

CALCUL DE L'ENERGIE LIBRE DE FORMATION DE GIBBS DU CARBURE DE TITANE TiC_Y PAR LA METHODE DES SOUS RESEAUX. APPLICATION A LA DETERMINATION DE DIAGRAMMES DE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR

C. VINCENT, J. DAZORD et J. BOUIX

*Laboratoire de Physicochimie Minérale, associé au CNRS, UA 116, Université Claude Bernard
Lyon I, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, F 69622 Villeurbanne Cedex (France)*

C. BERNARD

*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie Métallurgique, ENSEEG,
Domaine Universitaire, BP 75, F 38402 St. Martin d'Hères (France)*

(Reçu le 31 mai 1988)

ABSTRACT

A representation of the Gibbs free energy of formation of titanium carbide as a function of its composition has been constructed by means of the sublattice method. The proposed model takes account of experimental results. The interaction coefficients L_m ($m = 3$) are given. The coefficients allow computation of the activities of titanium and carbon throughout the areas of homogeneous composition of the solid solution in the temperature range 853–3045 K. Application of this model, using a minimization of the global free energy of the chemical system, to a gaseous mixture of $TiCl_4-CH_4-H_2$ at 1900 K produces a diagram of deposition with isostoichiometrical curves. Such diagrams enable prediction of the stoichiometry of titanium carbide deposited during CVD (chemical vapour deposition) experiments.

RESUME

La représentation des énergies libres de formation de Gibbs du carbure de titane en fonction de sa composition a été modélisée par la méthode des sous réseaux. Le modèle proposé tient compte des résultats expérimentaux. Les coefficients d'interaction L_m ($m = 3$) sont donnés et ont permis le calcul des activités du titane et du carbone pour toute composition du carbure de titane dans le domaine d'homogénéité de la solution solide et ceci pour le domaine de température 853–3045 K. L'utilisation de ce modèle dans une minimisation globale de l'énergie libre du système chimique constitué par le mélange gazeux $TiCl_4-CH_4-H_2$ à la température de 1900 K peut conduire entre autre à un diagramme de dépôt avec ses courbes d'isostoechiométrie. La connaissance de tels diagrammes permet de prévoir la stoechiométrie du carbure de titane déposé au cours d'une expérience de CVD (chemical vapour deposition).

INTRODUCTION

Le carbure de titane est un composé réfractaire, de grande dureté, fréquemment utilisé pour recouvrir des pièces métalliques afin d'améliorer leur résistance à l'usure et leur tenue à l'oxydation [1–3]. Il est généralement obtenu par un procédé de CVD (chemical vapour deposition) qui repose sur la décomposition au contact d'une paroi chaude d'un mélange de TiCl_4 , de H_2 et d'un hydrocarbure tel que CH_4 . Les propriétés physiques du dépôt dépendent de sa stoechiométrie. Il est donc impératif de maîtriser les paramètres de la CVD et en particulier la température et la composition de la phase gazeuse.

Dans une précédente étude [4] l'approche thermodynamique de la CVD réactive du carbure de titane stoechiométrique à partir de la phase gazeuse $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ a été présentée. Pour étendre cette étude thermodynamique au carbure de titane non stoechiométrique, il nous a fallu définir l'énergie libre de Gibbs de la solution solide de carbure de titane. La stoechiométrie du carbure de titane susceptible de se former peut être prévue thermodynamiquement si les énergies libres de Gibbs de formation des différentes espèces susceptibles d'intervenir dans le système sont connues en fonction de la température. Pour le carbure de titane, ces grandeurs ont été mesurées aux deux températures de 853 et 1900 K [5,6]. En outre, des mesures ponctuelles des activités du carbone et du titane dans le domaine d'homogénéité de la solution solide ont été réalisées pour diverses conditions. Le but de cette étude est de déterminer théoriquement les grandeurs thermodynamiques des solutions solides de carbure de titane dans le domaine de température compris entre 853 et 3000 K. Pour ce travail nous avons utilisé le modèle des sous réseaux qui a été appliqué récemment au cas du carbure de zirconium [7].

PRINCIPE DE LA METHODE

Le titane existe sous deux formes allotropiques. Pour une température inférieure à 1155 K, il présente une structure hexagonale compacte appelée forme α et pour une température supérieure à 1155 K, une structure cubique centrée ou forme β (Fig. 1). Si l'on ajoute du carbone au titane en proportion suffisante, le carbure de titane formé possède une structure type NaCl comportant un taux variable de lacunes situées dans les sites octaédriques comme le carbone. La formule du carbure de titane peut donc s'écrire $\text{Ti}_1(\text{CV})_1$ où V représente les lacunes. C'est ainsi qu'il y aura autant d'atomes de titane formant le premier sous réseau, que d'atomes de carbone et de lacunes réunis formant le second sous réseau.

