3$ à partir de l'interface TiC_y-C

Épaisseur TiC_y (μm)	$e/3$		$2e/3$	
	HV	Y_c	HV	Y_c
8	3300	0,85	2760	0,70
36	2580	0,66	1890	0,53
46	2240	0,54	2130	0,53

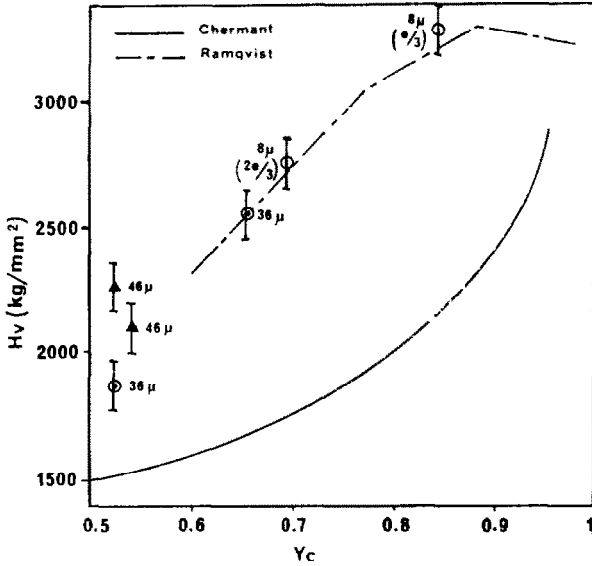


Fig. 14. Variation de la dureté Vickers en fonction de la composition Y_C . Comparaison avec les résultats de Chermant [17] et Ramqvist et al. [18,19].

graphite par la technique de CVD réactive: ils ont été exprimés en fonction de la pression partielle de $TiCl_4$ et de la quantité de carbone. L'étude du taux de conversion du graphite en TiC montre l'intérêt d'opérer à haute température pour limiter la formation de dérivés carbonés volatils. Des revêtements de substrat massif de graphite ont été réalisés à une pression de $TiCl_4$ égale à $1,65 \cdot 10^{-2}$ atm. La mesure de la stoechiométrie de TiC_y dans l'épaisseur des dépôts met en évidence un fort gradient de la concentration en carbone et que l'accord entre prévisions thermodynamiques et expériences n'est réalisé qu'à l'interface TiC_y-C .

REMERCIEMENTS

Nous remercions la Direction des Recherches et Etudes Techniques pour l'aide matérielle qu'elle nous a accordée pour réaliser ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.Y. Rossignol, F. Langlais et R. Naslain, en M.D. Blocker et P. Rai Choudhary (Eds.), Proc. IXth Int. Conf. CVD, Electrochem. Soc., Princeton, 1984, p. 596.
- 2 R. Naslain, J.Y. Rossignol, P. Hagenmuller, F. Christin, L. Héraud, J.J. Choury, Rev. Chim. Min., 18 (1981) 544.
- 3 L. Héraud, F. Christin, R. Naslain et P. Hagenmuller, en H.E. Hintermann (Ed.), Proc. 3rd Euro CVD, LSRH, Neuchatel 1980, p. 154.

- 4 M. Podob, *Met. Progr.* (1982) 50.
- 5 A. Szasz, L.K. Kerttesz, J. Kojnack, M. Kovacs et S.Z. Csik, *Vacuum*, 33 (1983) 43.
- 6 S. Sarian, *J. Mater. Sci.*, 8 (1973) 251.
- 7 V.K. Sarin et J.N. Linstrom, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1281.
- 8 G. Verspui, *Proc. Electrochem. Soc.* (1979) 463.
- 9 E. Gyarmati, A.W. Mehner et E. Wallura, *Proc. 4th Euro. Conf. CVD, Eindhoven, 1983*, p. 313.
- 10 F. Teyssandier, *Thèse de doctorat ès-Sciences, Université de Grenoble, 1986.*
- 11 C. Vincent, *Thèse de doctorat ès-Sciences, Université de Lyon-1, 1987.*
- 12 J.A.N.A.F., *Thermodynamical Tables Natl. Bur. Stand., U.S. Gov. Print. Office, Washington DC, magnetic tape 76.*
- 13 C. Vincent, J. Dazord et C. Bernard, à paraître.
- 14 J. Bouix, M. Cromer, J. Dazord, H. Mourichoux, J.L. Ponthenier, J.P. Scharff, C. Vincent, H. Vincent et C. Bernard, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, 24 (1987) 5–26.
- 15 S. Sarian, *J. Appl. Phys.*, 39 (1968) 3305; *ibid.* 39 (1968) 5036; *ibid.* 40 (1969) 3515.
- 16 E.K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic Press, 1967.
- 17 J.L. Chermant, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, 6 (1969) 299.
- 18 L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlan et C. Nordling, *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 1835.
- 19 L. Ramqvist, B. Ekstig, E. Kallne, E. Nureland et R. Manne, *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 1849.