

## Fabrication de carbure de titane par combustion auto-entretenu de titane et de carbone : initiation par diffusion à l'état solide

D. VREL, J.-M. LIHRMANN and J.-P. PETITET

CNRS-LIMHP, Institut Galilée, avenue J.-B. Clément, 93430 Villetaneuse, France

### Abstract

Self-propagating high temperature synthesis of titanium carbide from finely divided powders of Ti and C is initiated in the solid state by diffusion at the contacts between particles. In the model of concentric spheres of titanium and carbon, the formation of TiC has been computerized as a function of graphite particles radius  $r$ (m), time  $t$ (s) and absolute temperature  $T$ (K). The reaction rate  $\alpha$  (moles of carbon reacted relative to the initial amount of carbon) can be expressed by the relationship :

$$\alpha = \left[ \frac{6.453 \cdot 10^{-3}}{r^2} \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{53683.46}{T}\right) \right]^{0.5325}$$

### 1. Introduction

L'élaboration de carbure de titane (TiC) par réaction directe entre poudres finement divisées de titane et de carbone s'effectue par propagation auto-entretenu à travers les réactifs, après initiation à l'aide d'une source de chaleur (effet joule, pulse laser) [1,2]. Bien que la température de combustion à l'intérieur du lit de poudres ait été mesurée à 2400°C, soit plus de 700°C au-dessus du point de fusion du titane [3], la réaction est initiée par diffusion à l'état solide. On présente ici la contribution de la diffusion à l'état solide au mécanisme global, à partir d'un modèle idéalisé de sphères concentriques de Ti et C.

### 2. Modèle utilisé

Entre 300 K et la température de fusion de Ti (1933 K, [4]), C et TiC ne subissent pas de variation allotropique, alors que la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  de Ti à 1155 K est négligée en raison de sa très faible influence sur l'évolution de la combustion [5]. Le diagramme de phases Ti-C est connu [6] ; TiC y est sous stoechiométrique en carbone et existe sous forme d'une solution solide étendue dans l'intervalle TiC<sub>0.5</sub>-TiC<sub>0.97</sub>.

Dans le schéma diffusif considéré (fig. 1), TiC se forme à l'interface des sphères de C et de Ti. Le coefficient de diffusion de <sup>14</sup>C dans TiC est relativement insensible à la stoechiométrie, mais peut varier d'un facteur 10 suivant les auteurs. On adopte ici la valeur  $D_{TiC}^C = 4.54 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{-447300}{8.3144 T}\right)$ , mesurée par [7]. D'après [8] le coefficient de diffusion de Ti dans TiC est constant pour C/Ti variant entre 0,67 et 0,97, et vaut  $4.35 \exp\left(-\frac{738800}{8.3144 T}\right)$ . Il ressort que quelle que soit la température, le coefficient de diffusion de Ti dans TiC est inférieur à celui de C dans TiC d'un facteur voisin de 10<sup>5</sup>, et sera donc négligé. Le profil de concentration du carbone à travers l'interface TiC est fourni par le diagramme de phases, et la diffusion de C à travers TiC est traitée par la résolution des équations de Fick en coordonnées sphériques, à l'aide du schéma semi-implicite de Crank-Nicholson.