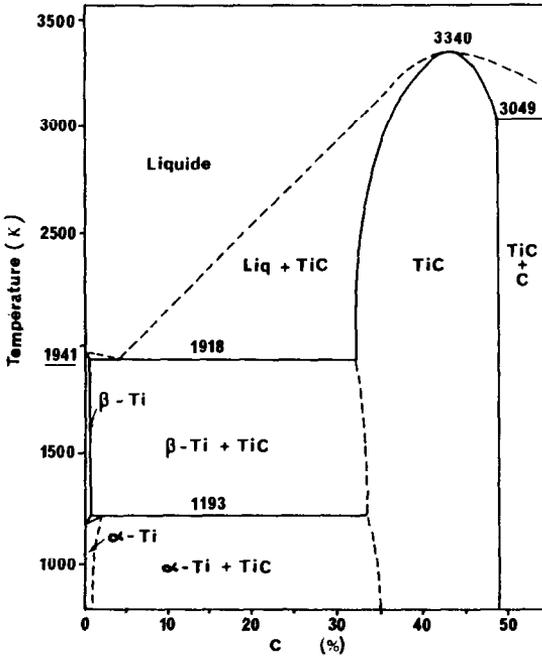


Fig. 1. Diagramme d'équilibres entre phases TiC selon Storms [6].

Il est possible de définir ainsi la fraction de site Y_i pour chaque sous réseau

$$Y_i = \frac{n_i}{\sum n_i \text{ dans le sous réseau}}$$

où n_i est le nombre d'atomes et de lacunes du sous réseau considéré.

$$Y_{\text{Ti}} = 1 \quad Y_{\text{C}} = \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{C}} + n_{\text{V}}} \quad Y_{\text{V}} = 1 - Y_{\text{C}}$$

où n_{V} est le nombre de lacunes, n_{C} est le nombre d'atomes de carbone, et n_{Ti} est le nombre d'atomes de titane.

Ces fractions de sites sont reliées aux fractions molaires X_i . Sachant que $n_{\text{Ti}} = n_{\text{C}} + n_{\text{V}} = 1$, on trouve

$$Y_{\text{C}} = \frac{X_{\text{C}}}{1 - X_{\text{C}}} = \frac{1 - X_{\text{C}}}{X_{\text{Ti}}} \quad Y_{\text{Ti}} = \frac{X_{\text{Ti}}}{1 - X_{\text{C}}} = 1$$

La solution solide de carbure de titane sera décrite par TiC_Y en utilisant indifféremment Y ou Y_{C} .

Le modèle des sous réseaux fut développé par Hillert et Staffanson [8], puis généralisée par Arvig [9], et Sundman et Agreen [10]. L'énergie libre de Gibbs d'un mélange binaire de structure α s'écrit

$$G^\alpha = \sum X_i^\ominus G_i^\alpha - T^{\text{id}} \Delta S + E_{G^\alpha} \quad (1)$$

Dans le cas de la solution solide du carbure de titane, la structure étant de type NaCl, par simplification sa structure sera dénommée c.f.c. X_i est la fraction molaire du constituant i dans le mélange. ${}^\ominus G_i^\alpha$ est l'énergie libre de Gibbs des éléments pris dans l'état de référence. En nous appuyant sur les travaux de Hillert et Staffanson [8], nous proposons de mettre le terme $\sum X_i {}^\ominus G_i^\alpha$ sous la forme suivante

$$X_i {}^\ominus G_i^{c.f.c.} = Y_{Ti} Y_C {}^\ominus G_{TiC}^{c.f.c.} + Y_{Ti} (1 - Y_C) {}^\ominus G_{TiV}^{c.f.c.} \quad (2)$$

avec $Y_{Ti} = 1$. ${}^\ominus G_{TiC}^{c.f.c.}$ correspond à l'énergie de formation de Ti_1C_1 de structure c.f.c. ${}^\ominus G_{TiV}^{c.f.c.}$ correspond à l'énergie libre d'une molécule de titane pur de structure c.f.c. ${}^{id}\Delta S$ est la variation d'entropie correspondant à la formation de la solution idéale. Hillert et Staffanson ont opté pour le modèle proposé par Temkin [11]

$$- \frac{{}^{id}\Delta S}{R} = \sum n_i \ln Y_i = Y_C \ln Y_C + (1 - Y_C) \ln(1 - Y_C) \quad (3)$$

$E_G^{c.f.c.}$ est l'énergie libre de Gibbs d'excès qui correspond à la formation de la solution solide. Il existe un certain nombre de modèles décrivant cette grandeur et nous avons retenu la description de Redlich-Kister [12], c'est-à-dire

$$E_G^{c.f.c.} = Y_C (1 - Y_C) \sum L_m (2Y_C - 1)^m \quad (4)$$

où $\sum L_m (2Y_C - 1)^m$ représente l'énergie d'interaction au sein du sous réseau carbone-lacune lorsque le premier sous réseau ne comporte aucune lacune

$$L_m (2Y_C - 1)^m = L_0 + L_1 (2Y_C - 1) + L_2 (2Y_C - 1)^2 + L_3 (2Y_C - 1)^3 + \dots \quad (5)$$

Du point de vue pratique, pour alléger les calculs, on doit rechercher la valeur m minimale du degré du polynôme qui permette de retrouver les résultats expérimentaux avec une bonne précision.

A l'aide des éqns. (1)-(4), l'énergie libre de Gibbs du carbure de titane TiC_Y peut se mettre sous la forme générale suivante

$$\begin{aligned} G_{TiC_Y}^{c.f.c.} = & Y_C {}^\ominus G_{TiC}^{c.f.c.} + (1 - Y_C) {}^\ominus G_{TiV}^{c.f.c.} \\ & + RT [Y_C \ln Y_C + (1 - Y_C) \ln(1 - Y_C)] \\ & + Y_C (1 - Y_C) \left[\sum L_m (2Y_C - 1)^m \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Cette énergie est donnée par unité de formule TiC_Y . Pour se ramener aux grandeurs molaires, il est nécessaire de normaliser cette relation en tenant compte de la dimension du système ce qui revient à diviser par $n_{Ti} + n_C = 1/X_{Ti}$.

