

APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE L'INTERACTION CHIMIQUE ENTRE L'ALUMINIUM
ET LE CARBURE DE TITANE

(Thermodynamic approach of the chemical interaction between Al and TiC)

Jean Claude Viala, Christiane Vincent, Henri Vincent et Jean Bouix

Laboratoire de Physicochimie Minérale 1, URA CNRS n° 116,
Université Claude Bernard Lyon 1, 43 boulevard du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex, France

(Received December 12, 1989; Communicated by P. Hagenmuller)

ABSTRACT :

Phase equilibria and transformations occurring in the ternary system Al-C-Ti under a pressure of 1atm and at temperatures lower than 1273K have been investigated, using X-ray diffraction and differential thermal analysis. The results obtained provide a basis for describing the thermodynamics of the chemical interaction between titanium carbide and aluminum. For example, C-rich titanium carbide (TiC_x with $x < 0,9$) is in equilibrium with a Al-rich liquid phase L in the temperature range 1273 to 1085K. At $1085 \pm 15K$, a quasi peritectic reaction has been shown to occur in the Al-C-Ti system. This reaction corresponds to the four-phase invariant equilibrium :



As a consequence, C-rich TiC_x can be decomposed by liquid or solid Al at any temperature lower than 1085K, the reaction products being Al_3Ti and Al_4C_3 .

MATERIALS INDEX : aluminum, carbides, titanium

Introduction

Une méthode originale de traitement de fibres de carbone par dépôt chimique réactif à partir d'une phase gazeuse (RCVD) est actuellement développée dans notre laboratoire (1-4). Ce procédé permet en particulier de revêtir la surface des fibres d'une couche continue de 50 à 100nm d'épaisseur de carbure de titane TiC_x riche en carbone (3,4). Selon certains auteurs (5-8), une telle couche pourrait limiter l'attaque des fibres par l'aluminium lors de l'élaboration à chaud de matériaux composites C(TiC)/Al par infiltration de métal liquide. Au contraire, d'autres publications tendent à indiquer que la couche de carbure de titane pourrait être décomposée par l'aluminium à relativement basse température (9, 10).

Dans le but d'acquérir une meilleure connaissance de la chimie d'interface des composites C(TiC)/Al, nous avons entrepris l'étude thermodynamique des

interactions dans le système Al-C-Ti. Nous avons plus particulièrement cherché à déterminer, par des expériences de diffusion isotherme et d'analyse thermique différentielle, les équilibres et transformations intervenant dans ce système en dessous de 1273K, température à laquelle une coupe isotherme a été établie par Schuster et al. (11).

Approche expérimentale des équilibres à 1100 et 1000K
dans le système ternaire Al-C-Ti

Des mélanges de poudres de diverses compositions (Tableau I, Fig. 1) ont été préparés à partir de produits commerciaux (Al, Ti, Al_4C_3 , TiC_x avec $x = 0,94$) ou de composés préalablement élaborés par synthèse directe à 1100K (Al_3Ti , Al_2Ti , $AlTi$). Après un broyage d'homogénéisation de 20min en mortier à bille d'acier, ces mélanges ont été densifiés par compression à froid (270MPa), soumis à un chauffage prolongé (environ 160h) sous une atmosphère d'argon, puis refroidis rapidement. Les différentes phases présentes dans les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisées par diffraction de rayons X (goniométrie deux cercles, radiation $CuK\alpha$), en se référant aux fiches JCPDS existantes et aux données de Storms (12) pour la détermination de la composition en carbone du carbure TiC_x à partir de la mesure du paramètre de maille de cette phase.

Les résultats les plus significatifs enregistrés après traitement thermique de différents mélanges sont résumés dans le Tableau I, la composition de ces mélanges étant précisée sur la Figure I.

