

Procédés d'élaboration des Composites à Matrice Métallique et modélisation des phénomènes induits par les procédés en voie liquide

Eric Lacoste

I2M – Département Matériaux Procédés Interactions (MPI)

PLAN

- Introduction
- Procédés d'élaboration des CMM
- Modélisation des procédés d'élaboration des CMM par voie liquide
- Conclusion

1. Les CMM: quelques repères

- matrice : **aluminium, titane**, *cuivre, magnésium (sensibilité à l'usure), superalliage*
- fibres minérales : (carbone, carbure de silicium), fibres métalliques (bore, alumine ou silice)

- ✓ **Très bonne résistance mécanique, rigidité élevée, bonne stabilité dimensionnelle, utilisables jusqu'à 400°C (matrice aluminium, magnésium) 600°C (matrice titane)**

- ✓ **Par rapport aux CMO:** meilleures propriétés transverses, utilisation à des températures plus élevées, meilleures conductivités thermique et électrique.
Pas de sensibilité à l'humidité (mais sensibilité possible à la corrosion)

- ✓ **Par rapport aux métaux:** meilleurs rapports résistance/rigidité et rigidité/densité, meilleure tenue en température, meilleures résistances à la fatigue et à l'usure

- **Difficultés pour élaborer les CMM :**
 - Perte de caractéristiques mécaniques pour les fibres minérales quand la température s'élève
 - Problèmes de mouillage des fibres minérales
 - Problème de réactivité chimique entre les fibres minérales et la matrice dès que la température s'élève
- Procédés d'élaboration complexes et coûteux
- **Difficultés à identifier des applications économiquement viables**

- Le renfort :

- confère aux composites leurs caractéristiques mécanique: rigidité, résistance à la rupture,...
- permet d'améliorer certaines propriétés physiques : comportement thermique, tenue en température, résistance à l'abrasion,...
- D'une très grande fragilité, les fibres ne peuvent pas être utilisées seules!

- Les fibres:

- **fibres de carbone** : module d'élasticité élevé
 - ✓ Fibres contenant des filaments de 5 à 6 μm de diamètre (fibres 1k, 5k, 10k)
- **fibres de bore** : haut module
 - ✓ Filaments de 100 à 200 μm (dépôt CVD sur une âme en tungstène et en carbone)
- **fibres de carbure de silicium** : tenue en température, à l'oxydation, bonne conductivité thermique
 - ✓ Filaments de environ 100 μm (dépôt CVD de SiC sur une âme en tungstène) ou 140 μm (dépôt CVD de SiC sur une âme en carbone): C/SiC/C ou W/SiC/C ou C/SiC
 - ✓ Fibres courtes de diamètre de 0,2 à 1,3 μm et de longueur de 60 à 100 μm
- **fibres d'alumine** (pas de problème de mouillage pour la voie liquide)

Exemples d'applications

- disques de frein Al/SiC (particulaire)
 - bloc-moteur Al renforcé par des fibres de carbone ou d'alumine chez Honda
 - des pistons et des disques d'embrayage dans le domaine automobile en Al/SiC et Al/Al₂O₃ élaborés par infiltration
 - des Al/SiC (particulaire) dans le domaine militaire aéronautique et d'autres (missiles,...)
 - Al/C pour les packaging électroniques
 - SiC/Ti pour des applications moteurs aéronautiques
 - une antenne du télescope Hubble en Al/C
 - armatures du fuselage de la navette américaine: tubes en Al/Bore
- **Renfort et matrice :**
 - La matrice :
 - transmet aux fibres les sollicitations mécaniques extérieures
 - protège les fibres des agressions extérieures
 - conserve la disposition géométrique des fibres

- **Composites à renfort particulaire ou fibres courtes**

- amélioration de certaines propriétés des matériaux : rigidité, tenue en température, résistance à l'abrasion,...

- particules utilisées comme charges pour réduire les coûts sans diminuer les caractéristiques

Remarque : les particules n'ont pas de dimension privilégiée

- **grosses particules** : plus dures et plus rigides que la matrice. La matrice transmet aux particules une partie des contraintes qu'elle subit ; le degré de renforcement dépend de la force de liaison entre la matrice et les particules

Remarque : analogie avec les alliages

Les particules jouent le rôle d'obstacles à la propagation des dislocations comme on le fait quand on réalise un alliage (introduction d'un métal dans un autre) pour créer des précipités.

- **renforcement par dispersion** : particules plus petites (entre 0,01 et 0,1 μ m). Dans ce cas, les interactions matrice/renfort qui produisent le renforcement surviennent à l'échelle atomique ou moléculaire.

Remarque : analogie avec une opération de traitement thermique pour former de très fines particules appelées précipités réparties uniformément dans la matrice initiale.

- les **fibres courtes** jouent le même rôle que celui des particules en étant des obstacles au déplacement des dislocations **mais** les fibres courtes ont tendance à s'agglomérer pendant l'élaboration.

Exemple :

les **cermets**, pour fabriquer des outils d'usinage, sont des composites céramique/métal qui contiennent des particules très dures d'une céramique réfractaire (carbure de tungstène ou de titane) mais très fragiles, liées par une matrice métallique, cobalt ou nickel, ductile. La matrice isole les particules et empêche les propagations de fissures.

- **Composites à renfort fibreux**

- conception du composite à la carte en fonction des caractéristiques exigées par le cahier des charges :

- nature des constituants
- orientation des fibres
- proportion des constituants (taux de renfort)
- géométrie de la pièce
- procédé de mise en oeuvre utilisé

2. Procédés d'élaboration des CMM à fibres longues

Méthode 1 : Enrobage de fibres + voie solide

- Enrobage des fibres par voie gazeuse, **liquide** ou **solide** (métallurgie des poudres)
- Obtention de pré-imprégnés (demi-produits) sous forme de fils ou de rubans
- Elaboration du CMM par compression à chaud (compactage par déformation plastique et diffusion d'un empilement de pré-imprégnés)

Méthode 2 : Réalisation de pièces massives par fonderie

- Moule + préforme fibreuse
- Imprégnation du métal liquide sous pression

2.1. Procédés de la « méthode 1 »

- **Enrobage des fibres par voie gazeuse**

- **Méthodes chimiques : CVD ou CVI**

Métal transporté par voie gazeuse suivi d'une réaction chimique de dépôt au contact du renfort.

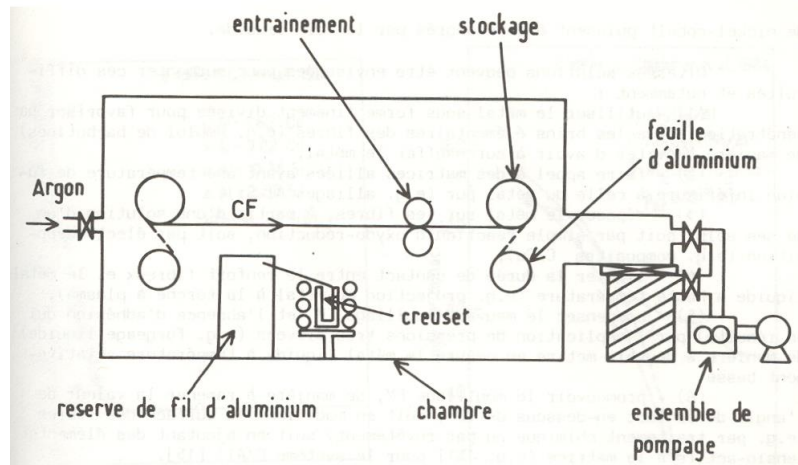
- **Méthodes physiques : PVD, Plasma**

PVD : voir schéma de principe

Plasma : pulvérisation thermique où les gouttes de matrice sont obtenues grâce à une torche à plasma ; elles se solidifient sur les fibres.

