

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Stéphanie FOUQUET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DE MATERIAUX COMPOSITES

A FIBRES DE CARBONE ET A MATRICE CERAMIQUE

DANS LE SYSTEME SI-C

Soutenue le 12 novembre 2003

Après avis de :

MM.	Philippe BOCH - Professeur	Rapporteurs
	Jean DENAPE - Professeur	

Devant la commission d'examen formée de :

Mme	Pascale JACQUEMARD – Ingénieur Messier-Bugatti
MM.	Xavier BOURRAT – Chargé de Recherche
	Marcel BRENDLE – Directeur de Recherche
	Michel CATALDI – Ingénieur Snecma Propulsion Solide
	Pierre DELHAES – Directeur de Recherche
	Alain GUETTE – Professeur
	René PAILLER – Ingénieur de Recherche

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) de Bordeaux, en collaboration avec l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse, avec le soutien financier de Messier-Bugatti (site de Villeurbanne).

Je remercie Roger Naslain et Alain Guette, directeurs successifs du LCTS, qui m'ont accueillie dans leur laboratoire, et se sont préoccupés du bon déroulement de la thèse.

Je tiens à remercier René Pailler, ingénieur de recherche (LCTS), Xavier Bourrat, chargé de recherche (LCTS), ainsi que Marcel Brendlé, directeur de recherche (ICSI), pour m'avoir encadrée durant ces trois années. Le niveau et la complémentarité de leurs connaissances ont largement contribué à l'aboutissement de cette étude, et à la richesse scientifique de leurs laboratoires. Je leur souhaite toute la reconnaissance qu'ils méritent.

J'exprime toute ma gratitude à Pierre Delhaès, directeur de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux, qui a accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi que Philippe Boch, professeur à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, et Jean Denape, professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie Pascale Jacquemard, ingénieur Messier-Bugatti, ainsi que Michel Cataldi, ingénieur Snecma Propulsion Solide, pour avoir attentivement examiné mon travail et pour leurs conseils judicieux concernant l'exploitation des résultats.

Je tiens à remercier Eric Philippe, ingénieur Snecma Propulsion Solide, pour avoir suivi et participé à l'évolution de cette thèse, de manière efficace et conviviale. Merci également à Sébastien Jimenez et Catherine François pour leur contribution lors de mes visites à Snecma.

Je remercie Sandrine Baud et Arnaud Fillion, ingénieurs Messier-Bugatti, ainsi que Christian Robin-Brosse, ingénieur Snecma Propulsion Solide, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mes travaux.

Merci à Christine Labrugère et Michel Lahaye, ingénieurs de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour les analyses physico-chimiques.

Je remercie Joël Alexis, maître de conférence à l'École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes, pour le soin apporté aux essais d'indentation / rayure.

Merci à Jean-Pierre Joly, professeur au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement de Lyon, pour la qualité de sa collaboration concernant l'étude de Désorption / Combustion Thermiques Programmées.

Je remercie François Robbe-Valloire, professeur à l'Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique de Saint-Ouen, pour l'accès au tribomètre.

Un grand merci au personnel de l'ICSI, en particulier aux Brendléboys, Fabrice et Philippe, qui m'ont toujours reçue avec beaucoup de gentillesse, et pour leur prompt assistance auprès des tribomètres.

Merci à Jean-Christophe Ichard pour ses précieux conseils en siliciuration, à Georges Chollon, Raphaël Moreau, Yann Thivolle-Morand pour leurs études complémentaires en Spectroscopie Raman. Il fut très agréable de travailler avec vous tous.

Merci à Stéphane Jouannigot, mon voisin de bureau, la patience incarnée, pour les riches discussions que nous avons eues, tribologiques ou autres.

Un immense merci à Aurore, Cédric, Fanny, Louis, Mike, Pascal, Hélène, Stedou, Vincent & Vincent. Merci aux stagiaires estivaux venus nous extirper du doux ronronnement des fours de densification. Merci aux surfeurs, notamment Christian, qui m'ont rendu la période de rédaction presque supportable. Que les stagiaires, thésards, post-doctorants attirés par les métiers de la recherche bénéficient du soutien nécessaire pour y parvenir et voient leurs ambitions comblées.

Je remercie chaleureusement les membres du LCTS pour l'aide qu'ils m'ont apportée, et pour la convivialité qu'ils ont tous manifestée à mon égard.

Enfin merci à celles et à ceux qui, de loin, m'ont encouragée pendant ces trois années, en particulier mes parents, Sandrine, Nathalie, Isa, Claire, Laure, Tof et leurs satellites.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1. INTRODUCTION.....	3
2. MATERIAUX COMPOSITES C/C, C/C-SIC ET C/SIC	3
2.1. NATURE, STRUCTURE ET PROPRIETES DES CONSTITUANTS	3
2.1.1. <i>Le carbone</i>	3
2.1.2. <i>Le carbure de silicium</i>	8
2.1.3. <i>Le silicium</i>	13
2.2. PROCEDES D'ELABORATION	14
2.2.1. <i>Structure d'un matériau composite</i>	14
2.2.2. <i>Matériaux composites à matrice céramique</i>	16
2.3. PROPRIETES ET APPLICATIONS (HORS FREINAGE)	27
3. COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE ET FREINAGE.....	29
3.1. PRINCIPE DU FREINAGE	29
3.2. EVOLUTION DES MATERIAUX DE FREINAGE ET PERSPECTIVES	29
3.3. FREINAGE ET TRIBOLOGIE : PRINCIPAUX CONCEPTS	34
3.3.1. <i>Définition de la tribologie</i>	34
3.3.2. <i>Le frottement</i>	34
3.3.3. <i>Modèles tribologiques</i>	37
3.3.4. <i>L'usure</i>	40
3.3.5. <i>La lubrification</i>	43
3.3.6. <i>Températures de frottement</i>	44
3.3.7. <i>Etudes tribologiques</i>	46
3.4. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	47
3.4.1. <i>Matériaux C/C</i>	47
3.4.2. <i>Matériaux C/SiC et C/C-SiC</i>	51
4. CONCLUSION	56