A 1100K, il apparaît que le carbure de titane TiC_x riche en carbone ($x = 0,94$) ne réagit ni avec l'aluminium liquide (essai 1), ni avec le composé intermétallique Al_3Ti (essai 2). En revanche, une réaction est observée entre ce carbure et les composés Al_2Ti et $AlTi$: avec Al_2Ti , il se forme Al_3Ti et le carbure ternaire Ti_2AlC (essai 3) ; avec $AlTi$, seule la phase Ti_2AlC est obtenue (essai 4). Par ailleurs, du carbure de titane TiC_x riche en carbone ($0,90 < x < 0,95$) se forme par réaction entre Al_4C_3 et un excès d' Al_3Ti en présence d'aluminium liquide (essai 5). Enfin, après traitement thermique à 1100K de mélanges binaires contenant Al_4C_3 et Al_2Ti ou $AlTi$, la formation de traces de phase H = Ti_2AlC a pu être caractérisée (essais 6 et 7). A partir de ces résultats, nous avons construit la coupe isotherme à 1100K reproduite sur la Figure 2. Cette coupe est analogue à celle précédemment établie par Schuster et al. à 1273K (11) et cohérente avec les équilibres observés par Zhakarov et al. à 1000-1500K dans le sous-système $AlTi-TiC$ (13).

A 1000K, le traitement thermique de mélanges de poudres a conduit, d'une façon générale, à des résultats analogues à ceux obtenus à 1100K. Une très importante différence a cependant été mise en évidence en ce qui concerne le comportement de mélanges Al- TiC_x ($x = 0,94$). En effet, alors qu'aucune interaction n'avait été observée à 1100K entre ces deux phases (essai 1), il s'avère qu'à 1000K, Al réagit avec TiC_x ($x = 0,94$) pour donner le carbure d'aluminium Al_4C_3 et le composé Al_3Ti_x . Cette réaction, qui reste incomplète quand le mélange initial est riche en aluminium (essai 8), devient totale lorsque TiC_x est en excès (essai 9).

Fonction de ces derniers résultats, la coupe isotherme représentant les équilibres à 1000K dans le système ternaire Al-C-Ti prend l'allure reportée sur la Figure 3.

Mise en évidence de transformations invariantes

La coupe isotherme construite à 1000K étant différente de celle établie à 1100K, une transformation invariante doit nécessairement intervenir dans le système ternaire Al-C-Ti entre ces deux températures. Cette transformation

TABLEAU I. Etude expérimentale du système Al-C-Ti : principaux résultats obtenus par diffusion isotherme à 1100 et 1000K.

Mélange initial		Traitement thermique		Phases caractérisées par diffraction de rayons X
essais n°	Phases en présence	T (K)	Durée (h)	
1	TiC Al	1100	135,5	TiC Al
2	TiC Al ₃ Ti	1100	160	TiC Al ₃ Ti
3	TiC Al ₂ Ti	1100	497	TiC Al ₂ Ti Al ₃ Ti Ti ₂ AlC
4	TiC Al ₂ Ti	1100	497	TiC Al ₂ Ti Ti ₂ AlC ₂
5	Al ^C ₄ ₃ Al Al ₃ Ti	1100	497	TiC Al Al ₃ Ti
6	Al ^C ₄ ₃ Al ₂ Ti	1100	160	Al ^C ₄ ₃ Al ₂ Ti Ti ₂ AlC
7	Al ^C ₄ ₃ Al ₂ Ti	1100	159	Al ^C ₄ ₃ Al ₂ Ti Ti ₂ AlC
8	TiC Al	1000	162	TiC Al ^C ₄ ₃ Al ₃ Ti
9	TiC Al	1000	159	TiC Al ^C ₄ ₃ Al ₃ Ti

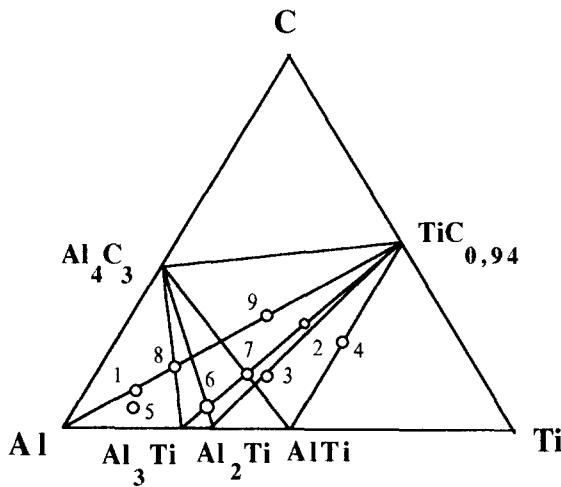
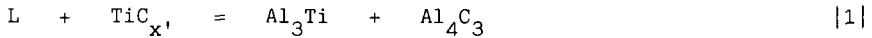


FIG. 1. Points représentatifs de la composition en atome-gramme des mélanges étudiés (cf. Tableau I).

correspond à l'équilibre :



Dans cette expression, L est un liquide très riche en aluminium et TiC_x , une composition particulière dans le domaine d'homogénéité de la phase carbure de titane.