METHODE DE CALCUL

La détermination des coefficients d'interaction L_m permet d'atteindre l'énergie libre de Gibbs $G^{c.f.c.}(TiC_Y)$. Pour cela, il faut établir une relation

TABLEAU 1

Mesures d'activité du titane et du carbone dans le domaine de non-stoechiométrie réalisées par différents auteurs

Auteurs	Activité mesurée	Y_C	T (K)
Storms [6]	Ti	0,52 à 0,98	1900
Alekseev et al. [20]	C	0,695 0,786 0,886	973–1223
Grievesson [19]	C	0,683 0,715 0,754 0,869 0,945	1273
Malkin et Pokidyshev [14]	Ti	0,686 0,887 0,969 0,98	1045–1135
Koyama et Hashimoto [5]	Ti	0,71 0,72 0,81 0,89 0,92 0,98	853

analytique entre ces coefficients et les activités du carbone et du titane qui ont été mesurées expérimentalement pour deux températures et pour quelques compositions TiC_Y [8,12] (Tableaux 1, 2).

Les activités sont reliées à l'énergie de formation de TiC_Y et aux énergies libres de Gibbs partielles par

$$G_{TiC_Y}^{c.f.c.} = RT \left[\ln a_{Ti}^{\alpha,\beta} + Y_C \ln a_C^{gr} \right] = \left[\bar{G}_{Ti}^{c.f.c.} - \ominus G_{Ti}^{\alpha,\beta} \right] + Y_C \left[\bar{G}_C^{c.f.c.} - \ominus G_C^{gr} \right] \quad (7)$$

TABLEAU 2

Activités du titane pour différentes compositions Y_C

Y_C	1900 K Storms [6] ^a	1045 K Malkin et Pokidyshev [14]	853 K Koyama et Hashimoto [5]
0,52	$9,65 \times 10^{-1}$		
0,57	$3,21 \times 10^{-1}$		
0,61			1
0,686		$1,875 \times 10^{-1}$	
0,70	$3,21 \times 10^{-2}$		
0,71			$1,87 \times 10^{-1}$
0,72			$9,13 \times 10^{-3}$
0,81			$1,15 \times 10^{-6}$
0,82	$3,21 \times 10^{-3}$		
0,887		$8,795 \times 10^{-5}$	
0,89			$5,2 \times 10^{-11}$
0,92	$3,21 \times 10^{-4}$		$1,52 \times 10^{-11}$
0,969		$1,431 \times 10^{-6}$	
0,98	$3,86 \times 10^{-5}$		
1		$2,56 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-12}$

^a $P_{Ti} = 3,11 \times 10^{-6}$ atm [18].

Les différences ($\bar{G}_{\text{Ti}}^{\text{c.f.c.}} - {}^\ominus G_{\text{Ti}}$) et ($\bar{G}_{\text{C}} - {}^\ominus G_{\text{C}}^{\text{gr}}$) peuvent être explicitées en se rappelant les définitions des grandeurs partielles

$$\bar{G}_{\text{Ti}}^{\text{c.f.c.}} = \left(\frac{\delta G^{\text{c.f.c.}}}{\delta n_{\text{Ti}}} \right)_{n,\text{C},T,P} = \frac{G_{\text{TiC}_Y}^{\text{c.f.c.}}}{X_{\text{Ti}}} + [1 - X_{\text{Ti}}] \left(\frac{\delta G_{\text{TiC}_Y}^{\text{c.f.c.}} / X_{\text{Ti}}}{\delta X_{\text{Ti}}} \right) \quad (8)$$

Les grandeurs partielles peuvent être exprimées en fonction des coefficients d'interaction grâce à la relation (5) soit, dans le cas où m est pris égal à 3 ce qui correspond à l'application présente

$$\bar{G}_{\text{Ti}}^{\text{c.f.c.}} = {}^\ominus G_{\text{Ti}}^{\text{c.f.c.}} + RT \ln(1 - Y_{\text{C}}) + Y_{\text{C}}^2 L_{\text{CV}}^{\text{Ti}} \quad (9)$$

avec

$$L_{\text{CV}}^{\text{Ti}} = L_0 + L_1(4Y_{\text{C}} - 3) + L_2(2Y_{\text{C}} - 1)(6Y_{\text{C}} - 5) + L_3(2Y_{\text{C}} - 1)^2(8Y_{\text{C}} - 7) \quad (10)$$

$$\bar{G}_{\text{C}}^{\text{c.f.c.}} = ({}^\ominus G_{\text{TiC}} - {}^\ominus G_{\text{TiV}}) + RT [\ln Y_{\text{C}} - \ln(1 - Y_{\text{C}})] + L_{\text{CV}}^{\text{C}} \quad (11)$$

avec

$$\begin{aligned} L_{\text{CV}}^{\text{C}} = & L_0(1 - 2Y_{\text{C}}) + L_1(-1 + 6Y_{\text{C}} - 6Y_{\text{C}}^2) \\ & + L_2(2Y_{\text{C}} - 1)(-1 + 8Y_{\text{C}} - 8Y_{\text{C}}^2) \\ & + L_3(2Y_{\text{C}} - 1)^2(-1 + 10Y_{\text{C}} - 10Y_{\text{C}}^2) \end{aligned} \quad (12)$$