- **Intérêts** : maintenir le renfort à une température modérée et s'affranchir des problèmes de mouillage

- **Inconvénients** : méthodes lentes et coûteuses

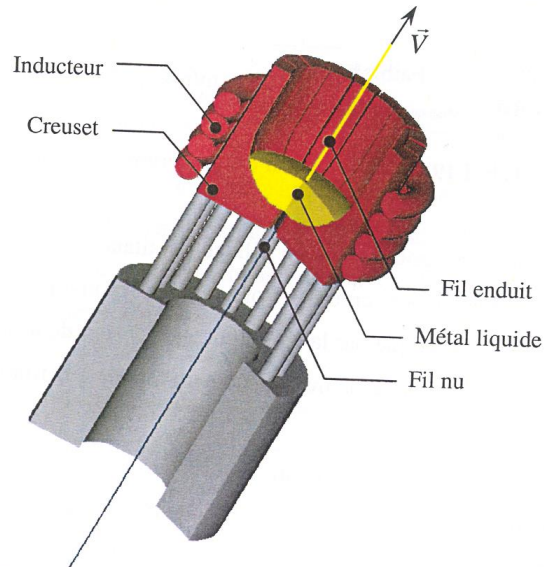


Exemple de méthode PVD: filament défile dans une enceinte sous pression argon.

Il passe dans un évaporateur contenant de l'Al liquide. Les ions argon ionisent les atomes gazeux d'Al qui vont se condenser sur le filament.

▪ Enrobage des fibres par voie liquide

Méthode d'enduction grande vitesse (EGV)



Principe : défilement à grande vitesse (ordre du m/s) d'un filament de SiC dans un bain d'alliage de titane maintenu à l'état liquide par chauffage induction

- *Difficultés pour la voie liquide* :

- Mouillage médiocre de la plupart des fibres céramiques par de nombreux métaux liquides au voisinage de leurs températures de fusion
- Réactivité à haute température entre métaux liquides et renforts fibreux

- **Enrobage des fibres par voie solide**

- ✓ Méthode avec le métal sous forme de poudre

- Intérêt : limiter les interactions fibres/matrice en utilisant des températures modérées (avantage par rapport à la voie liquide)

- 6 étapes essentielles :

- (1) On réalise une barbotine (bac contenant la poudre métallique, un liant et un solvant) dont le rôle est de fixer la poudre sur les fibres ;

- le liant doit pouvoir être solubilisé dans un solvant à température ambiante

- le liant doit conférer au mélange poudre/fibres une tenue mécanique suffisante pour être manipuler

- le liant doit pouvoir être éliminer totalement et rapidement à des températures faibles

- (2) On dispose les fibres dans un bac

- (3) On verse le contenu de la barbotine dans le bac pour imprégner les fibres

- (4) On positionne les mèches imprégnées dans un moule puis on applique une légère compression pour éliminer les pores issus de l'imprégnation et consolider la préforme

- (5) On place le moule dans une étuve afin d'éliminer le solvant et faire ainsi précipiter le liant

- (6) On démoule et on récupère la préforme

- Viscosité de la barbotine doit assurer une distribution homogène des particules

- Taille des grains contrôle la fraction volumique de fibres dans le composite

- **Enrobage des fibres par voie solide**

- ✓ Méthode avec le métal sous forme de feuillards

- Méthode fibre-feuillard : empiler successivement des feuillets de métal et de renfort puis réaliser une compression à chaud

- Intérêt : limiter les interactions fibres/matrice en utilisant des températures modérées (comme pour la méthode précédente)

- Autre intérêt : permet de relativement bien contrôler la répartition finale des fibres

- Difficulté : imprégnation difficile quand les fibres contiennent plusieurs milliers de filaments enchevêtrés

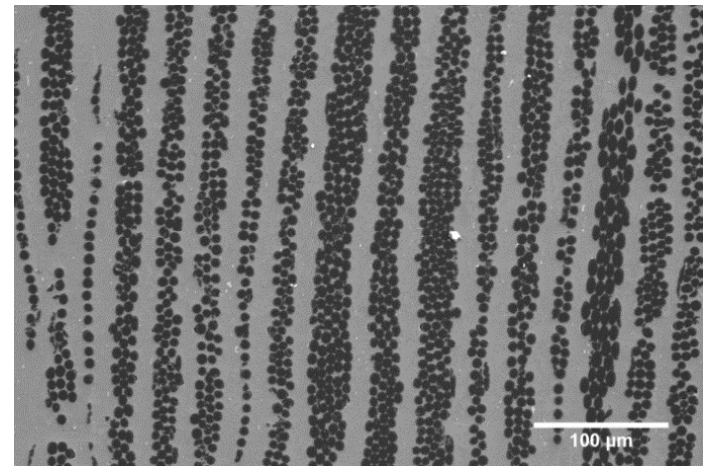
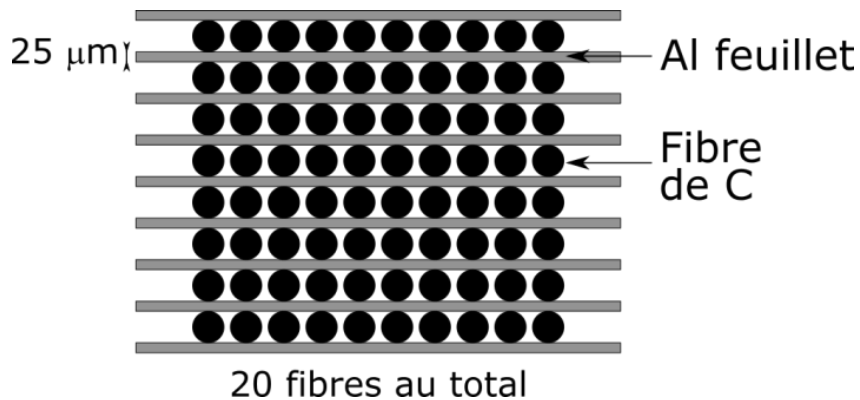
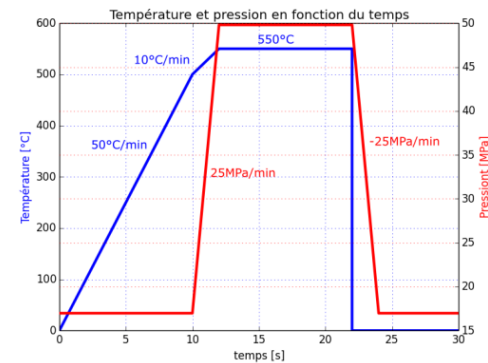
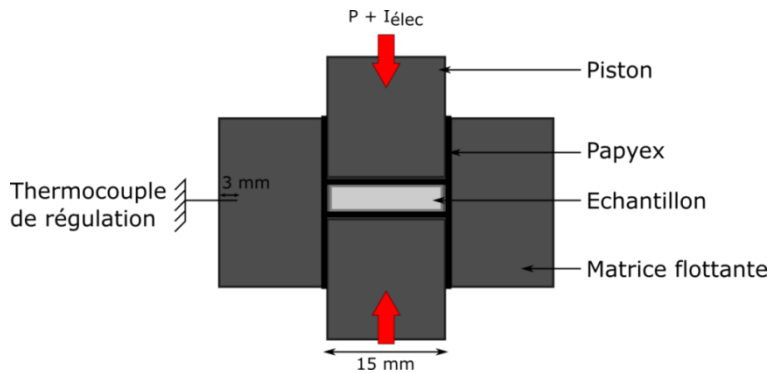
▪ Enrobage des fibres par voie solide

✓ Méthode avec le métal sous forme de feuillards

➤ Alternative utilisation du SPS (Spark Plasma Sintering) pour des applications Al/C