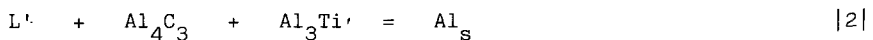
Afin de préciser la température à laquelle intervient cette transformation sous pression atmosphérique, des expériences complémentaires de diffusion isotherme d'une durée pouvant atteindre 500h ont été réalisées, entre 1000 et 1100K, sur des mélanges composés soit de Al et TiC , soit de Al, Al_4C_3 et Al_3Ti , la composition de ces mélanges correspondant au point 1 (Figure 1)³.

Partant du premier type de mélange (Al + TiC), la formation des phases Al_4C_3 et Al_3Ti a été observée à toute température inférieure ou égale à $1070 \pm 5\text{K}$. Partant du deuxième type de mélange (Al + Al_4C_3 + Al_3Ti), l'apparition de carbure de titane a été caractérisée à toute température supérieure ou égale à $1100 \pm 5\text{K}$. Entre ces deux températures, aucune réaction n'a pu être décelée, quel que soit le type de mélange. La température à laquelle intervient la transformation |1| se situe donc, sous pression atmosphérique, à $1085 \pm 15\text{K}$. L'imprécision sur la détermination de cette valeur provient essentiellement du fait qu'au voisinage de la température de transformation, les vitesses de réaction sont très lentes.

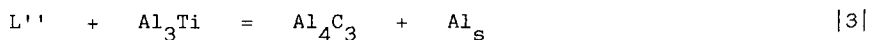
Les compositions précises en aluminium, titane et carbone du liquide L et de la phase TiC_x , impliqués dans l'équilibre |1| n'ont pu être déterminées expérimentalement. D'après des données bibliographiques relatives aux systèmes binaires Al-C (14,15) et Al-Ti (16-18), les solubilités du carbone et du titane dans l'aluminium liquide à 1085K sont respectivement de quelques ppm (moins de 5ppm) et d'environ 0,4at-%. On peut donc estimer a priori que ces deux éléments, C et Ti, ont dans le liquide L des teneurs du même ordre de grandeur. D'autre part, la solubilité de l'aluminium dans le carbure de titane proche de la stœchiométrie s'est révélée négligeable aux températures inférieures à 1900K (19). La phase TiC_x , impliquée dans l'équilibre |1| ne peut donc contenir que quelques ppm d'aluminium. Quant à la composition en carbone x' de cette phase, elle se situerait entre $x' = 0,90$ et $x' = 0,95$, compte tenu des résultats de l'essai 5.

Des expériences d'analyse thermique différentielle ont par ailleurs été effectuées sur un mélange contenant les phases Al_4C_3 et Al_3Ti dispersées dans un excès d'aluminium. Ce mélange, dont la composition correspond au point 1 sur la Figure 1, a préalablement été chauffé sous argon pendant 160h à 1000K.

Un des thermogrammes enregistrés à la chauffe sur ce mélange est reproduit sur la Figure 4. Un premier accident endothermique apparaît vers 940K sous la forme d'un pic étroit avec épaulement. Cet accident, dont la position en température dépend peu de la vitesse de chauffe et qui est réversible au refroidissement, correspond à la fusion de la phase aluminium. Comme cette phase a été saturée en titane et en carbone par traitement thermique préalable, l'épaulement situé à $933 \pm 3\text{K}$ peut être attribué à l'apparition des premières gouttelettes de liquide (température de fusion de Al pur : 933K), alors que le sommet du pic correspond à un palier invariant au cours duquel la phase aluminium solide disparaît totalement. Ce palier invariant, situé à $937 \pm 3\text{K}$, résulte soit d'une transformation péritectique ternaire :



soit d'une péritexie transitoire :