CHAPITRE II : PRESENTATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX.....	59
1. INTRODUCTION.....	59
2. PRESENTATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE.....	60
2.1. TEXTURES.....	60
2.2. COMPOSITES DENSIFIES PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR.....	60
2.2.1. <i>Matériau C/C</i>	60
2.2.2. <i>Matériau C/C-SiC : « C/(PyC-SiC)₇ »</i>	60
2.2.3. <i>Matériau C/SiC</i>	61
2.3. COMPOSITES DENSIFIES PAR IMPREGNATION DE SILICIUM LIQUIDE.....	61
2.3.1. <i>Matériau pré-densifié en carbone : « C/C-SiC-Si »</i>	62
2.3.2. <i>Matériau pré-densifié en carbure de silicium : « C/SiC-Si »</i>	62
2.4. COMPOSITION DES MATERIAUX.....	63
3. PRESENTATION DES MOYENS DE CARACTERISATION.....	63
3.1. DIFFRACTION DE RAYONS X.....	63
3.2. CARACTERISATION THERMIQUE.....	65
3.3. CARACTERISATION MECANIQUE.....	65
3.3.1. <i>Nano-Indentation</i>	65
3.3.2. <i>Rayage</i>	66
4. CARACTERISATION DES COMPOSITES.....	67
4.1. ETUDE MORPHOLOGIQUE.....	67
4.2. ETUDE STRUCTURALE.....	68
4.3. PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES.....	70
4.3.1. <i>Propriétés thermiques</i>	70
4.3.2. <i>Propriétés mécaniques des couches superficielles</i>	71
5. CONCLUSION.....	75

CHAPITRE III : ETUDE DES MATERIAUX SUR TRIBOMETRE PION-DISQUE.....	77
1. OBJECTIFS	77
2. PRESENTATION DES MOYENS DE CARACTERISATION.....	77
2.1. ESSAIS TRIBOLOGIQUES	77
2.1.1. <i>Le tribomètre</i>	77
2.1.2. <i>Mode opératoire des essais</i>	78
2.1.3. <i>Les éprouvettes de friction</i>	79
2.2. METHODES D'ANALYSE DES DEBRIS.....	79
2.2.1. <i>Spectrométrie de rayons X</i>	79
2.2.2. <i>Spectrométrie d'électrons Auger</i>	80
2.2.3. <i>Spectrométrie de photoélectrons X</i>	80
2.2.4. <i>Microscopie électronique en transmission</i>	80
2.2.5. <i>Désorption et combustion thermo-programmées</i>	81
3. ETUDE DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DES DIFFERENTS COMPOSITES.....	82
3.1. RESULTATS : REGIMES DE FROTTEMENT, TAUX D'USURE ET ASPECT DES SURFACES	82
3.1.1. <i>Matériau C/C</i>	83
3.1.2. <i>Matériau C/(PyC-SiC)₇</i>	85
3.1.3. <i>Matériau C/C-SiC-Si</i>	88
3.1.4. <i>Matériau C/SiC</i>	91
3.1.5. <i>Matériau C/SiC-Si</i>	94
3.1.6. <i>Bilan des essais sur tribomètre pion-disque</i>	97
3.2. ETUDE DES DEBRIS.....	98
3.2.1. <i>Débris formés par réactions tribochimiques</i>	98
3.2.2. <i>Etude des débris en frottement haut</i>	100
4. ETUDE DU ROLE DE L'EAU ET DE L'OXYGENE SUR LA FRICTION DES COMPOSITES A MATRICE MIXTE.....	104
4.1. TESTS DE FROTTEMENT ET D'USURE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE	105
4.1.1. <i>Protocole expérimental</i>	105
4.1.2. <i>Résultats</i>	105
4.2. ANALYSE PAR DESORPTION ET COMBUSTION THERMO-PROGRAMMEES.....	107
4.2.1. <i>Protocoles expérimentaux</i>	107
4.2.2. <i>Résultats de l'analyse par Désorption Thermique Programmée</i>	108
4.2.3. <i>Résultats de l'analyse par Combustion Thermique Programmée</i>	109
5. CONCLUSION	110

CHAPITRE IV : ETUDE DES MATERIAUX SUR BANC D’ESSAI DE FREINAGE AERONAUTIQUE.....	113
1. OBJECTIFS	113
2. COMPORTEMENT DES CMC EN FREINAGE.....	113
2.1. FREINAGE AERONAUTIQUE.....	113
2.2. FREINAGE AUTOMOBILE.....	115
2.3. BILAN	115
3. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	116
3.1. LES MATERIAUX.....	116
3.2. LE BANC D’ESSAI DE FREINAGE.....	116
3.3. PROTOCOLES D’ESSAIS.....	117
4. RESULTATS.....	117
4.1. PROTOCOLE « BALAYW3TER »	117
4.2. PROTOCOLE « WD3 »	121
5. CONCLUSION	128
CONCLUSION GENERALE	132
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	135
ANNEXES	153

Introduction générale

L'opération de freinage d'un véhicule consiste à transformer son énergie cinétique en énergie thermique par friction d'un élément fixe contre un autre, solidaire des roues. Les structures et les matériaux capables de remplir ce rôle varient selon la quantité d'énergie à dissiper : sur une voiture, le système de freinage est constitué d'une plaquette en matériau organique ou fritté et d'un disque en métal alors qu'un avion requiert un assemblage de disques en carbone : les freins d'un avion lancé à pleine vitesse doivent être en mesure d'absorber plusieurs centaines de mégajoules et leur température peut atteindre 2000°C dans les situations extrêmes.