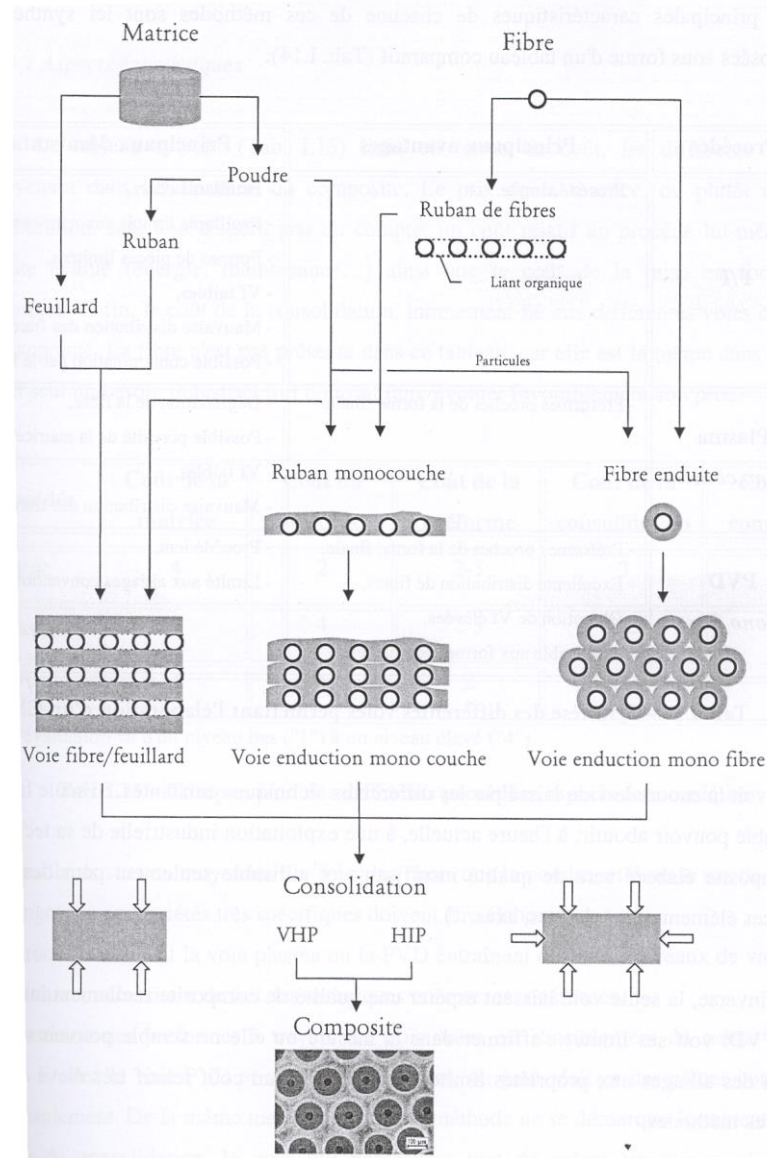
• Intérêt vitesses de chauffe très rapides (jusqu'à 600°C/min)

• Autre intérêt : permet de relativement bien contrôler la répartition finale des fibres



Thèse Christophe Perron (Université Bordeaux, I2M, 2017)

Résumé des différents procédés de la « méthode 1 » pour élaborer des CMM à partir des demi-produits



2.2. Procédés de la « méthode 2 »

Procédés d'élaboration par voie liquide

Une méthode: **coulée en gravité ou sous faible pression (quelques MPa)**

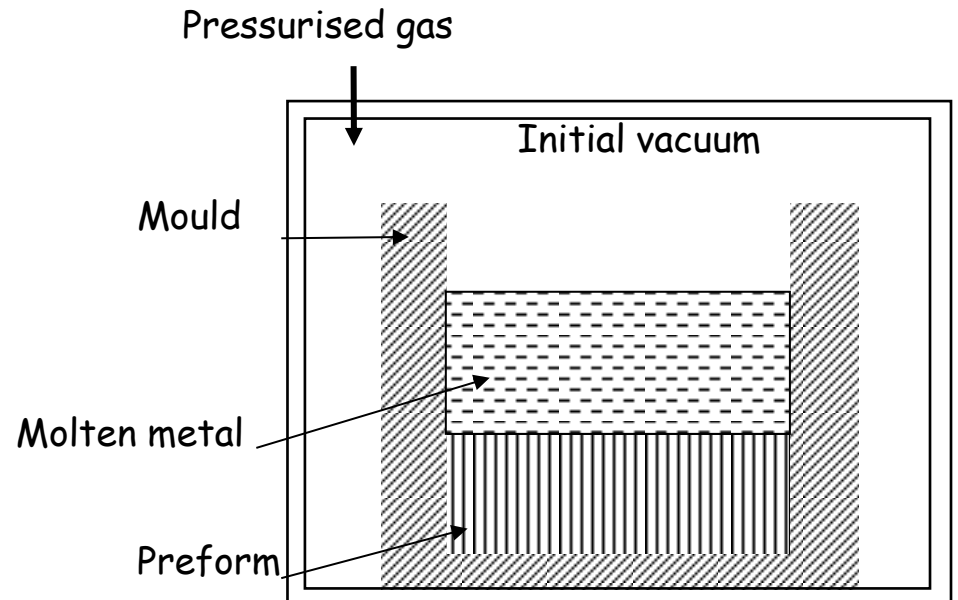
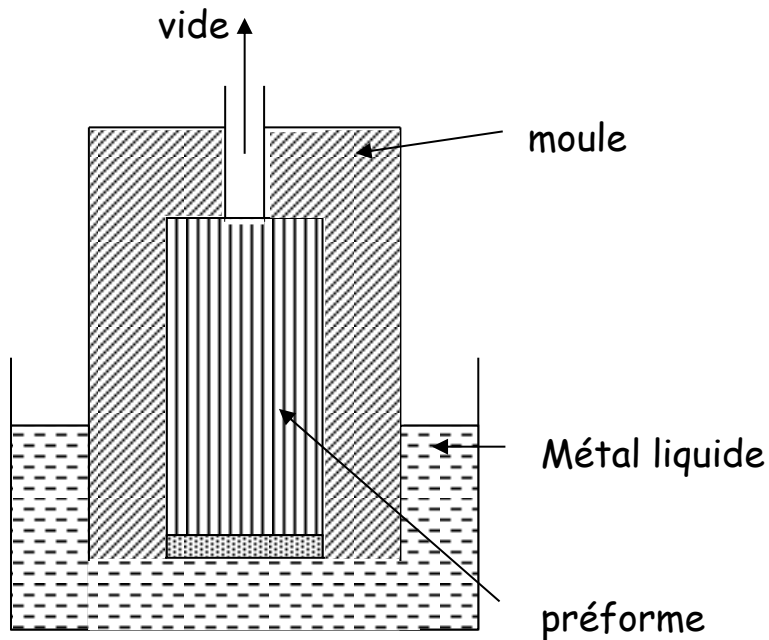
- *Intérêts* :

➤ Pas d'endommagement de la préforme fibreuse

- *Inconvénients* :

➤ Problème de non mouillage (coulée en gravité)

➤ Vitesses de refroidissement lentes qui favorisent les réactions chimiques entre le renfort et la matrice



Le mouillage

- Loi de Laplace : $\sigma_{sv} - \sigma_{sl} = \sigma_{lv} \cos \theta$

Le métal liquide ne pénètre pas spontanément un renfort fibreux

- Pression capillaire nécessaire pour infiltrer (exemple d'un renfort particulaire):

$$P_C = \sigma_{lv} \cos \theta \frac{AV_f}{(1-V_f)D}$$

- 1 solution : formation d'une phase mouillante à l'interface fibre/matrice (dépend de la composition des alliages et de la fibre): formation de TiC ou de SiC par exemple
- Autre solution : pré-traitement des fibres pour la coulée par gravité
- Autre solution : coulée sous pression avec une pression supérieure à la pression capillaire

Procédés d'élaboration par voie liquide

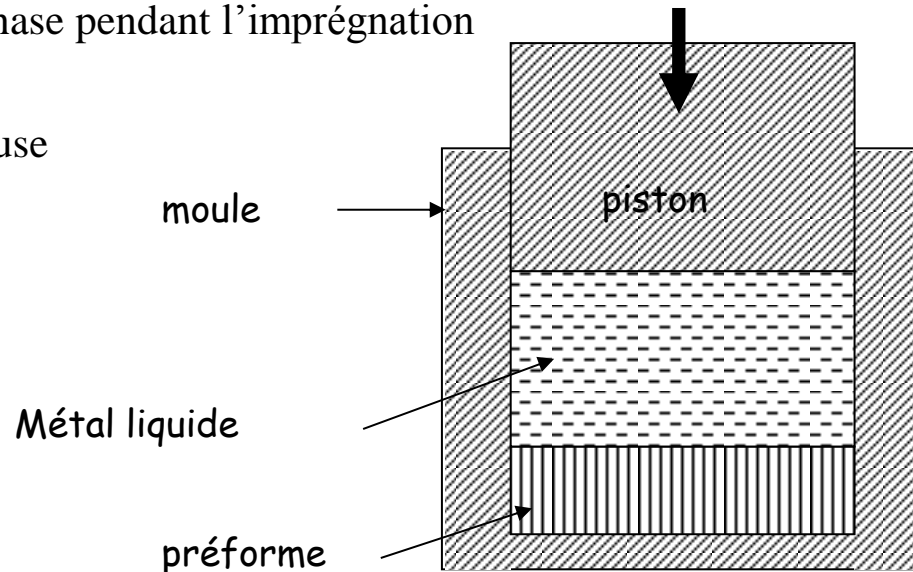
Autre méthode : **forgeage liquide (squeeze casting) (pression de plusieurs dizaines de MPa)**