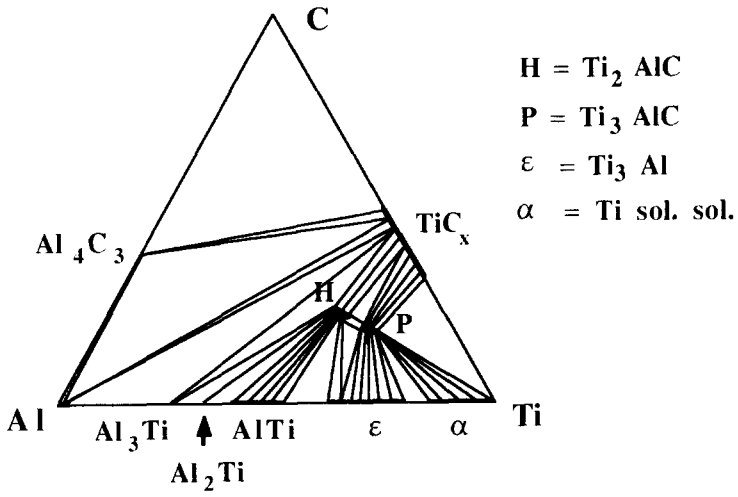


FIG. 2. Coupe isotherme à 1100K dans le diagramme d'équilibre du système Al-C-Ti.

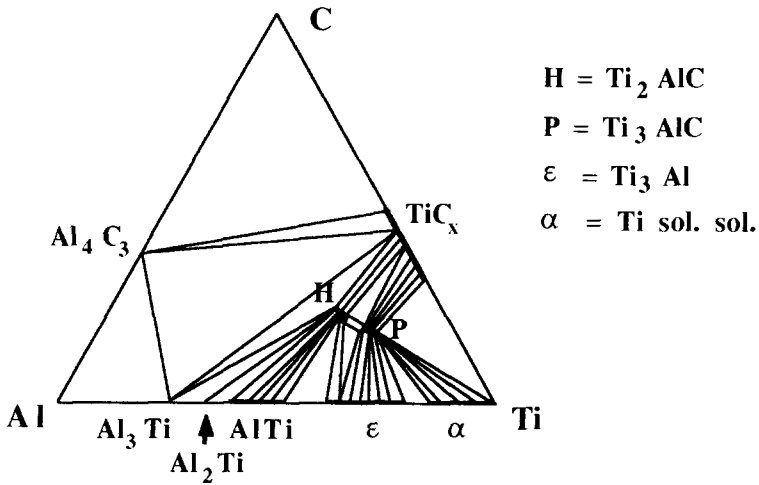


FIG 3. Coupe isotherme à 1000K dans le diagramme d'équilibre du système Al-C-Ti.

La précision de nos mesures d'analyse thermique différentielle ne permet pas de trancher entre ces deux possibilités. On peut toutefois remarquer que la température à laquelle se situe le palier invariant est pratiquement égale à celle à laquelle se produit la fusion péritectique de la phase aluminium (938K) dans le sous-système binaire Al-Al₃Ti (16-18).

Un deuxième accident endothermique apparaît à la chauffe sous forme d'un pic large dans le domaine de température 1120-1190K. Contrairement au cas précédent, la température à laquelle se situe le maximum de ce pic dépend beaucoup de la vitesse de chauffe ; de plus, cet accident n'est pas réversible. Compte tenu des résultats obtenus par diffusion isotherme entre 1000 et 1100K, ce deuxième accident thermique peut être attribué à la réaction invariante |1|. La largeur anormale du pic, le fait que la position de son maximum soit fortement décalée vers les hautes températures et dépende de la vitesse de chauffe, indiquent que la cinétique de formation de TiC_x et d'Al par réaction entre Al₄C₃ et Al₃Ti est très lente. Comme l'accident n'est pas réversible, la réaction inverse est encore plus lente.

Ces résultats permettent de préciser l'allure de la projection polythermique du liquidus du diagramme de phases Al-C-Ti aux températures inférieures à 1273 K (Figure 5).