En réalité, le matériau constituant de tels disques est ce que l'on appelle un composite carbone / carbone (désigné par le terme « C/C »), c'est-à-dire une matrice en carbone massif renforcée par des fibres, elles-même en carbone. La complémentarité et la combinaison des qualités de chacun des composants (fibres et matrice) confère au matériau global des performances mécaniques et thermiques exceptionnelles. Ainsi, les disques en carbone / carbone se sont substitués aux freins métalliques en aéronautique et en Formule 1. En revanche, l'extension des C/C à l'ensemble du marché automobile ainsi qu'au secteur ferroviaire est problématique en raison de leur manque d'efficacité à faible énergie de freinage et de leur coût de production élevé.

Depuis une dizaine d'années, une alternative aux matériaux C/C a été développée, en substituant une partie de la matrice en carbone par du carbure de silicium (catégorie des « composites à matrice céramique », notés « CMC »). Outre un cycle de fabrication réduit par rapport aux C/C, ce type de composite a montré des qualités surprenantes en tant que matériau de freinage, au point d'être commercialisé dans le secteur automobile : quelques modèles de sport ou haut de gamme en sont actuellement équipés. Leur utilisation dans les autres domaines (aéronautique, ferroviaire...) n'a pas été validée à ce jour, cependant les enjeux économiques liés à leurs applications ont suscité, à l'échelle internationale, de nombreux programmes de recherche sur la friction des matériaux à matrice céramique.

La constance des performances des freins en toutes circonstances (conditions météorologiques, fréquence et intensité d'utilisation...) ainsi que leur longévité comptent parmi les préoccupations essentielles des équipementiers. La connaissance de telles caractéristiques relève du domaine de la tribologie, science qui étudie les phénomènes de frottement et l'usure des matériaux.

La présente étude a pour objectif l'évaluation et la compréhension des propriétés tribologiques d'une sélection de composites contenant du carbure de silicium dans la matrice.

Des travaux antérieurs réalisés au LCTS ont montré qu'une faible quantité de cette phase dans la matrice suffit à accroître de manière significative le coefficient de frottement (indicateur de l'efficacité du freinage). L'effet de taux de SiC élevés n'avait pas été abordé. Les connaissances recensées dans la littérature sur les interactions du carbure de silicium avec

certaines paramètres extérieurs (humidité, température...) dans le cadre de la friction de matériaux composites sont relativement rares.

Dans cette étude menée avec une approche matériau, nous tentons d'apporter des éléments de réponse concernant l'incidence du mode de fabrication de la matrice, de la quantité et de la répartition du carbure de silicium sur le frottement et l'usure des CMC considérés. Les interactions des surfaces frottantes avec l'environnement et leurs conséquences sur le comportement tribologique sont étudiées.

Pour cela, plusieurs composites avec une proportion et une dispersion de la phase SiC différentes ont été élaborés, par voie gazeuse et/ou par voie liquide. Leurs caractéristiques en frottement ont ensuite été évaluées à l'aide de dispositifs spécifiques. L'analyse des mécanismes d'endommagement a été effectuée à partir de l'examen des surfaces et des débris. La majeure partie de l'étude de friction a été menée sur un tribomètre pion-disque de l'Institut de Chimie des Surface et des Interfaces (ICSI) de Mulhouse ; cet appareil d'utilisation simple permet de contrôler un certain nombre de paramètres tribologiques. Une évaluation sur un banc de freinage à simulation inertielle a été conduite chez Messier-Bugatti à Villeurbanne. Enfin, quelques tests complémentaires ont été réalisés à échelle intermédiaire, sur un tribomètre anneau-anneau de l'Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique (ICMCM) à Saint-Ouen.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente successivement les matériaux composites à matrice céramique, le freinage, la tribologie ainsi qu'une synthèse bibliographique sur la friction des CMC et du SiC.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux de l'étude et les techniques d'élaboration utilisées. Leurs caractéristiques morphologiques et structurales, ainsi que leurs propriétés thermiques et mécaniques (locales), sont précisées.

Le troisième chapitre est consacré à l'évaluation des propriétés tribologiques des composites sur le tribomètre pion-disque de l'ICSI. L'influence de la répartition et du taux de carbure de silicium dans la matrice sur le comportement en friction des composites est précisée. L'effet de la présence de silicium libre dans la matrice est discuté. Enfin, l'action de l'humidité est abordée.

Le quatrième chapitre présente le comportement d'une sélection de composites à matrice céramique sur le banc d'essai de freinage aéronautique de Messier-Bugatti. Les résultats mettent en évidence un certain nombre de déficiences des matériaux CMC pour ce type de sollicitation. Des tests spécifiques ont été réalisés afin d'en comprendre l'origine. Les interprétations proposées s'appuient sur les phénomènes observés lors des essais à échelle réduite (tribomètres de l'ICSI et de l'ISMCM).

Chapitre I

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. INTRODUCTION.....	3
2. MATERIAUX COMPOSITES C/C, C/C-SiC ET C/SiC	3
2.1. NATURE, STRUCTURE ET PROPRIETES DES CONSTITUANTS.....	3
2.1.1. <i>Le carbone</i>	3
2.1.2. <i>Le carbure de silicium</i>	8
2.1.3. <i>Le silicium</i>	13
2.2. PROCÉDES D'ÉLABORATION	14
2.2.1. <i>Structure d'un matériau composite</i>	14
2.2.2. <i>Matériaux composites à matrice céramique</i>	16
2.3. PROPRIETES ET APPLICATIONS (HORS FREINAGE)	27
3. COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE ET FREINAGE	29
3.1. PRINCIPE DU FREINAGE.....	29
3.2. ÉVOLUTION DES MATERIAUX DE FREINAGE ET PERSPECTIVES	29
3.3. FREINAGE ET TRIBOLOGIE : PRINCIPAUX CONCEPTS	34
3.3.1. <i>Définition de la tribologie</i>	34
3.3.2. <i>Le frottement</i>	34
3.3.3. <i>Modèles tribologiques</i>	37
3.3.4. <i>L'usure</i>	40
3.3.5. <i>La lubrification</i>	43
3.3.6. <i>Températures de frottement</i>	44
3.3.7. <i>Études tribologiques</i>	46
3.4. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE.....	47
3.4.1. <i>Matériaux C/C</i>	47
3.4.2. <i>Matériaux C/SiC et C/C-SiC</i>	51
4. CONCLUSION.....	56