- *Intérêts* :

- S'affranchir des problèmes de mouillage
- Limiter les interactions chimiques
- Minimiser la formation de microporosités
- Envisager des cadences de production de pièces élevées pour des pièces de forme quelconque

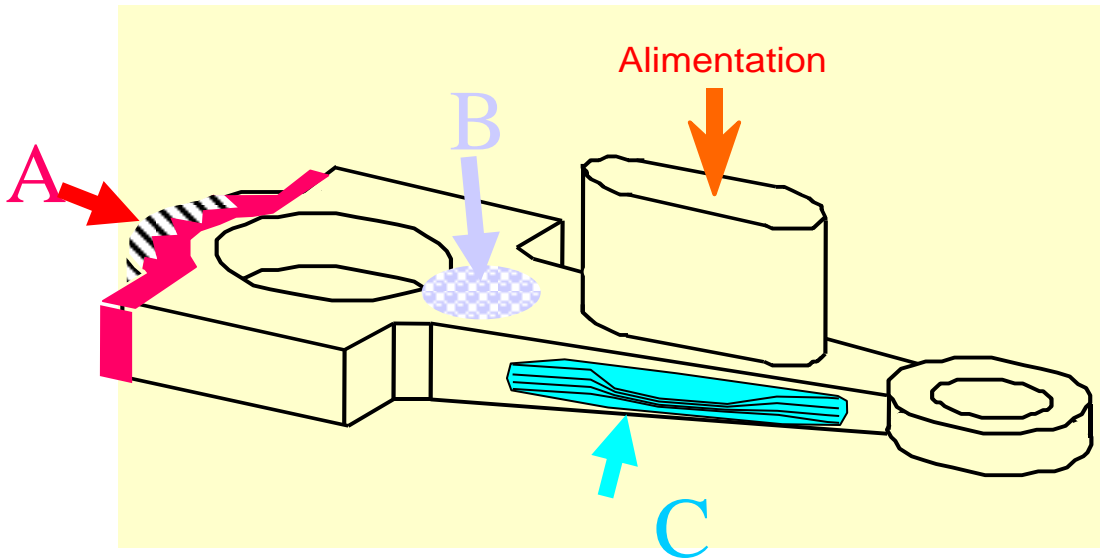
- *Inconvénients* :

- Phénomènes de changement de phase pendant l'imprégnation
- Apparition de microporosités
- Déformation de la préforme fibreuse



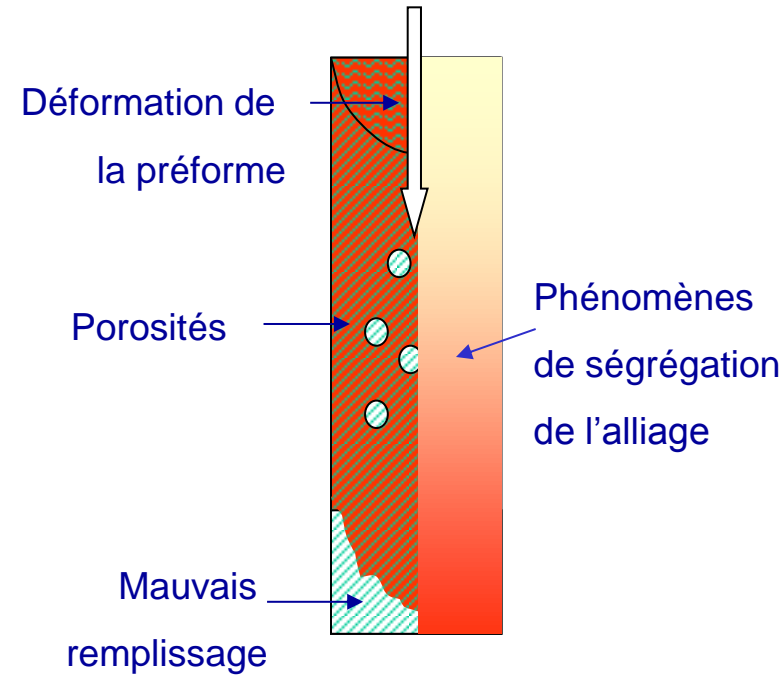
Difficultés des méthodes de fonderie

Exemple de l'élaboration d'une bielle en alliage d'Aluminium renforcé par des fibres de carbone par squeeze casting



- **A : mauvaise infiltration**
- **B : porosités**
- **C : déformation de la préforme**
- **phénomènes de ségrégation de l'alliage**

Exemple de l'imprégnation sous faible pression



3. Procédés d'élaboration des CMM à fibres courtes

- **Elaboration par voie liquide**

- (a) Incorporation de fibres courtes dans un mélange semi-liquide

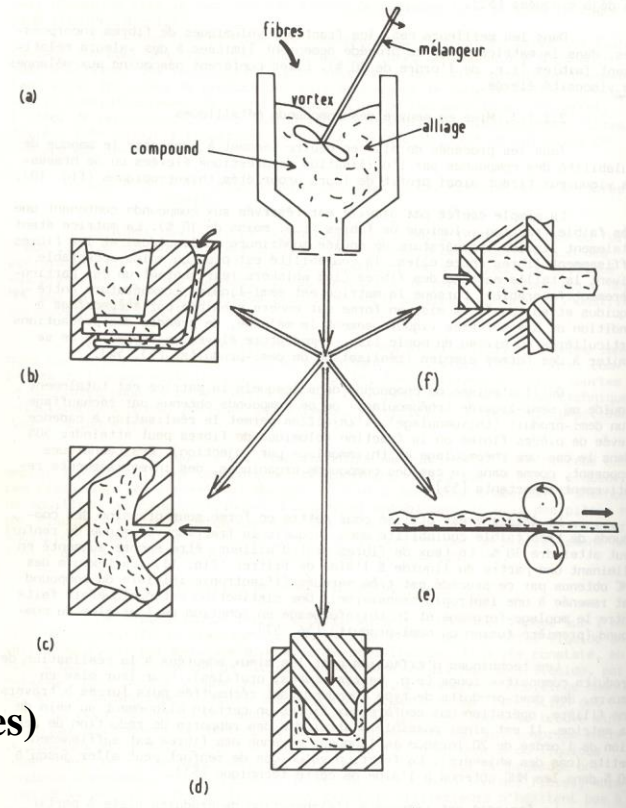
- (b) Coulée par gravité - (c) Injection - (d) Forgeage liquide

- (e) **Laminage** : élaboration de produits plats

- où les $\frac{1}{2}$ produits se présentent sous forme de gelée (matrice à l'état semi-liquide)

- (f) **Extrusion** : composites longs (tubes, barres, profilés)

- où les $\frac{1}{2}$ produits sont chauffés puis forcés à passer dans une filière



- **Elaboration par voie solide (métallurgie des poudres)**

- Métal sous forme de poudre et renfort constitué de fibres suffisamment courtes pour être traité comme s'il s'agissait d'une poudre

- 3 étapes essentielles :

- réalisation d'un mélange homogène de fibres et de matrice

- agglomération par compression

- frittage (compression isostatique à chaud, HIP, pour minimiser la porosité résiduelle)

4. Modélisation des procédés d'élaboration des CMM par voie liquide (infiltration ou squeeze casting)

- **Phénomènes physiques**

- Mécanique des fluides : écoulement en milieu poreux
- Thermique
- Mécanique du solide : déformation de la préforme fibreuse
- Chimie : ségrégation de l'alliage