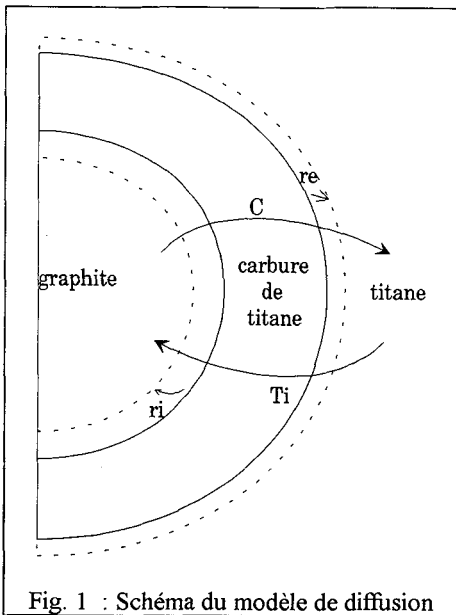
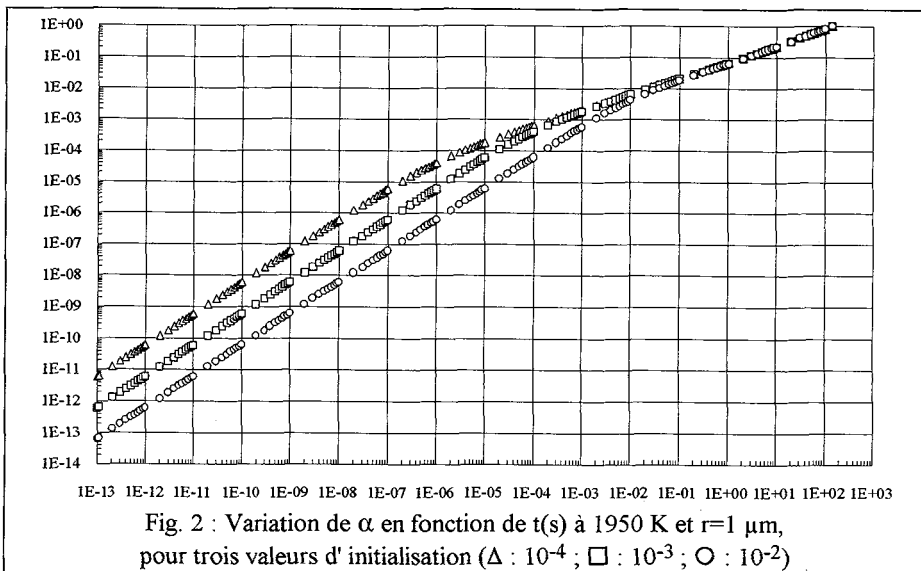


Fig. 1 : Schéma du modèle de diffusion

### 3. Résultats

#### 3.1. Initialisation

Le degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction  $Ti + C \rightarrow TiC$  a été calculé à 1950 K pour une particule de graphite de rayon  $1 \mu m$ , en adoptant comme condition initiale une couche interfaciale de TiC de volume successivement égal à  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  fois le volume du grain de graphite initial. Comme l'indique la figure 2 ci-dessous, les trois courbes rejoignent une droite commune dès que le degré d'avancement dépasse la condition initiale, c.a.d.  $\alpha > 10^{-4}$  pour la courbe supérieure,  $\alpha > 10^{-3}$  pour la courbe intermédiaire et  $\alpha > 10^{-2}$  pour la courbe inférieure. Les calculs ultérieurs ont été effectués avec la condition initiale  $10^{-3}$ .

Fig. 2 : Variation de  $\alpha$  en fonction de  $t$ (s) à 1950 K et  $r=1 \mu m$ , pour trois valeurs d'initialisation ( $\Delta$  :  $10^{-4}$  ;  $\square$  :  $10^{-3}$  ;  $\circ$  :  $10^{-2}$ )

#### 3.2. Influence du temps

Le degré d'avancement de la réaction a ensuite été calculé en fonction du temps, pour  $r=1 \mu m$  et pour des températures variant entre 1200 K et 1950 K par pas de 25 K. La figure 3 indique que toutes les courbes tendent vers des droites parallèles de pente  $\xi=0.5325$ , ce qui permet d'écrire  $\alpha(t, T) = F(T) \cdot t^\xi$ , avec

$$F(T) = \left[ \frac{1}{t_\infty(T)} \right]^\xi \quad (t_\infty(T) \text{ est le temps au bout duquel } \alpha=1 \text{ à la température } T).$$