1. INTRODUCTION

Pendant très longtemps les matériaux métalliques ont été utilisés pour la réalisation de structures aéronautiques en raison de leurs propriétés mécaniques adaptées aux conditions de service. La recherche de constituants plus légers et réfractaires pour le secteur spatial a conduit à l'essor des matériaux composites thermostructuraux. Ainsi, les matériaux C/C ont été introduits en 1969 dans le domaine de la propulsion (tuyères). Grâce à leurs excellentes propriétés tribologiques, ils furent rapidement appliqués aux disques de freins d'avions puis en Formule 1. Les composites à matrice céramique de type C/C-SiC et C/SiC, développés à la fin des années soixante dix pour un usage structural à haute température en atmosphère oxydante, font actuellement l'objet d'une grande attention dans le domaine du freinage.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée aux matériaux composites à fibres de carbone et à matrice carbone et / ou carbure de silicium (leurs constituants, les différents procédés de fabrication, leurs propriétés et leurs applications). La seconde partie présente l'intérêt des composites à matrice céramique pour le freinage (après une introduction aux notions de tribologie essentielles à la compréhension du mémoire, nous abordons les travaux de la littérature concernant la friction des matériaux C/C, C/C-SiC et C/SiC).

2. MATERIAUX COMPOSITES C/C, C/C-SiC ET C/SiC

Les composites de l'étude sont constitués de renforts fibreux en carbone et d'une matrice de composition variable en carbone et / ou en carbure de silicium. Certains procédés d'élaboration du carbure de silicium conduisent à la présence de silicium libre dans la matrice. Avant d'aborder les matériaux composites, nous présentons les caractéristiques de chacun de leurs constituants : carbone, carbure de silicium et silicium.

2.1. Nature, structure et propriétés des constituants

2.1.1. Le carbone

Les différents états d'hybridation que peut présenter l'atome de carbone sont à l'origine de la diversité structurale des matériaux carbonés (figure I-1) et de leurs propriétés spécifiques (tableau I-1). Le *diamant* (sp^3) et le *graphite* (sp^2) sont les plus connus et couramment utilisés. Le carbone existe également sous forme paracrystalline (« *turbostratique* ») : c'est le cas de matériaux carbonés de synthèse, les fibres de carbone par exemple. Deux nouvelles variétés allotropiques suscitent un vif intérêt dans les laboratoires de recherche : les *fullérènes* et les *nanotubes* ($sp^{2+\epsilon}$, état d'hybridation mixte entre sp^2 et sp^3).

Le *diamant* est une forme métastable du carbone, dans les conditions standards (il est possible de le transformer en graphite par un traitement thermique à haute température). Il cristallise dans un réseau cubique, où chaque atome de carbone (sp^3) est lié à quatre autres, placés aux

sommets d'un tétraèdre régulier. Tous les électrons de valence sont engagés dans des liaisons covalentes de type σ . La distance interatomique est de 154 pm. Le paramètre de maille élémentaire est de 356 pm. La structure particulière de cet édifice tridimensionnel, dense et rigide, ainsi que l'absence d'électrons délocalisés confère au diamant des propriétés isotropes, une densité forte, une dureté extrême et un caractère isolant [Spear & Dismukes, 1994].

Le *graphite* appartient, sous sa forme la plus stable, au système cristallin hexagonal (figure I-2). Les atomes de carbone (sp^2) forment des couches planes aromatiques, appelées plans de graphène, qui s'empilent selon la séquence ABAB (polytype 2H, groupe spatial $P6_3/mmc$). Dans ces plans, chaque atome est lié à trois autres par des liaisons covalentes de type σ et π , la longueur de liaison étant de 142 pm (plus courte que dans le diamant). Les liaisons entre couches sont faibles, de type Van der Waals ; la distance interfeuillet est de 335 pm. Dans le graphite naturel, on peut aussi trouver le polytype 3R (réseau rhomboédrique, empilement ABCA, groupe spatial R3), métastable, qui adopte la forme hexagonale au delà de 2000°C [Kelly, 1981].

La structure lamellaire du graphite est à l'origine de l'anisotropie de ses propriétés électriques, thermiques et mécaniques. Les valeurs de conductivités électrique et thermique, de module d'Young sont très élevées dans la direction parallèle aux plans (supérieures à celles du diamant) et très faibles dans la direction perpendiculaire. Inversement, le coefficient de dilatation est élevé perpendiculairement aux plans, faible et négatif dans la direction parallèle. Le graphite est également connu pour ses propriétés autolubrifiantes. Dans la plupart des applications, le graphite est utilisé à l'état cristallin.

	Diamant	Graphite (// plans / \perp plans)	Fullérène C_{60}
Hybridation des atomes de C	sp^3	sp^2	$sp^{2+\epsilon}$
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3,51	2,26	1,72
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	2500	3000 / 6	4.10^{-1}
Module élastique (GPa)	-	1060 / 36,5	-
Résistivité ($\Omega.cm$)	1.10^{20}	$5.10^{-5} / 1$	1.10^{14}
Coefficient de dilatation (K^{-1})	1.10^{-6}	$-1.10^{-6} / 0 ; 29.10^{-6}$	$0,61.10^{-6}$

Tableau I-1 : Quelques propriétés physiques des formes allotropiques du carbone [Bourrat, 1999]

La plupart des matériaux de synthèse font partie des carbones dits *turbostratiques*. Le carbone vitreux (solide dur et cassant synthétisé à partir de résines thermodurcissables), les noirs de carbone (particules solides sphériques issues de la pyrolyse d'hydrocarbures avec combustion incomplète), les cokes, les fibres de carbones et le pyrocarbones font partie de cette catégorie. Ces deux derniers exemples s'inscrivent dans la cadre de la présente étude.