- **Paramètres du problème**

- caractéristiques thermodynamiques des différents constituants :
 - métal liquide (métal pur ou alliage)
 - préforme fibreuse
 - moule
- porosité de la préforme fibreuse
- perméabilité de la préforme fibreuse
- conditions d'élaboration :
 - températures initiales des constituants
 - vitesse ou pression d'injection du métal liquide
 - géométrie du moule
 - position des points d'injection du métal

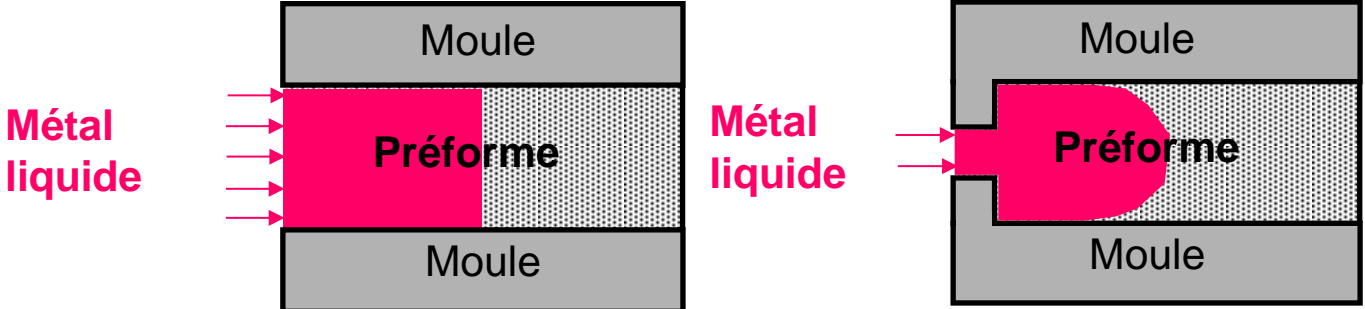
4.1. Simulation numérique macroscopique de l'imprégnation d'un renfort par un métal pur

Écoulement :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$$

$$\vec{u} = \frac{-\bar{K}}{\mu} \vec{\nabla} P$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\vec{u}}{\phi} \cdot \vec{\nabla} F = 0$$

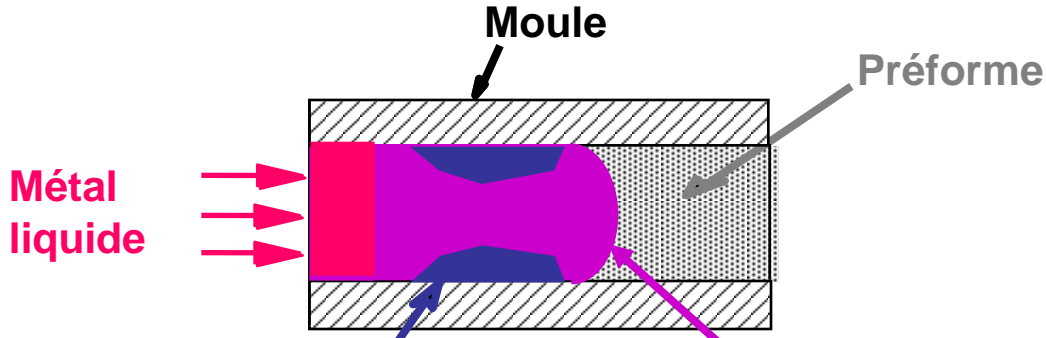


Front plan

Front déformé

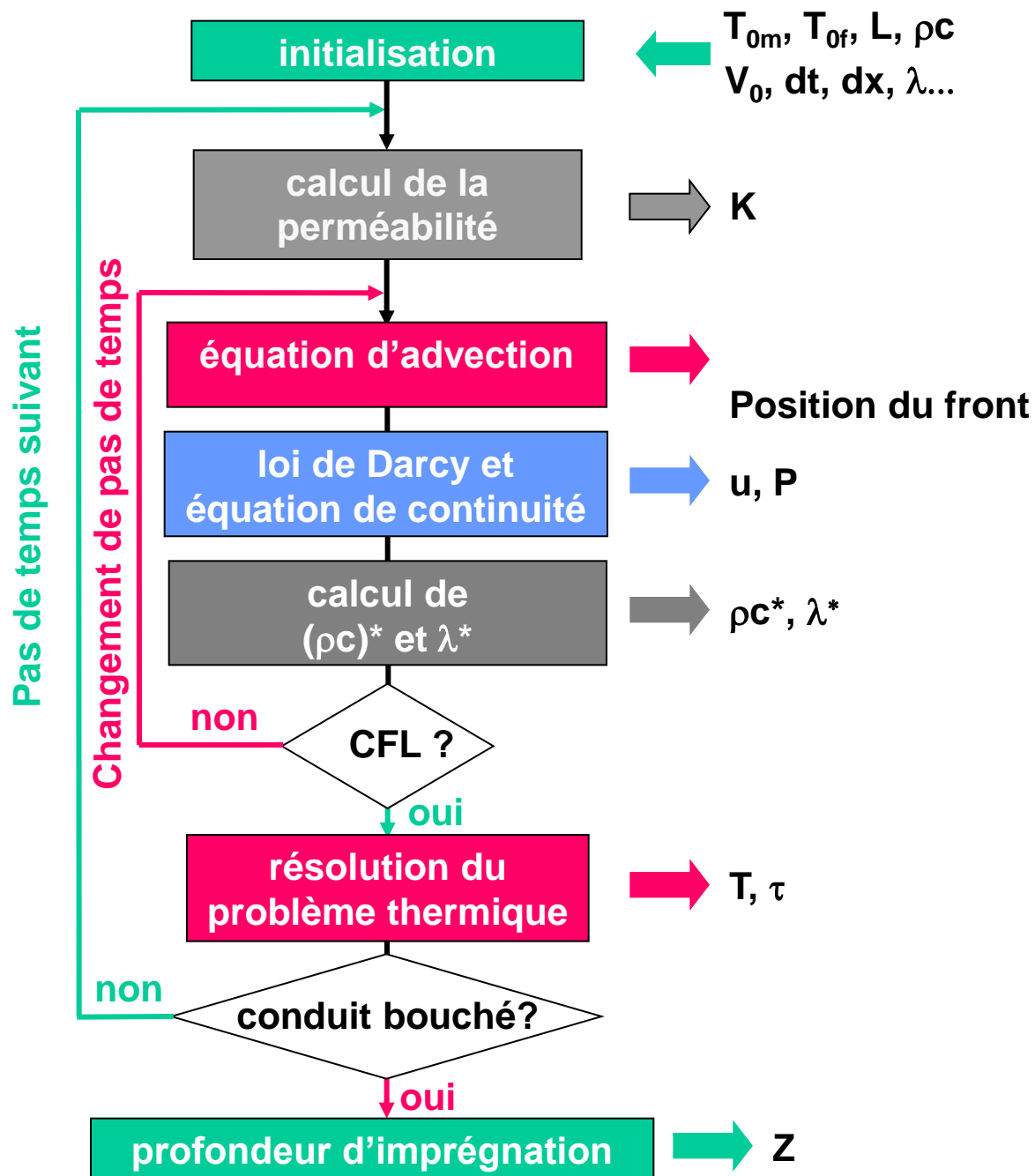
Thermique :

$$(\rho c)^* \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\bar{\lambda}^* \vec{\nabla} T) + \vec{\nabla} \cdot ((\rho c)_i \vec{u} T) + S$$