A l'aide de ces différentes relations, on obtient

$$RT \ln a_{\text{Ti}}^{\alpha,\beta} = ({}^\ominus G_{\text{Ti}}^{\text{c.f.c.}} - {}^\ominus G_{\text{Ti}}^{\alpha,\beta}) + RT \ln(1 - Y_{\text{C}}) + Y_{\text{C}}^2 L_{\text{CV}}^{\text{Ti}} \quad (13)$$

$$RT \ln a_{\text{C}}^{\text{gr}} = ({}^\ominus G_{\text{C}}^{\text{c.f.c.}} - {}^\ominus G_{\text{C}}^{\text{gr}}) + RT [\ln Y_{\text{C}} - \ln(1 - Y_{\text{C}})] + L_{\text{CV}}^{\text{C}} \quad (14)$$

où ${}^\ominus G_{\text{TiC}} - {}^\ominus G_{\text{TiV}}$ est pris égal à ${}^\ominus G_{\text{C}}^{\text{c.f.c.}}$: c'est un état standard artificiel pour le carbone c.f.c., il est spécifique du modèle de Hillert et Staffanson. On obtient donc pour chaque température et chaque composition Y_{C} une relation entre les activités et les coefficients d'interaction L_m ($m = 0$ à 3)

$$f(Y_{\text{C}}, T) = RT \ln \frac{a_{\text{Ti}}}{1 - Y_{\text{C}}} - ({}^\ominus G_{\text{Ti}}^{\text{c.f.c.}} - {}^\ominus G_{\text{Ti}}^{\alpha,\beta}) = Y_{\text{C}}^2 L_{\text{CV}}^{\text{Ti}} \quad (15)$$

Chaque paramètre d'interaction L_m est une fonction de la température, nous avons choisi une forme linéaire en température pour chacun d'eux, soit

$$L_m = A_m + B_m T$$

La détermination de l'enthalpie libre de Gibbs des solutions solides TiC_Y consiste donc à déterminer un jeu de huit coefficients A_m et B_m . Cette résolution a été faite sur ordinateur grâce à la mise au point d'un lissage de courbes pour la fonction $f(Y_{\text{C}}, T)$.

CHOIX DES DONNEES THERMODYNAMIQUES

Les expressions (${}^{\ominus}G_{\text{Ti}}^{\text{c.f.c.}} - {}^{\ominus}G_{\text{Ti}}^{\alpha,\beta}$), (${}^{\ominus}G_{\text{C}}^{\text{c.f.c.}} - {}^{\ominus}G_{\text{C}}^{\text{gr}}$) correspondent aux énergies libres de formation du titane et du carbone à structure hypothétique c.f.c. $\Delta G^{\text{c.f.c.}}(\text{Ti}_1\text{C}_1)$ correspond à celle du carbure de titane stoechiométrique à partir du carbone graphite et du titane α ou du titane β . Nous avons adopté les valeurs données par Kaufman et Bernstein [13], soit

$${}^{\ominus}G_{\text{Ti}}^{\text{c.f.c.}} - {}^{\ominus}G_{\text{Ti}}^{\alpha} = 3374 \text{ J mol}^{-1}$$

$${}^{\ominus}G_{\text{Ti}}^{\text{c.f.c.}} - {}^{\ominus}G_{\text{Ti}}^{\beta} = -1004 + 3,766T \text{ J mol}^{-1}$$

$${}^{\ominus}G_{\text{C}}^{\text{c.f.c.}} - {}^{\ominus}G_{\text{C}}^{\text{gr}} = 138523 - 14,65T \text{ J mol}^{-1}$$

$${}^{\ominus}G_{\text{TiC}}^{\text{c.f.c.}} = -174422 \text{ J mol}^{-1} \text{ à } T < 1155 \text{ K}$$

(ref: Ti^{α} , C^{gr})

$${}^{\ominus}G_{\text{TiC}}^{\text{c.f.c.}} = -160209 \text{ J mol}^{-1} \text{ à } T > 1155 \text{ K}$$

(ref: Ti^{β} , C^{gr})

Le Tableau 1 recense les travaux expérimentaux de différents auteurs portant sur la détermination des activités du titane ou du carbone dans le domaine d'homogénéité de la solution solide du carbure de titane. Dans le Tableau 2 sont rassemblées les valeurs connues des activités du titane pour différentes compositions Y_{C} de la phase TiC_v pour les trois températures de 1900, 1045 et 853 K.

A partir de ces valeurs expérimentales des activités du titane, on peut calculer l'énergie libre de formation de Gibbs du carbure de titane stoechiométrique (Tableau 3). Nous avons reporté dans ce même Tableau 3, les valeurs des énergies libres de formation provenant des tables thermodynamiques. L'analyse et la comparaison des activités du titane déterminées par Storms [6] peuvent servir de référence à haute température (1900 K). L'écart entre les valeurs de l'enthalpie libre de Gibbs à 1100 K est très importante, il apparaît que la valeur expérimentale déterminée par Malkin et

TABLEAU 3

Comparaison des différentes valeurs de l'énergie libre de formation de TiC stoechiométrique (J mol^{-1})

Références	$T = 1900 \text{ K}$	1100 K	853 K
Storms [6]	-160536		
Koyama et Hashimoto [5]			-189836
Malkin et Pokidyshev [14]		-150780	
JANAF (Magnetic tape 75) [21]	-160340	-171952	-174572
Wicks et Block [22]	-161746	-172162	-174706
Hultgren et al. [18]	-160779	-172546	-175024

Pokidyshev [14] est trop faible comparée à celle de Storms, elle ferait correspondre une augmentation de l'enthalpie libre à une diminution de la température, ce qui est contraire à l'évolution générale de tous les carbures des éléments IV-V. Pour cette raison, les activités déterminées par Malkin et Pokidyshev [14] n'ont pas été retenues dans ce travail. Par contre, la valeur de ΔG_{TiC} évaluée à partir des résultats expérimentaux de Koyama et Hashimoto [5] respecte l'évolution attendue de l'énergie avec la température. En l'absence d'autres données, nous avons adopté les mesures de ces auteurs comme références à basse température (853 K).

