HAL
open science

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

D. Vrel, J.-M. Lihrmann, J.-P. Petitet

▶ **To cite this version:**

D. Vrel, J.-M. Lihrmann, J.-P. Petitet. Fabrication de carbure de titane par combustion auto-entretenue de titane et de carbone : initiation par diffusion à l'état solide. Journal de Physique IV Proceedings, 1993, 03 (C7), pp.C7-743-C7-746. 10.1051/jp4:19937118 . jpa-00251736

HAL Id: jpa-00251736

https://hal.science/jpa-00251736

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

JOURNAL DE PHYSIQUE IV
Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, Volume 3, novembre 1993

Fabrication de carbure de titane par combustion auto-entretenue 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 α (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-entretenue 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 $TiC_{0.5}$-$TiC_{0.97}$.

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 ^{14}C dans TiC est relativement insensible à la stoechiométrie, mais peut varier d'un facteur 10 suivant les auteurs. On adopte ici la valeur $D^C_{TiC} = 4.54\cdot 10^{-3}\cdot \exp\left(-\frac{-447300}{8.3144\,T}\right)$, 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 10^5, 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.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jp4:19937118

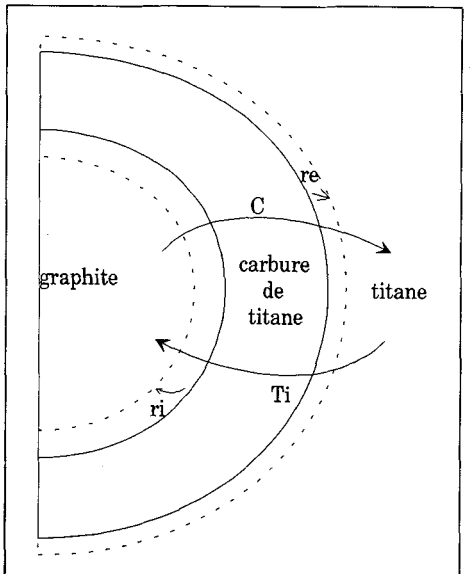

Fig. 1 : Schéma du modèle de diffusion

3. Résultats

3.1. Initialisation

Le degré d'avancement α de la réaction $Ti + C \rightarrow TiC$ a été calculé à 1950 K pour une particule de graphite de rayon 1 µm, 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}.

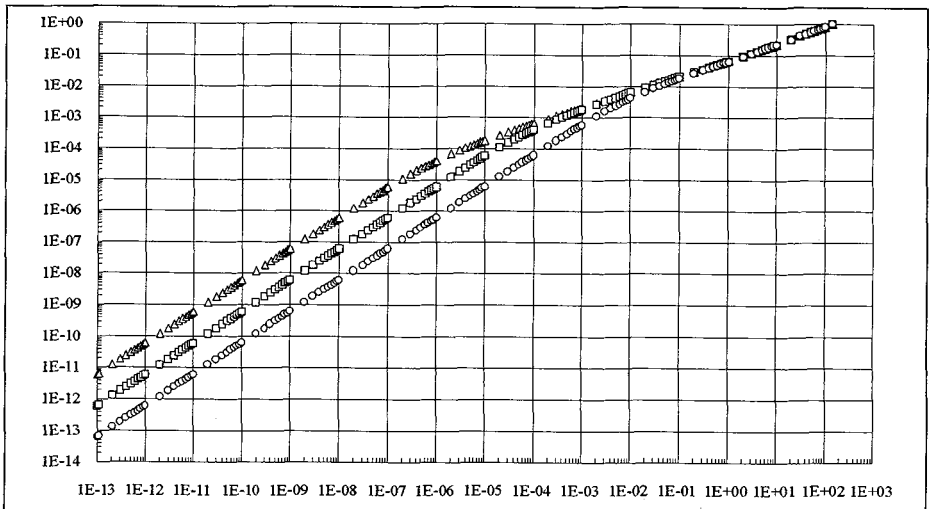

Fig. 2 : Variation de α en fonction de t(s) à 1950 K et r=1 µm, pour trois valeurs d' initialisation (Δ : 10^{-4} ; $\square$: 10^{-3} ; $\bigcirc$: 10^{-2})

3.2. Influence du temps

Le degré d'avancement de la réaction a ensuite été calculé en fonction du temps, pour r=1µm 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 ξ=0.5325, ce qui permet d'écrire $\alpha(t,T) = F(T) \cdot t^{\xi}$, avec $F(T) = \left[\frac{1}{t_{\infty}(T)}\right]^{\xi}$ ($t_{\infty}(T)$ est le temps au bout duquel α=1 à la température T).