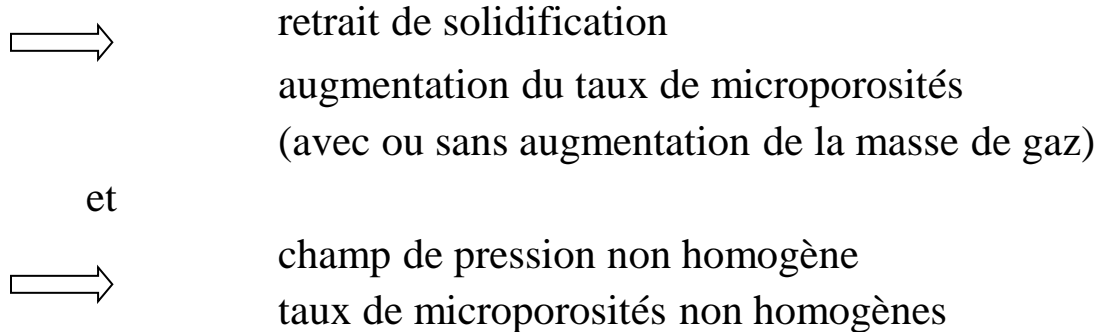
Solidification latérale

Solidification frontale



4.2. Modélisation de l'apparition de microporosités dues au retrait de solidification

- Le problème physique



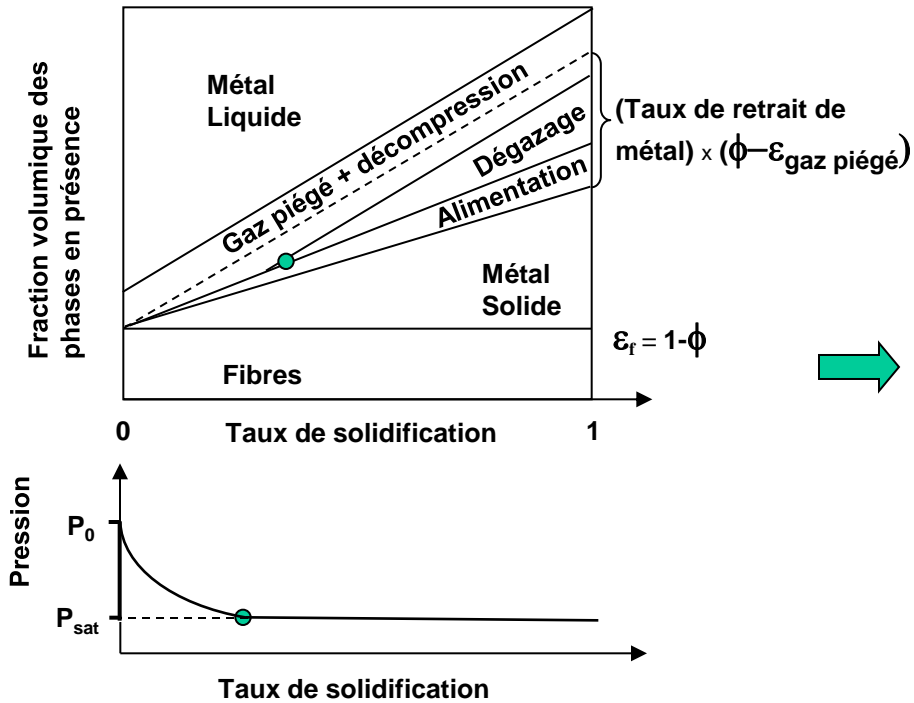
- Choix d'un modèle physique

Hypothèses :

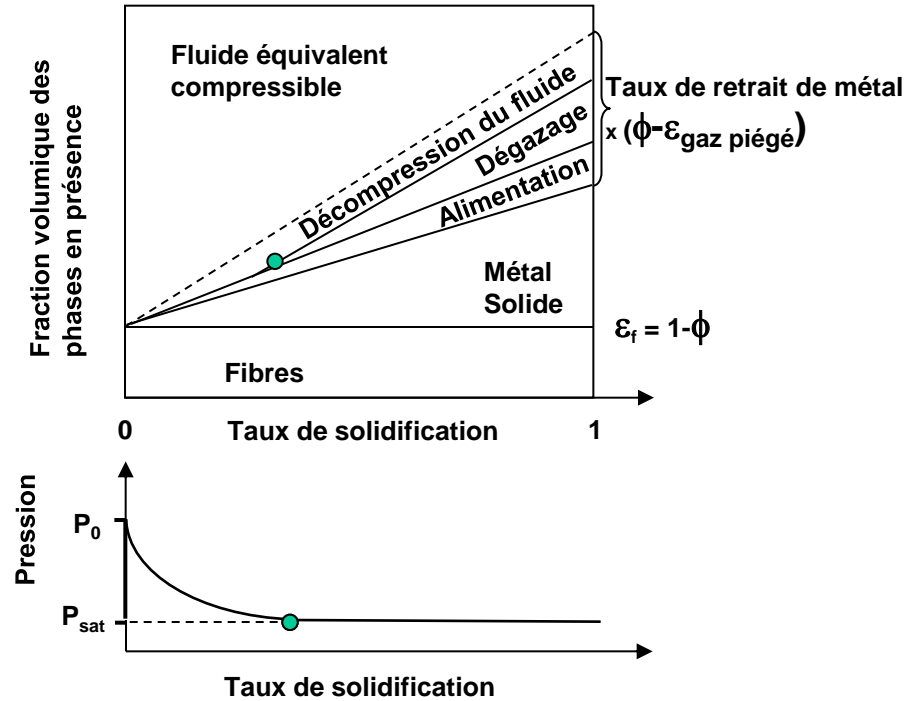
- préforme fibreuse indéformable
- métal solide et fibres incompressibles
- métal liquide-gaz : un fluide équivalent compressible

Le modèles physique

Modèle complet



Modèle physique



Thèse Olivier Mantaux (Université Bordeaux 1, 1996)

Choix des équations

- Loi de compressibilité pour le fluide équivalent

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} = \rho_l \beta_l \frac{\partial P}{\partial t}$$

- Bilan des différents constituants

$$\phi = \mathbf{1} - \varepsilon_s - \varepsilon_f = \varepsilon_l + \varepsilon_v$$

- Traduction des hypothèses sur l'incompressibilité de la préforme et du métal solide

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t}$$

- Conservation de la masse de métal

$$\frac{\partial(\rho_s \varepsilon_s)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_l \varepsilon_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \vec{u}) = 0$$

- Combinaison des équations

$$(\rho_s - \rho_l) \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} - \rho_l \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} + \rho_l \varepsilon_l \beta_l \frac{\partial P}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_l \vec{u}) = \mathbf{0}$$

- Loi de Darcy

$$\vec{u} = \frac{-\overline{\overline{K}}}{\mu} \vec{\nabla} P$$

- Combinaison équations

$$\vec{\nabla} \cdot \left(-\rho_l \frac{\overline{\overline{K}}}{\mu} \vec{\nabla} P \right) + (\rho_s - \rho_l) \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} - \rho_l \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} + \rho_l \varepsilon_l \beta_l \frac{\partial P}{\partial t} = \mathbf{0}$$

Modèle physique

Simulation numérique de l'apparition de défauts

Transferts de chaleur :
$$(\rho c)^* \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\overline{\lambda}^* \vec{\nabla} T) + \vec{\nabla} \cdot ((\rho c)_l \vec{u} T) + S$$

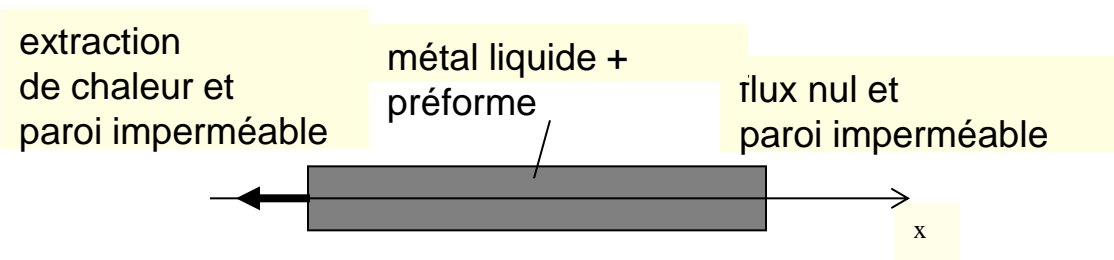
Transferts de masse :
$$\vec{\nabla} \cdot \left(-\rho_l \frac{\overline{K}}{\mu} \vec{\nabla} P \right) + (\rho_s - \rho_l) \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} - \rho_l \frac{\partial \epsilon_v}{\partial t} + \rho_l \epsilon_l \beta_l \frac{\partial P}{\partial t} = 0$$

Puits de volume :