Discussion

A partir des coupes isothermes à 1100 et 1000 K présentées sur les Figures 2 et 3 et de la projection polythermique schématisée sur la Figure 5, il est possible de préciser quelles réactions sont susceptibles de se produire, aux températures inférieures à 1273K, entre l'aluminium liquide ou solide et le carbure de titane. De nombreux cas de figure sont possibles, du fait de l'existence de deux carbures ternaires dans le système Al-C-Ti (H = Ti₂AlC et P = Ti₃AlC) et du fait que la phase TiC_x présente un domaine d'homogénéité très étendu, de $x = 0,61$ à $x = 0,935$ à 1000K (20).

Aux températures supérieures à $1085 \pm 15K$, la réactivité du carbure de titane vis-à-vis de l'aluminium liquide dépend de sa composition. Ainsi, du carbure de titane TiC_x proche de la stœchiométrie ($x \approx 0,9$) est en équilibre thermodynamique avec une phase liquide (Al-C-Ti) très riche en aluminium. La seule interaction possible dans ces conditions entre Al liquide pur et TiC_x ($x > 0,9$) est une dissolution très limitée du carbure conduisant à la saturation du liquide en carbone et en titane. En revanche, si le carbure de titane est très déficient en carbone ($x < 0,9$), différentes réactions pourront être observées selon la valeur de x et les proportions d'aluminium et de carbure de titane mises en jeu. On pourra notamment obtenir les phases P, H et/ou Al₃Ti. Il est néanmoins important de remarquer que la phase Al₄C₃ ne peut en aucun cas se former par interaction entre l'aluminium et le carbure de titane aux températures supérieures à 1085K, alors qu'une phase solide TiC_x plus ou moins enrichie en carbone est toujours présente, quel que soit l'équilibre atteint.

Aux températures comprises entre 1085 et 933K, l'aluminium liquide réagit dans tous les cas avec le carbure de titane, jusqu'à disparition complète du liquide. Si le carbure de titane a une composition en carbone proche de la stœchiométrie, il se forme les composés Al₄C₃ et Al₃Ti ; si ce carbure est pauvre en carbone ($x < 0,9$), les phases P, H, Al₃Ti et Al₄C₃ peuvent apparaître, selon la composition du mélange initial, et corrélativement, la phase TiC_x s'enrichit en carbone.

Enfin, aux températures inférieures à 933 K, on peut prévoir le même type de réaction entre l'aluminium solide et le carbure de titane que dans le domaine de température précédent. Il est cependant évident que plus la température s'abaissera, plus l'évolution vers l'équilibre sera lente.

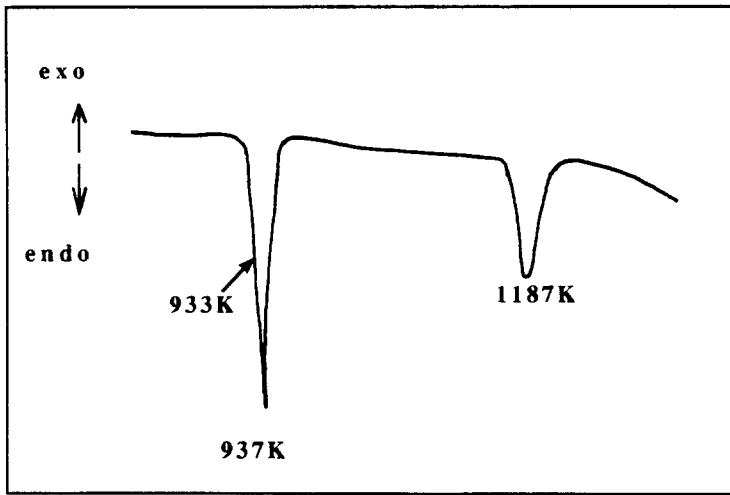


FIG 4. Thermogramme enregistré à la chauffe sur un mélange Al + Al₄C₃ + Al₃Ti (vitesse de chauffe 4K/min).