RESULTATS

La description thermodynamique de l'énergie libre de Gibbs de formation de la phase TiC_γ est désormais possible entre 853 et 1900 K. Le lissage de l'expression polynomiale (15) en fonction de la température conduit à

$$L_0 = -89932,66 + 5,943T$$

$$L_1 = -28501 - 45,35T$$

$$L_2 = -755375 + 479,33T$$

$$L_3 = 699898 - 413,26T$$

Pour illustrer le modèle thermodynamique proposé, nous avons porté sur les Figs. 2 et 3 les $\log a_{\text{Ti}}$ calculés à l'aide de ces coefficients pour les deux températures 1900 et 853 K en fonction de la composition Y_C . Sur ces graphes, nous avons reporté les valeurs de Storms [6] et de Koyama [5].

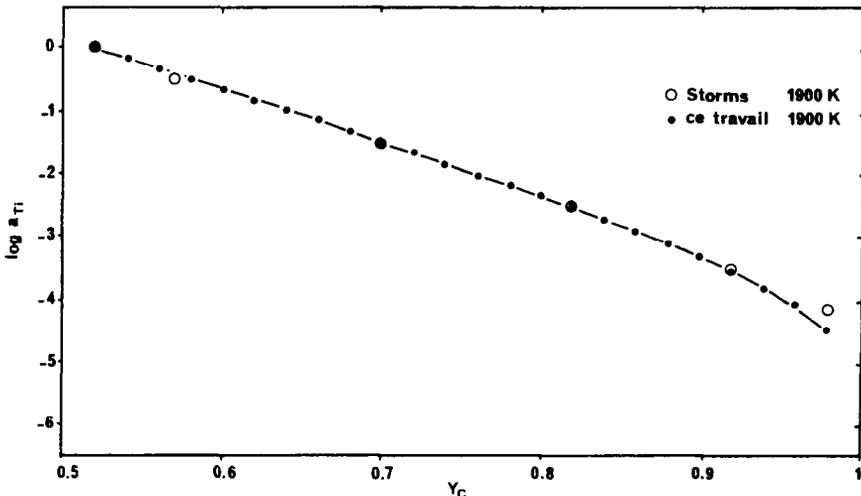


Fig. 2. Variation de l'activité du titane en fonction de la composition $Y_C = \text{C/Ti}$ à 1900 K (Storms [6]).

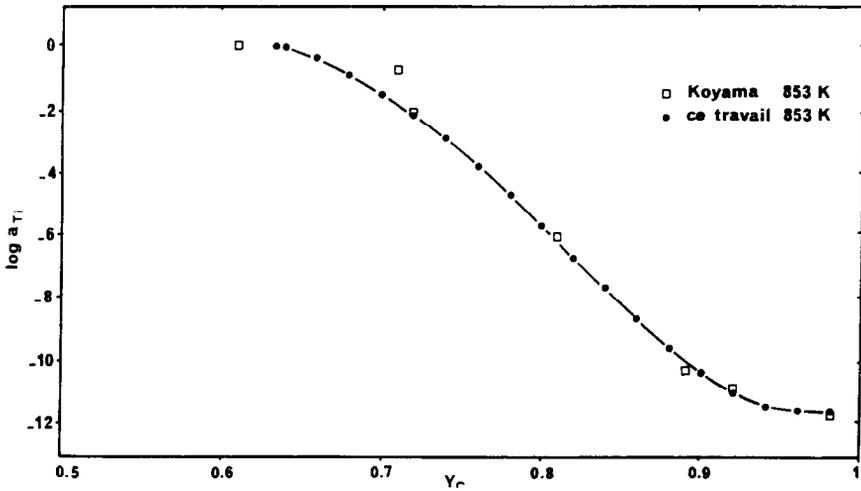


Fig. 3. Variation de l'activité du titane en fonction de la composition $Y_C = C/Ti$ à 853 K (Koyama et Hashimoto [5]).

TABLEAU 4

Comparaison des différentes valeurs de l'énergie libre de formation de Gibbs théoriques ($J \text{ mol}^{-1}$)

Références	$T = 1900 \text{ K}$	1300 K	1100 K	853 K
Ce travail	-161 868	-169 985	-171 050	-176 368
Vandenbulcke [15,16]		-169 032		
Teysandier [17]	-162 682			

TABLEAU 5

Détermination des limites théoriques de la solution solide TiC_γ

$T \text{ (K)}$	Activité du titane = 1		Activité du carbone = 1	
	Y_C	$X_C \text{ (%)}$	Y_C	$X_C \text{ (%)}$
853	0,633	38,8	0,914	47,8
900	0,630	38,7	0,919	47,9
1000	0,610	37,9	0,927	48,1
1100	0,590	37,1	0,935	48,3
1200	0,564	36,1	0,943	48,5
1300	0,542	35,1	0,953	48,8
1400	0,534	34,8	0,959	48,95
1500	0,530	34,7	0,965	49,1
1600	0,530	34,6	0,969	49,2
1700	0,528	34,55	0,971	49,3
1800	0,528	34,55	0,973	49,3
1900	0,516	34,00	0,974	49,3
2000			0,976	49,4
2200			0,977	49,4
2500			0,978	49,4
2800			0,980	49,5
3000			0,980	49,5