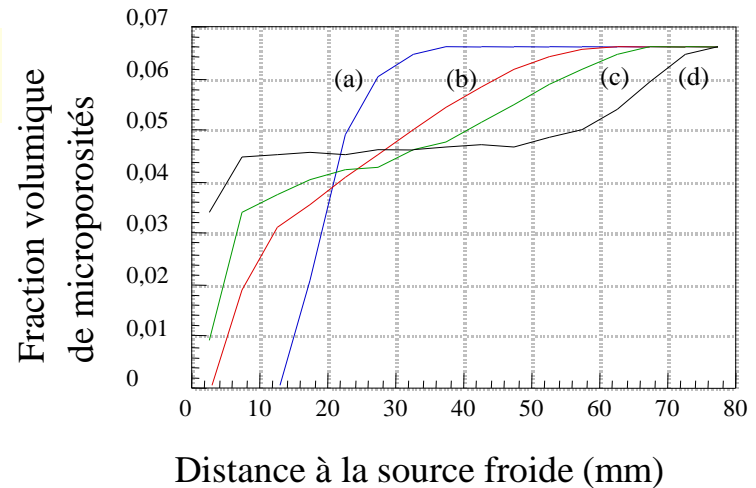
retrait de solidification

Source de volume :

apparition de microporosités



- (a) Flux = 10^5 W/m²
- (b) Flux = $5 \cdot 10^5$ W/m²
- (c) Flux = 10^6 W/m²
- (d) Flux = $5 \cdot 10^6$ W/m²



4.3. Modélisation numérique à l'échelle de la fibre de l'imprégnation d'un renfort par un alliage

Solidification de l'alliage → rejet de soluté à l'interface liquide/solide

→ hétérogénéités dues à la convection



- diffusion nulle dans la phase solide
- loi de Fick dans la phase liquide
- changements de phase

- Conservation de la quantité de mouvement

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} \right) = -\nabla p + \mu (\nabla \mathbf{U} + \nabla^T \mathbf{U})$$

- Conservation de l'énergie avec changement de phase

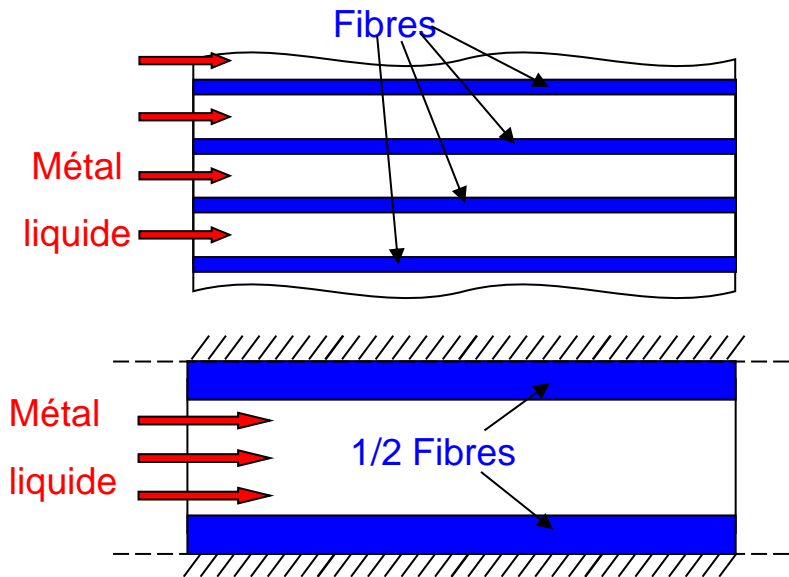
$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q$$

- Concentration du solide à l'interface

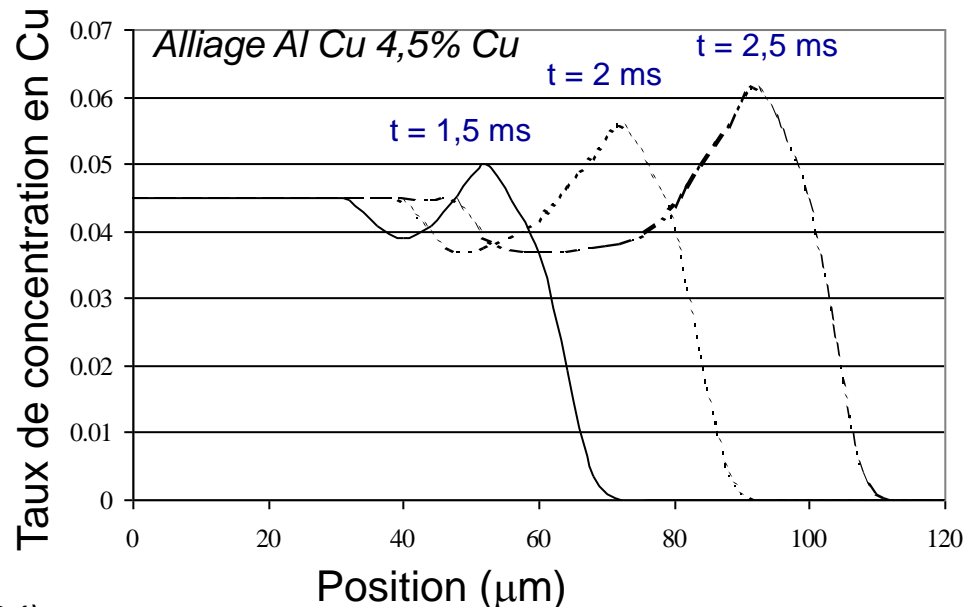
$$C_s = k C_l$$

- Diffusion des espèces dans la phase liquide avec rejet de soluté

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = \nabla \cdot (D_l \nabla C_l) + q$$



Thèse Arthur Cantarel (Université Bordeaux, 2004)



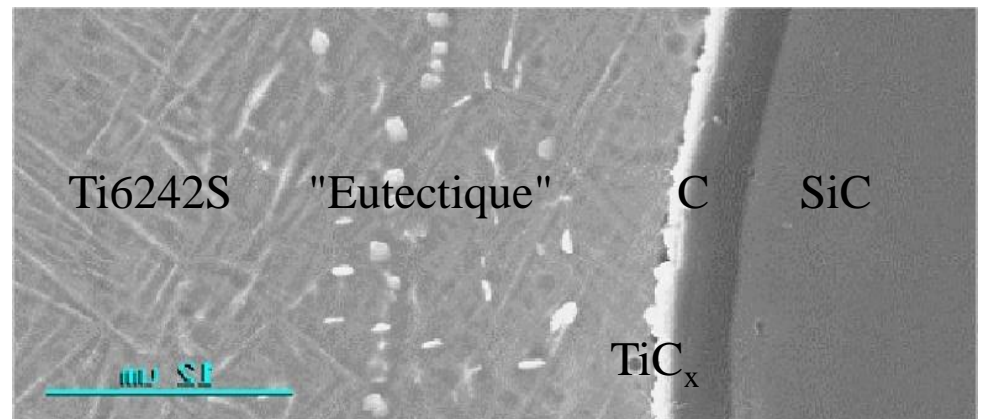
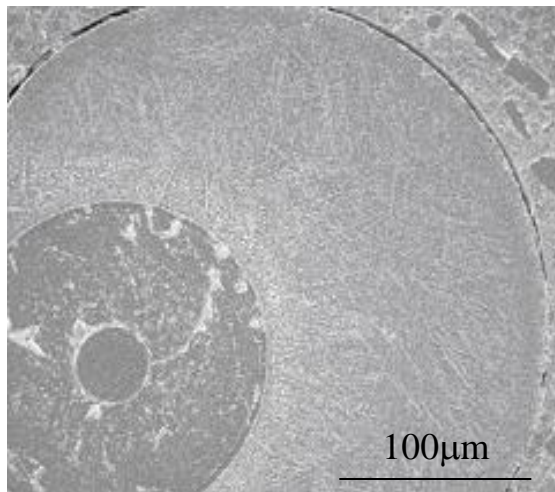
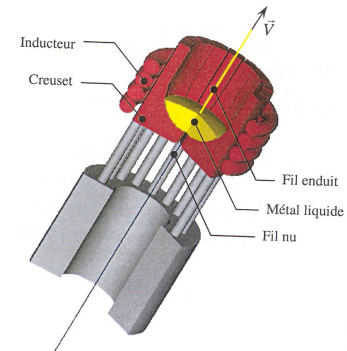
5. Simulation numérique du procédé EGV (élaboration d'un semi-produit)