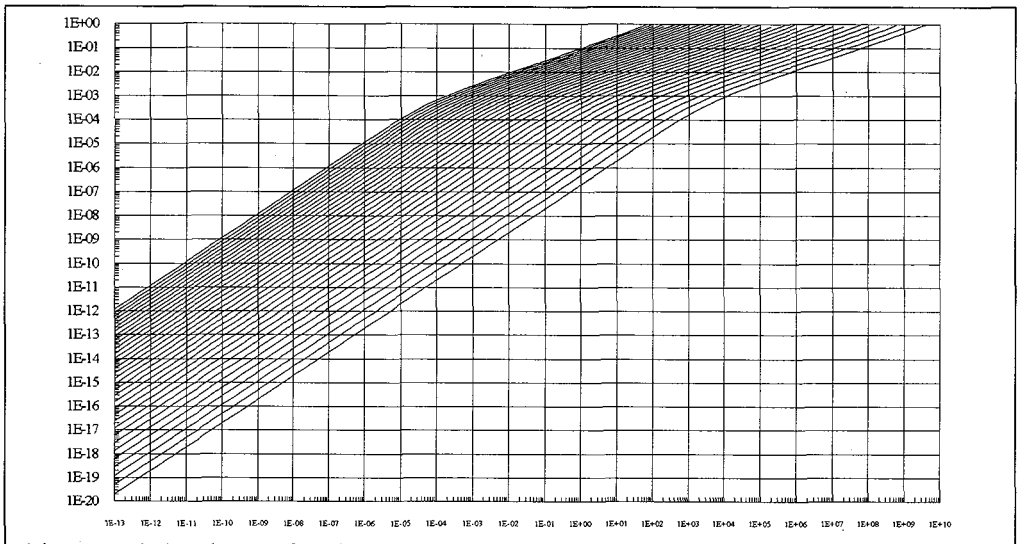

Fig. 3 : variation de α en fonction de t(s) pour r=1µm et T variant de 1200K (en bas) à 1950K.

3.3. Influence de la température

Celle-ci est fournie par l'étude de t_∞ en fonction de la température. La figure 4 indique, pour r=1 µm, 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 $\frac{E^*}{R} = \frac{447300}{8.3144}$.

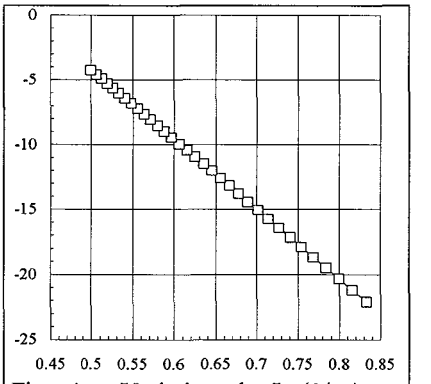

Fig. 4 : Variation de $Ln(1/t_\infty)$ en fonction de $10^3/T$ pour r=1 µm

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 µm. On calcule à partir de la figure 5 une pente identique à celle fournie par la figure 3, donc l'exposant ξ 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 µm à 100 µm par pas de 1 µm. 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 µm égale à 6.450 10^9 s^{-1}, d'où l'expression de C (s^{-1}) :

$$C = \frac{6.450 \cdot 10^{-3}}{[r(m)]^2}$$

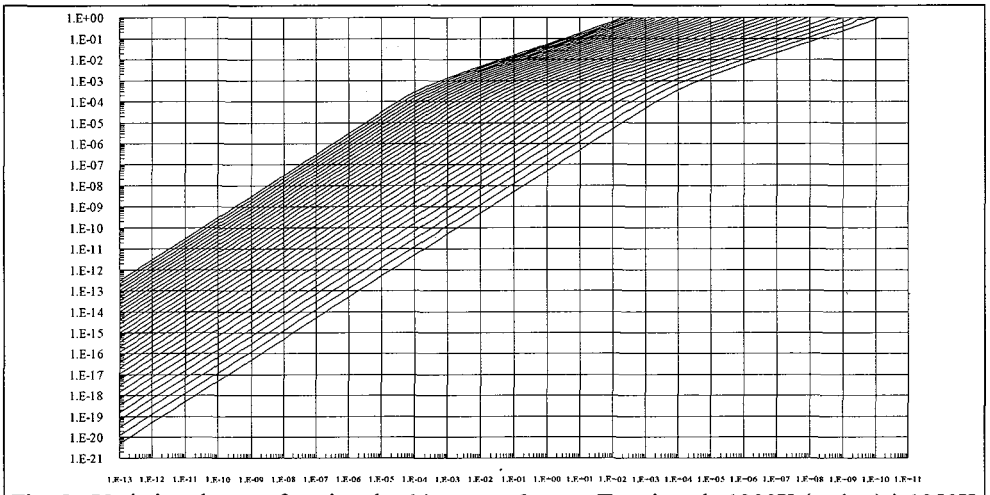

Fig. 5 : Variation de α en fonction de t(s) pour r=2μm et T variant de 1200K (en bas) à 1950K

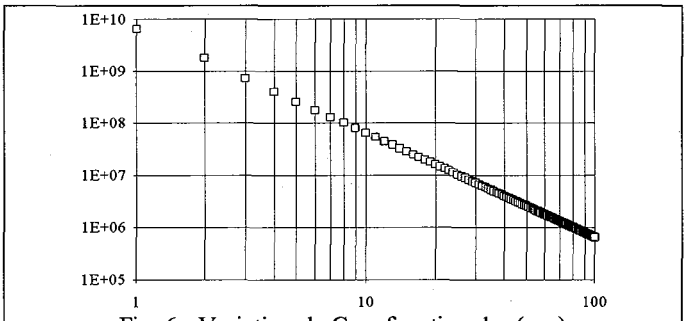

Fig. 6 : Variation de C en fonction de r(μm)

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

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

A 1950 K et r=1 μm, le calcul donne, pour un temps de 1 s, une valeur $\alpha = 7.20\ 10^{-2}$, 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] Lihrmann J.-M., Hervé P. et Petitet J.-P., Proceedings 2nd Conf. Europ. Ceram. Soc., Augsburg, ed. DKG, à paraître
[2] Vrel D.,Lihrmann J.-M. et Petitet J.-P., L'industrie Céramique, **875** (1992) 680-3
[3] Hervé P., Tobaly P., Lihrmann J.-M. et Petitet J.-P., In : Calorimétrie et analyse thermique, vol XXIII, ed. D. Clausse, 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