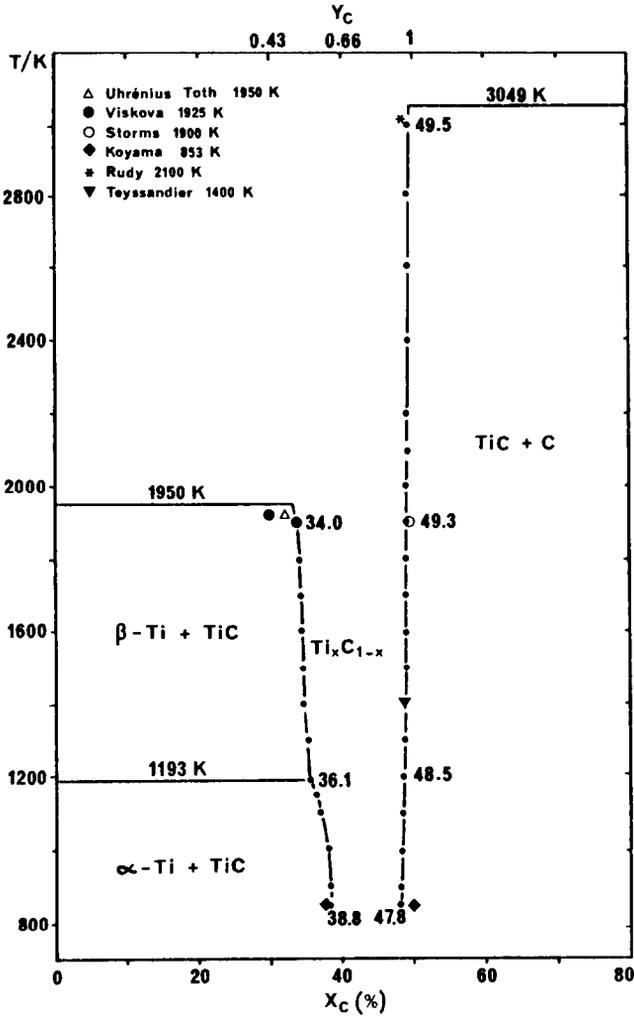


Fig. 4. Domaine d'homogénéité calculé par la méthode des sous réseaux.

L'excellente concordance entre valeurs expérimentales et valeurs évaluées justifie le choix du polynôme d'ordre 3, pour la description de l'énergie libre d'excès $E_G^{c.f.c.}$.

Nous avons vérifié que l'expression analytique de l'énergie libre de Gibbs de formation du carbure de titane décrivait bien le système dans le domaine de la non-stoechiométrie entre 853 et 1900 K en calculant les valeurs de ΔG_{TiC} à différentes températures et en les comparant à celles des tables thermodynamiques (Tableau 3) et à celles évaluées par Vandembulcke [15,16] et par Teyssandier [17] à partir d'autres modèles thermodynamiques (Tableau 4).

Le jeu de coefficients L_0, L_1, L_2, L_3 permet le calcul de l'énergie libre de Gibbs jusqu'à la température de l'eutectique (3049 K) pour une activité du