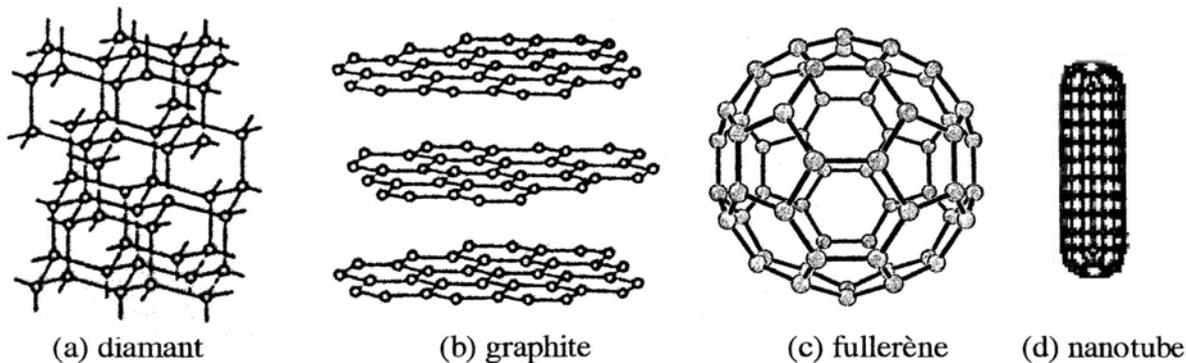


Figure I-1 : Différentes formes allotropiques de l'élément carbone

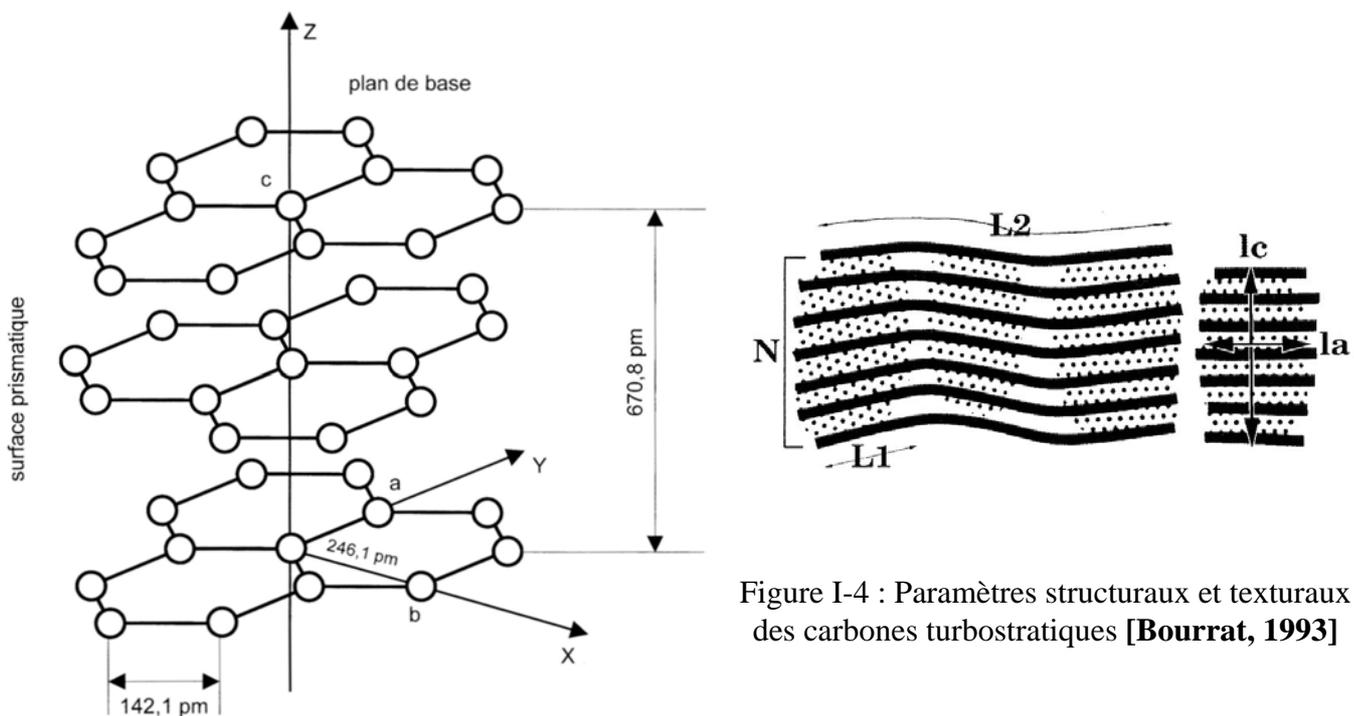


Figure I-4 : Paramètres structuraux et texturaux des carbones turbostratiques [Bourrat, 1993]