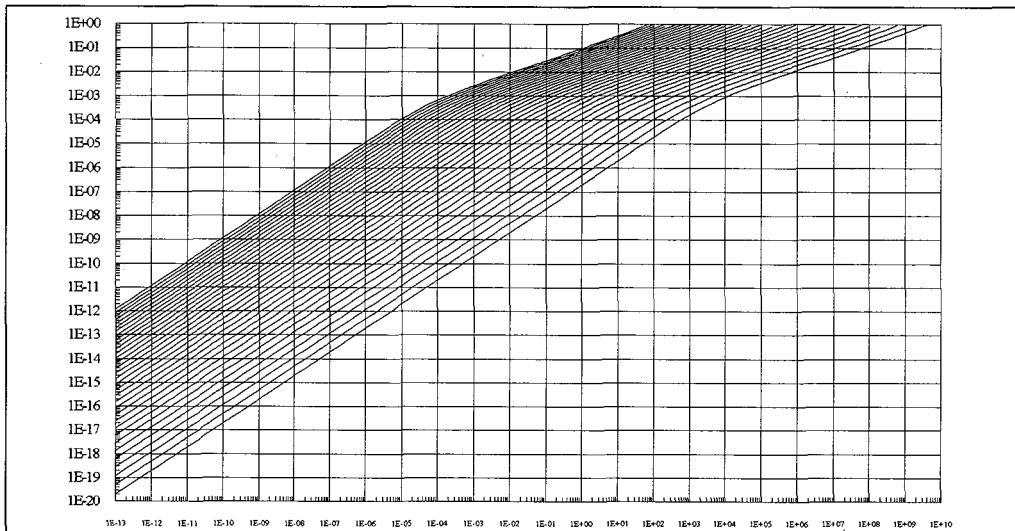


Fig. 3 : variation de  $\alpha$  en fonction de  $t(s)$  pour  $r=1\mu m$  et  $T$  variant de 1200K (en bas) à 1950K.

### 3.3. Influence de la température

Celle-ci est fournie par l'étude de  $t_{\infty}$  en fonction de la température. La figure 4 indique, pour  $r=1\mu m$ , une variation linéaire du logarithme népérien de  $\frac{1}{t_{\infty}}$  en fonction de  $\frac{10^3}{T}$ , d'où la relation  $\frac{1}{t_{\infty}(T)} = C \cdot \exp\left(-\frac{A}{T}\right)$ . La pente  $A$  de la droite est mesurée à 53683.46, ce qui correspond, à 0,2% près, à la valeur  $\frac{E^*}{R} = \frac{447300}{8.3144}$ .

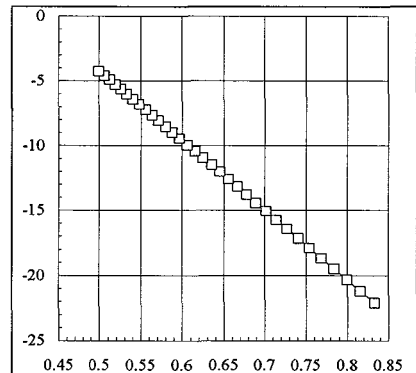


Fig. 4 : Variation de  $\text{Ln}(1/t_{\infty})$  en fonction de  $10^3/T$  pour  $r=1\mu m$

### 3.4. Influence du rayon r des particules de graphite.

Une modélisation identique à celle exposée en 3.2. a été effectuée pour une valeur de  $r=2\mu m$ . On calcule à partir de la figure 5 une pente identique à celle fournie par la figure 3, donc l'exposant  $\xi$  peut être considéré comme indépendant de  $r$ . C'est également le cas de  $A$  que l'on assimile à  $\frac{E^*}{R}$ . Il s'ensuit que

l'influence de  $r$  dans l'expression  $\alpha = \left[ C \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \right]^{\xi}$  est contenue essentiellement dans le paramètre

$C = \frac{1}{t_{\infty}(T)} \cdot \exp\left(+\frac{A}{T}\right)$ , indépendant de la température.

On a alors calculé  $C$  pour des valeurs de  $r$  variant de  $1\mu m$  à  $100\mu m$  par pas de  $1\mu m$ . Comme l'indique la figure 6,  $C$  varie linéairement en fonction de  $\ln(r)$ , avec une pente égale à -2 et une ordonnée pour  $r=1\mu m$  égale à  $6.450 \cdot 10^9 s^{-1}$ , d'où l'expression de  $C (s^{-1})$ :