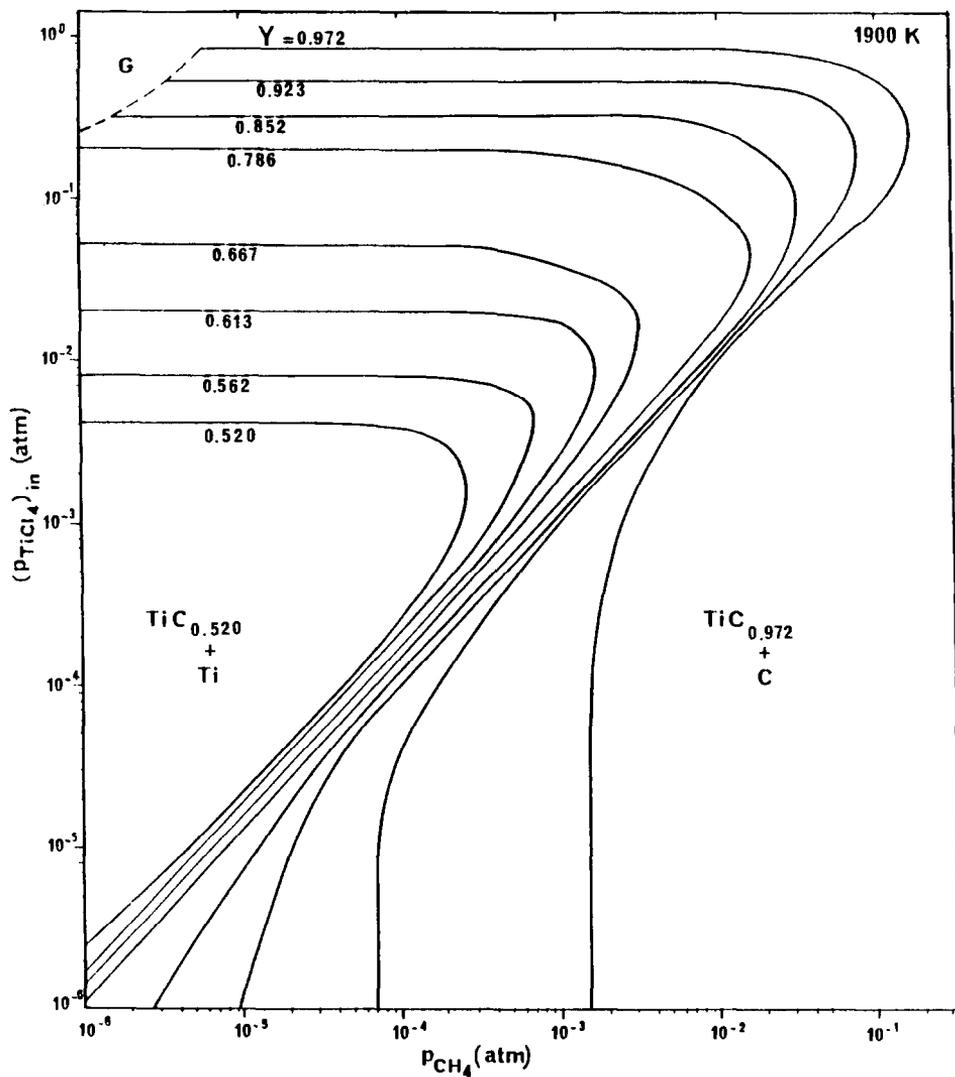


Fig. 5. Système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CH}_4$: diagramme de dépôt de TiC_Y à 1900 K.

carbone égale à 1. Il est en effet possible de calculer les valeurs des limites entre le domaine de stoechiométrie de TiC_Y et les domaines biphasés TiC-C dans l'intervalle de température 853–3049 K et TiC-Ti dans l'intervalle 853–1950 K (Tableau 5). A l'aide de ces valeurs, nous avons construit le diagramme des équilibres entre phases (Fig. 4). Sur ce diagramme, nous avons fait figurer quelques points expérimentaux et théoriques de la littérature (Tableau 6).

La limite supérieure Y_C de la composition en carbone du carbure de titane est atteinte à 3049 K. Cette valeur Y_C égale à 0,98 est en parfait accord avec l'expérience.

TABLEAU 6

Limites du domaine d'homogénéité de TiC_γ

T (K)	$a_{Ti} = 1$		$a_C = 1$		Références ^a
	Y_C	X_C (%)	Y_C	X_C (%)	
853	0,610	37,9	1	50	Koyama et Hashimoto [5] (e)
1045	0,618	38,2	0,980	49,5	Malkin et Pokidyshev [14] (e)
1273	0,538	35	0,953	48,8	Balasubramanian et Kirkaldy [23] (e)
1300	0,550	35,5	0,980	49,5	Vandenbulcke [15,16] (c)
1400			0,960	49	Teyssandier [17] (c)
1900	0,526	34,5	0,980	49,5	Storms [6] (e)
1900	0,470	32	0,960	49,0	Teyssandier [17] (c)
1923	0,470	32			Rudy et al. [24] (e)
1925	0,470	32			Toth [25] (e)
1925	0,428	30			Viskova et al. [26] (e)
1927	0,470	32			Uhrenius [27] (c)
2100			0,953	48,8	Rudy et al. [24] (e)
3049			0,976	49,4	Rudy et al. [24] (e)
3054			0,923	48	Uhrenius [27] (c)

^a (c), calculées; (e), expérimentales.

APPLICATION: DETERMINATION DE DIAGRAMMES DE DEPOT

La détermination des domaines de dépôt obtenus par réaction entre une phase gazeuse et un substrat porté à haute température constitue, dans le cadre de cette étude, l'ultime étape du calcul thermodynamique. La nature et la quantité des phases à l'équilibre thermodynamique sont déterminées en fonction de la composition gazeuse initiale, de la température de substrat et de la pression totale.

Pour déterminer les conditions optimales du dépôt, il est nécessaire de considérer les différentes espèces chimiques qui peuvent intervenir à l'équilibre soit sous forme gazeuse, soit sous forme condensée. Il faut pour cela disposer de leurs grandeurs thermodynamiques. Les valeurs reportées dans le tableau 7 proviennent des tables JANAF [21]. Pour celles des différentes solutions solides de titane, nous avons utilisé la description de la variation de l'énergie libre de Gibbs de formation que nous venons d'exposer. A l'aide de ces données, il est alors possible de prédire thermodynamiquement la stoechiométrie du TiC_γ déposé en fonction des paramètres initiaux par minimisation de l'énergie libre de Gibbs globale du système.

Les diagrammes de dépôt du carbure de titane peuvent être ainsi donnés à toutes températures entre 853 et 1900 K. A titre d'exemple nous donnons celui obtenu à la pression totale de 1 atm. et à 1900 K (Fig. 5) pour le mélange gazeux initial $TiCl_4-CH_4-H_2$ tel que

$$p(TiCl_4) + p(CH_4) + p(H_2) = 1 \text{ atm.}$$

TABLEAU 7

Grandeurs thermodynamiques utilisées ^a

Espèces envisagées	S_{298}^{\ominus} (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH_{298}^{\ominus} (cal mol ⁻¹)
TiCl ₄	84.803	-182 400
CH ₄ (g)	44.490	-17 895
H ₂ (g)	31.207	0
TiCl ₃ (g)	75.703	-128 900
TiCl ₂ (g)	66.500	-56 700
TiCl(g)	59.538	36 900
Cl ₂ (g)	53.289	0
HCl(g)	44.643	-22 063
C ₂ H ₂ (g)	48.004	54 190
CCl ₄ (g)	74.019	-22 940
CH ₃ (g)	46.381	34 820
H(g)	27.391	52 103
TiC(s)	5.791	-44 000
TiCl ₂ (s)	20.876	-123 200
C(s)	1.359	0
Ti(s)	7.320	0

^a JANAF [21].