Figure I-2 : Structure du graphite

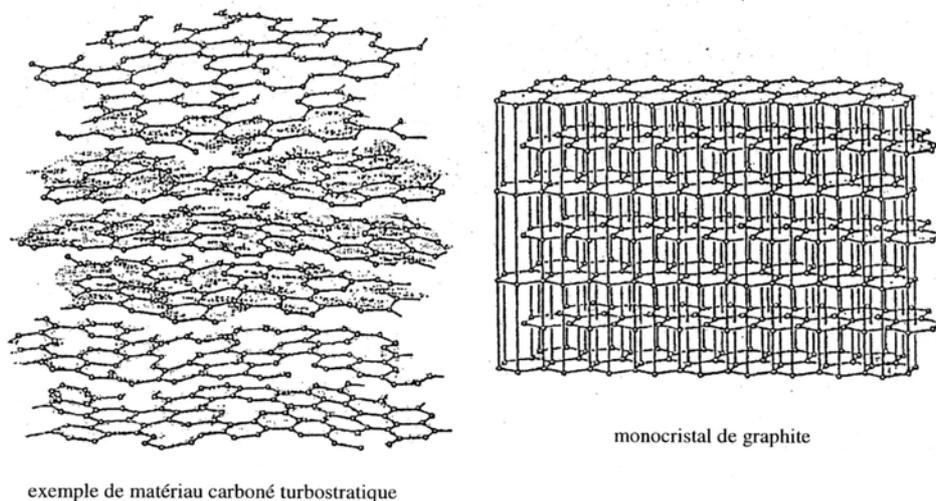


Figure I-3 : Comparaison de la structure du graphite à celle d'un matériau carboné [Bokros, 1969]

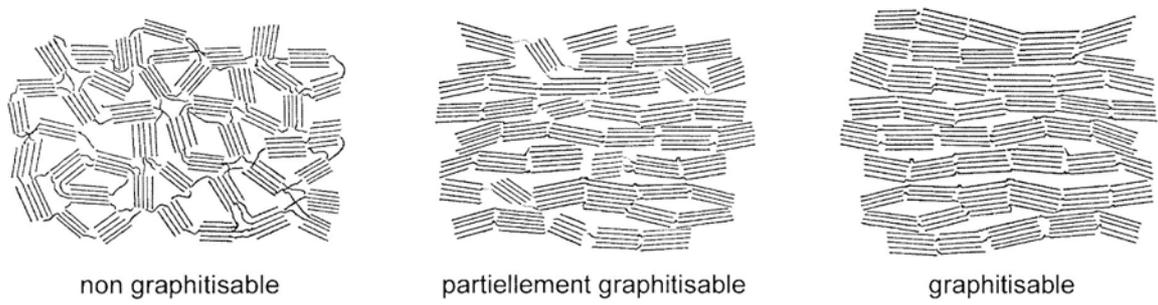


Figure I-5 : Représentation schématique de la texture des carbones turbostratiques suivant leur aptitude à la graphitisation [Franklin, 1951]

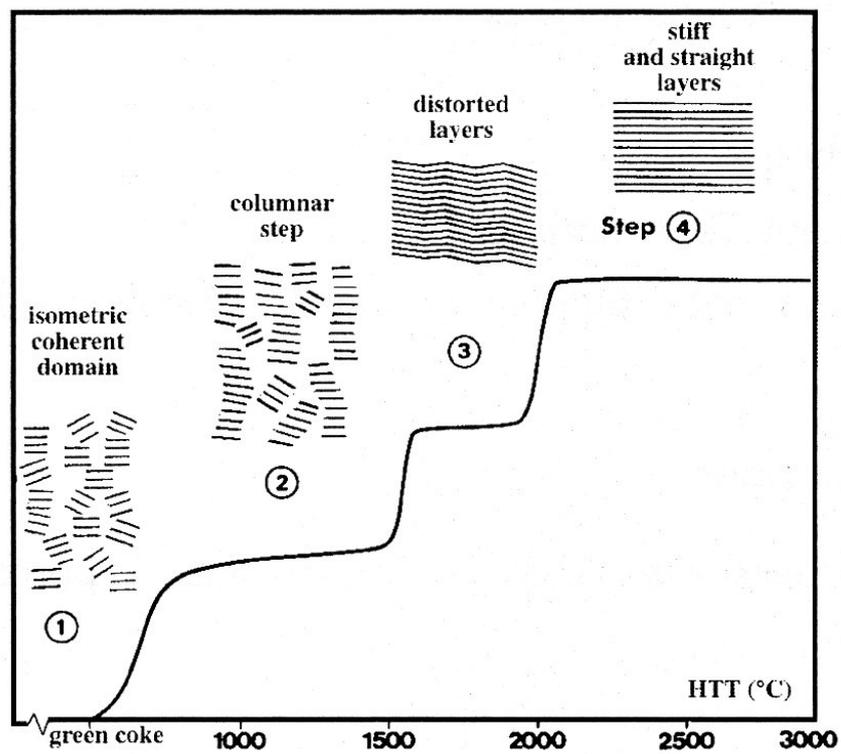


Figure I-6 : Processus de graphitisation [Oberlin, 1989]

La notion de carbone turbostratique a été introduite par Briscoe et Warren [**Briscoe & Warren, 1942**]. On utilise aussi le terme « paracrystallin » [**Delhaes, 1985**]. Il désigne les structures lamellaires caractérisées par la perte de l'ordre à longue distance par rapport à celle du graphite, due à la présence de défauts atomiques ou d'imperfections dans l'empilement des couches de graphène. La figure I-3 illustre l'aspect ondulé du carbone turbostratique, par rapport à celle du graphite, parfaitement plan [**Bokros, 1969**]. Néanmoins, il existe localement des entités tridimensionnelles ordonnées, constituées de couches de graphène empilées, parallèles entre elles et équidistantes, de dimensions finies et désorientées les unes par rapport aux autres. Ces « cristallites » sont également appelées « domaines cohérents » ou « unités structurales de bases » (USB) [**Oberlin, 1989**]. Ces entités sont caractérisées par des paramètres structuraux (ordre à courte distance) et texturaux (ordre à longue distance) ainsi définis (voir aussi figure I-4) :

- d_{002} : distance moyenne entre deux couches de graphène successives,
- L_a , largeur de cohérence : diamètre moyen des couches de graphène empilées,
- L_c , longueur de cohérence : hauteur moyenne d'empilement des couches de graphène,
- L_1 : diamètre mesuré de la *partie plane* d'une couche de graphène,
- L_2 : diamètre mesuré d'une couche de graphène,
- N : nombre de couches de graphène empilées.