$$C = \frac{6.450 \cdot 10^9}{[r(m)]^2}$$

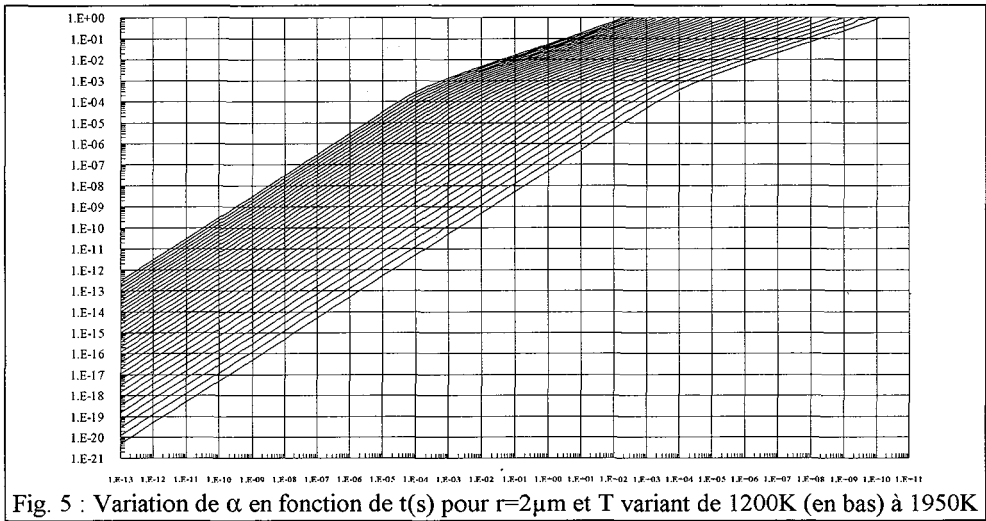


Fig. 5 : Variation de  $\alpha$  en fonction de  $t$ (s) pour  $r=2\mu\text{m}$  et  $T$  variant de 1200K (en bas) à 1950K

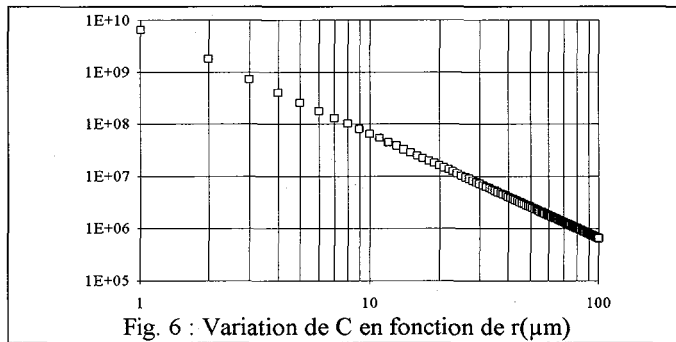


Fig. 6 : Variation de  $C$  en fonction de  $r(\mu\text{m})$

On en déduit l'expression finale de  $\alpha$ , degré d'avancement de la réaction  $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$  :

$$\alpha(r, t, T) = \left[ \frac{6.450 \cdot 10^{-3}}{[r(\text{m})]^2} \cdot t(\text{s}) \cdot \exp\left(-\frac{53683.46}{T(\text{K})}\right) \right]^{0.5325}$$

A 1950 K et  $r=1 \mu\text{m}$ , le calcul donne, pour un temps de 1 s, une valeur  $\alpha=7.20 \cdot 10^{-2}$ , ce qui confirme la contribution très partielle de la diffusion en phase solide à la formation de TiC (l'essentiel de la réaction a lieu en phase liquide, jusqu'à 2670 K).

#### Références

- [1] Lihmann J.-M., Hervé P. et Petitot J.-P., Proceedings 2nd Conf. Europ. Ceram. Soc., Augsburg, ed. DKG, à paraître
- [2] Vrel D., Lihmann J.-M. et Petitot J.-P., L'industrie Céramique, **875** (1992) 680-3
- [3] Hervé P., Tobaly P., Lihmann J.-M. et Petitot J.-P., In : Calorimétrie et analyse thermique, vol XXIII, ed. D. Clause, UTC, 1992, 113-118
- [4] JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., 1971.
- [5] Merzhanov A.G., Arch. Combust., **1** (1981) 23
- [6] Storms E.K., The Refractory Carbides, Academic Press, New York, 1967, p.3
- [7] Sarian S., J. Appl. Phys., **39** (1968) 3305
- [8] Sarian S., J. Appl. Phys., **40** (1969) 3515