Filament SiC de diamètre 140 mm recouvert d'une épaisseur de 4 mm de carbone

Interaction C (SCS-6) / Ti6242S haute température durant le défilement du filament

- consommation de carbone
- dissolution du carbone à l'interface filament/métal liquide
- diffusion du carbone à travers le métal liquide
- formation d'une interface de TiC : zone interfaciale TiC fragilisante

mais → nécessaire pour le mouillage



Dans le bain de métal liquide : filament « froid » en contact avec le métal liquide

➡ solidification autour du filament

➡ re-liquéfaction du métal solidifié

A la sortie du bain de métal liquide : transferts par rayonnement et par convection

➡ solidification du métal emporté

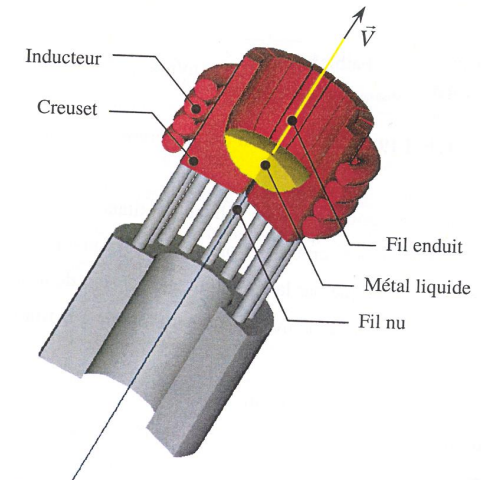
➡ refroidissement avant bobinage

➡ 2 types de solidification :

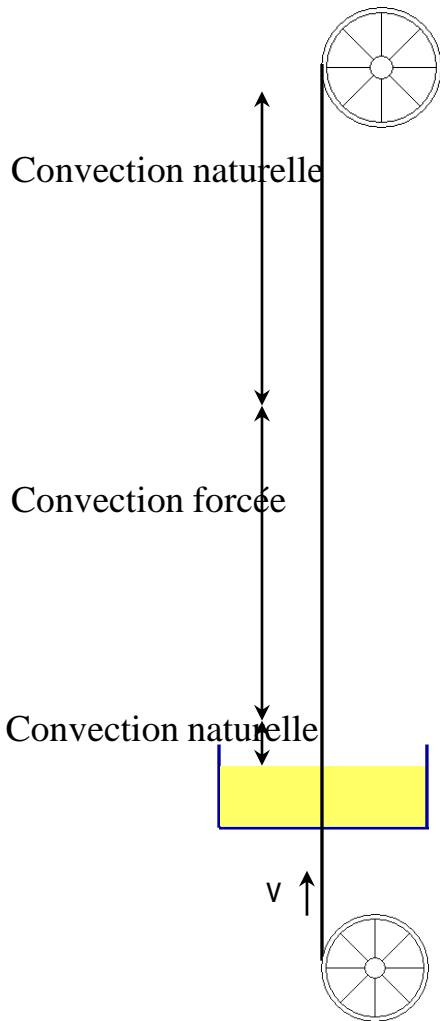
- solidification à la surface extérieure du métal emporté
- formation de TiC à l'interface filament/métal emporté

➡ Evolution de la solidification dépendante de l'évolution du taux de carbone

➡ Couplage transferts de masse et de chaleur



Couplage des transferts de masse et de chaleur



- Transfert de chaleur :

Equation de la chaleur avec changement d'état

$$(\rho c)^* \frac{\partial T(t, r)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda^* \frac{\partial T(t, r)}{\partial r} \right) + \frac{\lambda^*}{r} \frac{\partial T(t, r)}{\partial r} + Q(t, r)$$

- Transfert de masse : transfert de C

Équation de diffusion

$$\frac{\partial C(t, r)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial C(t, r)}{\partial r} \right) + \frac{D}{r} \frac{\partial C(t, r)}{\partial r}$$

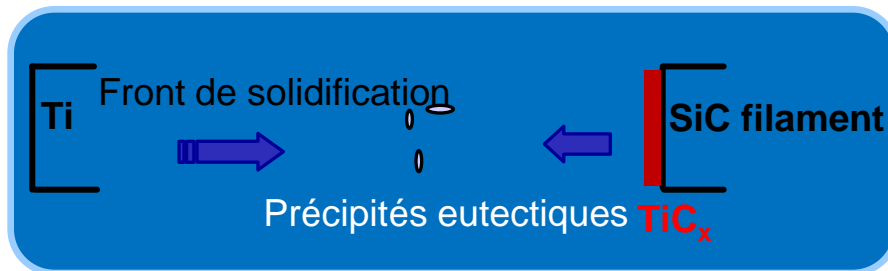
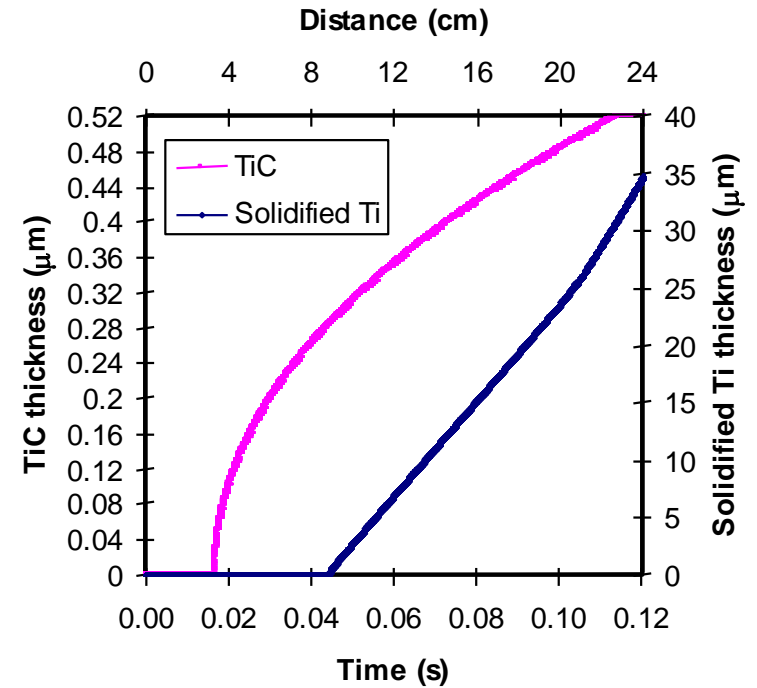
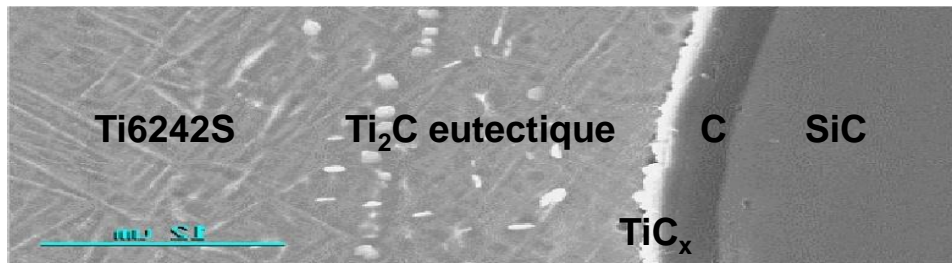
- Avant la formation de TiC_x → pas de mouillage → dissociation du C

→ diffusion du C dans le liquide

- Formation de TiC_x → mouillage → diffusion du C à travers le TiC et dans le liquide

$$D_{C/TiC} \frac{C_1 - C_2}{e + \Delta e} \Delta t = D_{C/liqTi} \frac{\Delta C}{\Delta z} \Delta t + (C_2 - C_3) \Delta e$$

Exemple de résultats



Conclusion

- **Apports** de la simulation numérique : comprendre, décrire, valider des observations expérimentales ou étudier l'influence des paramètres opératoires des procédés d'élaboration des CMM
- **Limites** : phénomènes complexes liés aux nombreux couplages entre transferts de masse et de chaleur avec changement de phase
- On est loin de disposer d'outils de simulations numériques aussi performants que ceux existants pour étudier l'élaboration des CMO (PAM-RTM par exemple)...