Les valeurs *moyennes* de d_{002} , L_a et L_c sont accessibles par diffraction de rayons X (DRX). La microscopie électronique en transmission (MET) en mode fond clair ou fond sombre permet de visualiser les zones de matière ordonnées et de déterminer les paramètres L_a et L_c . Le mode haute résolution donne des images en franges de réseau représentatives des couches de graphènes ; L_1 , L_2 et N sont alors mesurés. A partir de l'ensemble de ces paramètres, il est possible d'évaluer le degré d'organisation du matériau en se référant au graphite [**Bourrat, 1993**].

Sous l'effet d'un traitement thermique à très haute température ($1000^\circ\text{C} < \text{THT} < 3000^\circ\text{C}$), un carbone turbostratique peut – ou non – présenter une aptitude à évoluer vers une structure plus ou moins proche de celle du graphite. Le caractère graphitisable du solide est directement lié à l'ordre à longue distance des plans graphitiques : en fonction du degré d'orientation des cristallites les uns par rapport aux autres, Franklin [**Franklin, 1951**] distingue trois catégories : les carbones graphitisables, partiellement graphitisables ou non graphitisables (figure I-5).

L'évolution de la structure carbonée au cours du traitement thermique est présentée à la figure I-6 [**Oberlin, 1989**]. La transformation se produit par paliers : elle débute par la croissance colonnaire des domaines cohérents (entre 800°C et 1500°C) et se poursuit par une phase de coalescence où les plans de graphène se lient par les bords (entre 1500°C et 2000°C). Les couches graphitiques sont étendues et ondulées. Durant ces étapes, les hétéroatomes (O, S, N) sont progressivement éliminés. La graphitisation proprement dite ne se produit qu'à partir de 2000°C - 2200°C . L'énergie d'activation est alors suffisante pour déclencher la migration des défauts, tels que des lacunes (défauts de Schottky) ou des atomes interstitiels (défauts de

Frenkel), permettant ainsi la relaxation des distorsions de couches et l'établissement de l'ordre tridimensionnel qui caractérise le graphite. Au delà de 2800-3000°C, aucune modification structurale supplémentaire n'est observée.

Le degré d'anisotropie (en fonction de la température de traitement thermique par exemple) ou l'aptitude à la graphitisation d'un matériau carboné turbostratique peuvent être évalués à partir des valeurs des paramètres structuraux et texturaux précédemment explicités (d_{002} , L_a et L_c , L_1 , L_2 et N). Le nombre et la largeur des pics (DRX) ou des anneaux (MET) de diffraction constituent d'autres indices.

La structure (cristallinité) et la texture (anisotropie) des carbones turbostratiques influence directement les propriétés macroscopiques telles que la masse volumique, les caractéristiques mécaniques, les conductivités électrique et thermique. Pour ces raisons, l'aptitude à la graphitisation et le contrôle de la texture d'un matériau carboné constituent des préoccupations majeures dans l'industrie du carbone et des produits dérivés.

Selon les conditions d'élaboration (nature et concentration du précurseur, température, pression), il est possible d'obtenir des pyrocarbones très différents. Ils sont généralement classés en trois catégories de microtextures ; par degré d'anisotropie croissant, le pyrocarbone laminaire isotrope (ISO), le pyrocarbone laminaire lisse (LL) et le pyrocarbone laminaire rugueux (LR). Historiquement, ces dénominations ont été attribuées par Lieberman & Pierson [**Lieberman & Pierson, 1974 et 1975**] à partir d'observations en microscopie optique en lumière polarisée de sections polies de fibres transverses enrobées de matrice. Lorsque le polariseur et l'analyseur du microscope sont croisés, le pyrocarbone anisotrope forme une croix de Malte, par biréfringence. Dans le cas où il est isotrope, le dépôt apparaît sombre, et les croix sont à peine visibles. Le pyrocarbone laminaire lisse présente des croix peu contrastées, aux contours bien définis à l'origine de l'appellation « lisse » (figure I-7). Les croix de Malte d'un pyrocarbone laminaire rugueux sont très contrastées, leurs contours irréguliers (figure I-8). L'anisotropie du dépôt peut être quantifiée par la méthode de l'angle d'extinction A_e : en faisant tourner l'analyseur, on observe une rotation des parties claires et obscures des croix de Malte, jusqu'à former deux zones d'extinction uniquement (figure I-9). A ce moment précis, la valeur de l'angle de la rotation effectuée est relevée ; elle correspond à l'angle d'extinction intrinsèque au pyrocarbone étudié. Cette méthode permet d'évaluer l'orientation moyenne des plans aromatiques d'une zone de matière donnée (de l'ordre d'une dizaine de micromètres) par rapport à la surface de la fibre. Une diminution de l'orientation entraîne une décroissance de la valeur de l'angle d'extinction. La classification suivante a été proposée :

- $A_e < 4^\circ$: pyrocarbone laminaire isotrope (PyC ISO). Les plans de graphène sont orientés de manière aléatoire,
- $4^\circ < A_e < 12^\circ$: pyrocarbone laminaire sombre (PyC LS). L'orientation des couches est très affectée par la présence de nombreux défauts,

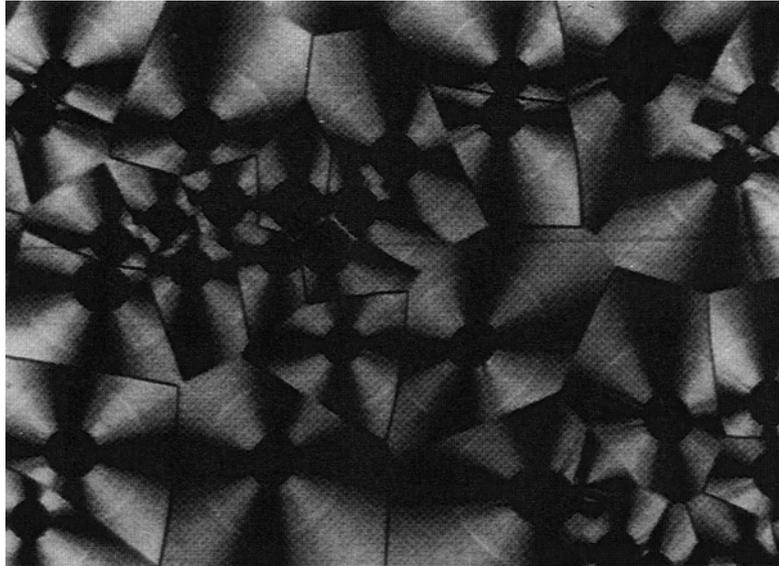


Figure I-7 : Pyrocarbone laminaire lisse (microscope optique en lumière polarisée)
 [Féron, 1998]