Sur ce diagramme, nous avons représenté les domaines d'existence des différents dépôts ou codépôts possibles ainsi que les lignes d'isostoechiométrie de la solution solide TiC_γ.

Ce diagramme met en évidence l'existence d'un domaine de compositions initiales *G* où aucun dépôt ne se forme. C'est le cas avec les mélanges initiaux caractérisés par une faible teneur en CH₄ et une forte pression partielle de TiCl₄. Il est à signaler que ce domaine n'est pas observable sur les diagrammes établis par Vandembulcke [15,16] et par Teyssandier [17], dans les mêmes conditions de CVD, mais par une autre approche thermodynamique.

CONCLUSION

Nous avons établi une expression générale de l'énergie libre de formation de Gibbs du carbure de titane valable dans un domaine très large de température. Pour cela, nous avons adopté le modèle en sous réseaux qui est particulièrement bien adapté au cas du carbure de titane dont la structure est dérivée de celle du chlorure de sodium. Le modèle proposé prend en compte et respecte les résultats expérimentaux. L'expression des coefficients d'interaction L_{CV} en fonction de la température a un intérêt pratique essentiel: par exemple la détermination des activités des différents sous-stoechiomètres à toutes températures.

La connaissance des énergies libres de formation et leur description permet de prévoir la stoechiométrie du carbure de titane formé au cours d'une expérience de CVD en fonction de la composition de la phase gazeuse et de la température. Un diagramme de dépôt est donné à 1900 K à titre d'exemple.

REMERCIEMENTS

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

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Naslain, J.Y. Rossignol, P. Hagenmuller, F. Cristin, L. Heraud et J.J. Choury, *Rev. Chim. Min.*, 18 (1981) 544.
- 2 R. Naslain, P. Hagenmuller, F. Cristin, L. Heraud et J.J. Choury, in A.R. Bunsell (Ed.), *Adv. in Composite Materials ICCM 3*, Pergamon, Paris, 1980.
- 3 L. Heraud, F. Cristin, R. Naslain et P. Hagenmuller, in H.E. Hintermann (Ed.), *Proc. 3rd EURO CVD, LSRM*, Neuchâtel, 1980, p. 154.
- 4 J. Bouix, M. Cromer, J. Dazord, H. Maurichoux, J.L. Ponthenier, J.P. Scharff, C. Vincent, H. Vincent et C. Bernard, *Rev. Int. Tempér. Réfract. (France)*, 24 (1987) 5.
- 5 K. Koyama et Y. Hashimoto, *Nippon Kinzoku Gakkai-si*, 37 (1973) 406.
- 6 E.K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York, 1967.
- 7 P. Salles, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Université de Grenoble, 1986.
- 8 M. Hillert et L.I. Staffanson, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 3618.
- 9 H. Arvig, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 3199.
- 10 B. Suniman et J. Agreen, *J. Phys. Chem. Solids*, 42 (1981) 297.
- 11 M. Temkin, *Acta Phys. Chim. U.S.S.R.*, 20 (1945) 411.
- 12 O. Redlich et T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 345.
- 13 L. Kaufman et H. Bernstein, *Computer Calculations of Phase Diagrams*, Academic Press, New York, 1970, p. 184.
- 14 V.I. Malkin et V.V. Pokidyshev, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45 (1971) 1159.
- 15 L. Vandenbulcke, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1981) 1584.
- 16 L. Vandenbulcke, in J. Wahl, J.M. Blocher et G.E. Vuillard (Eds.), *Proc. 8th CVD, Electrochem. Soc.*, Princeton, 1981, p. 32.
- 17 F. Teyssandier, *Thèse de Doctorat es Sciences*, Université de Grenoble, 1986.
- 18 R. Hultgren, R. Desai, P.D. Hawkins, D. Gleiser et K.K. Kelly, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Metals and Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973, p. 1170.
- 19 P. Grieveson, *Brit. Ceram. Soc. Proc.*, 8 (1967) 137.
- 20 V.I. Alekseev, A.S. Panov, Y.V. Fiveiskii et L.A. Shvartsman, *Thermodynamics of Nuclear Materials*, 1967, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968.
- 21 JANAF, *Thermochemical Tables*, Nat. Bur. Stand., U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 20402.
- 22 C.E. Wicks et F.E. Block, *Bulletin 609*, Bureau des Mines, 1963.
- 23 K. Balasubramanian et J.S. Kirkaldy, *Calphad*, 9 (1985) 103.

- 24 E. Rudy, D.P. Harmon et C.E. Brukl, AFML-TR-65-2, Part I, 1965; AFML-TR-69-117, Part I, 1970, p. 1.
- 25 L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Refractory Materials, Monograph 7, Academic, New York, 1971.
- 26 E.G. Viskova, A.N. Men et V.M. Kamyshev, Russ. J. Inorg. Chem., 26 (1981) 1191.
- 27 B. Uhrenius, Calphad, 8 (1984) 101.