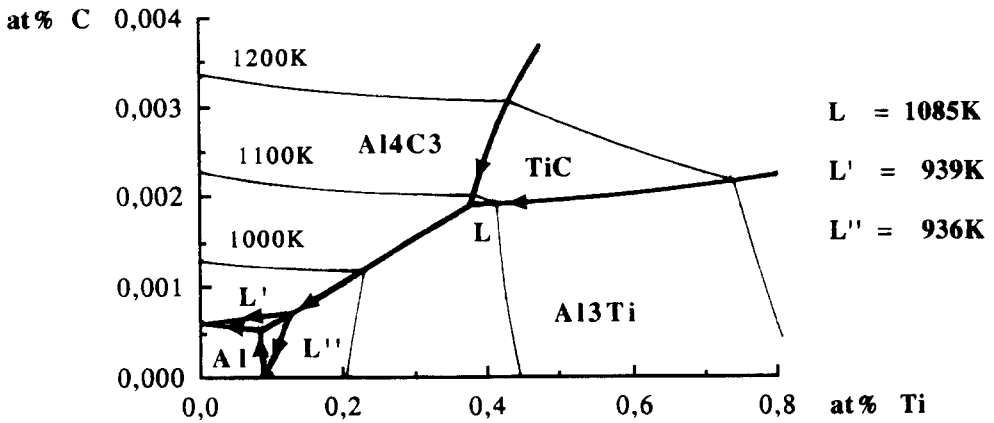


FIG 5. Projection polythermique du liquidus du diagramme d'équilibre Al-C-Ti (933 < T < 1273K).

Conclusion

L'étude expérimentale des équilibres entre phases condensées dans le système ternaire Al-C-Ti a permis de décrire, de manière générale, l'aspect thermodynamique de l'interaction entre le carbure de titane et l'aluminium. Il a en particulier été démontré que le carbure de titane de composition proche de la stœchiométrie est chimiquement inerte vis-à-vis d'une phase liquide riche en aluminium à haute température ($T > 1085\text{K}$), alors qu'il peut réagir à basse température ($T < 1085\text{K}$) avec l'aluminium liquide ou solide pour donner les composés Al_4C_3 et Al_3Ti . Nous poursuivons actuellement des recherches en vue de préciser le mécanisme et la cinétique de cette réaction.

Références

1. H. Vincent, J.L. Ponthenier et J. Bouix, *J. Crystal Growth*, 92, 553-70 (1988).
2. H. Vincent, J.L. Ponthenier, C. Vincent et J. Bouix, *Rev. Sci. et Techn. de la Défense*, 2, 89-98 (1988).
3. C. Vincent, J. Dazord, H. Vincent et J. Bouix, *J. Less-Common Met.*, 146, 1-15 (1989).
4. C. Vincent, J. Dazord, H. Vincent et J. Bouix, *J. Cryst. Growth*, 96, 871-880, (1989).
5. L. Aggour, E. Fitzer, M. Heym and E. Ignatowitz, *Thin Solid Films*, 40, 97-105 (1977).
6. S. Kohara, N. Muto and Y. Yoshifumi, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 43, 589-94 (1979).
7. O.A. Kashin, V.E. Ovcharenko, S.E. Salibekov and A.A. Zabolotskii, *Metallov. Term. Obrab.*, 11 26-29 (1981).
8. T.G. Nieh and A.E. Vidoz, *J. Amm. Ceram. Soc.*, 65, 227-30 (1982).
9. M. Wittmer, *J. Appl. Phys.*, 53, 1007-12 (1982).
10. M. Eisenberg and R. Brener, *J. Appl. Phys.*, 55, 3799-803 (1984).
11. J.C. Schuster, H. Nowotny and C. Vaccaro, *J. Solid State Chem.*, 32, 213-19 (1980).
12. E.K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York (1967).
13. A.M. Zakharov, L.A. Lashkova and S.G. Semeryakova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Met.*, 4, 196-97 (1987).
14. L.L. Oden and R.A. Mc Cune, *Metall. Trans. A*, 18A, 2005-14 (1987).
15. C.J. Simensen, *Metall. Trans. A*, 20A, 191 (1989).
16. L.F. Mondolfo, *Al and Alloys, Structure and Properties*, p. 385 Butterworth, London, Boston (1976).
17. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys (2nd edition)*, p. 140, Mac Graw-Hill, New York (1958).
18. W.G. Mofatt, *Binary Phase Diagrams Handbook*, General Electric Co, New York (1976).
19. R.J. Kerans, K.S. Mazdiyasn, R. Ruh and H.A. Lipsitt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 34-38 (1984).
20. C. Vincent, J. Dazord, J. Bouix et C. Bernard, *Thermochimica Acta*, 147, 1-15 (1989).