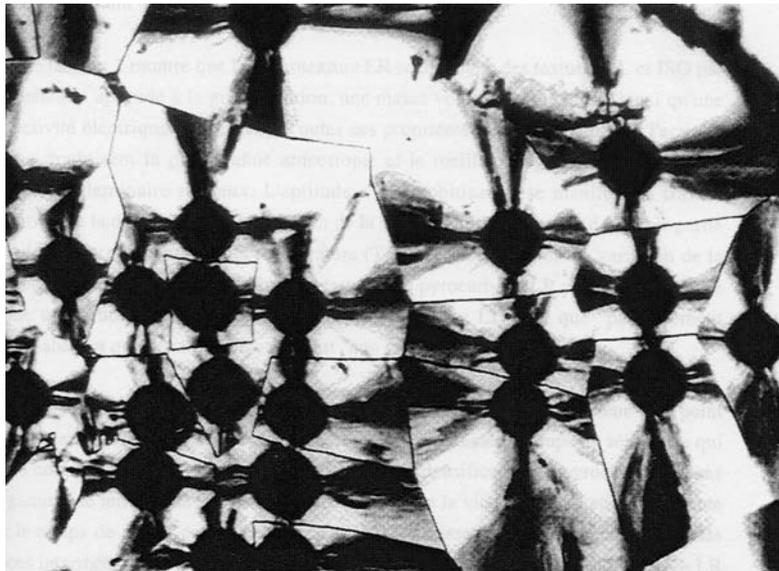


Figure I-8 : Pyrocarbone laminaire rugueux (microscope optique en lumière polarisée)
 [Féron, 1998]

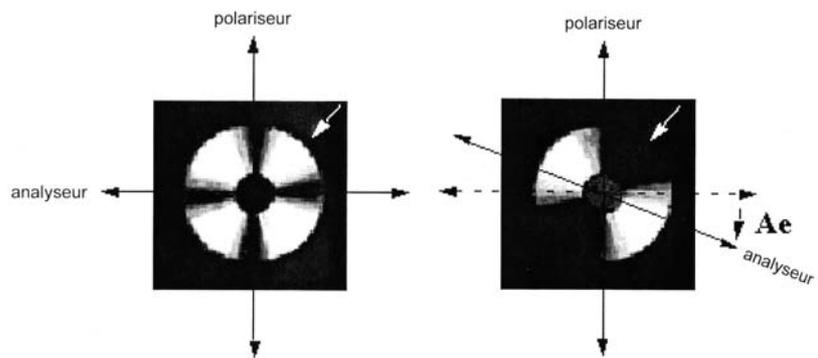


Figure I-9 : Mesure de l'angle d'extinction d'un pyrocarbone par microscopie optique en lumière polarisée [Trouvat, 1996]

- $12^\circ < A_e < 18^\circ$: pyrocarbone laminaire lisse (PyC LL). Quelques défauts perturbent l'alignement des plans aromatiques,
- $A_e > 18^\circ$: pyrocarbone laminaire rugueux (PyC LR). La texture est fortement anisotrope, les plans sont parallèles à la surface de la fibre.

Ces gammes d'angles sont les plus courantes dans la littérature [Féron, 1998 ; Delhaès, 2002] mais elles peuvent varier selon les auteurs.

Les propriétés des pyrocarbones sont liées à leur microtexture. Quelques caractéristiques des différents types sont présentés au tableau I-2.

Pyrocarbone	Isotrope	Lisse	Rugueux
Aptitude à la graphitisation	non	partiellement	oui
Densité	1,5 – 1,8	1,7 – 1,9	2,0 – 2,1
Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	150	500-600	800-900
Conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	12	14	35

Tableau I-2 : Quelques caractéristiques des différents types de pyrocarbone [Bourrat, 1993 ; Delhaès, 2002]

Les différentes nuances de pyrocarbone ont fait l'objet de nombreux travaux au LCTS ; elles portaient notamment sur la compréhension des processus physico-chimiques de formation du pyrocarbone à partir de précurseur tels que le toluène [Fillion, 2000] et le propane [Féron, 1998 ; Lavenac, 2000 ; Le Poche, 2003]. De nouvelles classifications ont été proposées. D'autres études sont en cours, afin de confirmer et d'approfondir l'ensemble des connaissances concernant de nouvelles variétés de carbone.

Les *fullérènes*, découverts en 1985 [Kroto & al, 1985], constituent une troisième forme cristalline du carbone. Les atomes s'organisent majoritairement en hexagones, la présence de quelques pentagones permet la structure en cage des molécules de fullérènes. Les plus connues sont le C_{60} (sphérique) et C_{70} (quasi-sphérique).

Les *nanotubes* comptent également parmi les variétés de carbone émergentes [Iijima, 1991]. Il s'agit de particules formées d'un ou plusieurs cylindres (*SWNT Single-Wall Nanotubes* ou *MWNT Multi-Wall Nanotubes*) de structure graphitique fermés aux extrémités par une organisation atomique de type fullérène. Leur diamètre est de quelques nanomètres et leur longueur de plusieurs micromètres, voire millimètres. A la fois légers et rigides (module d'Young de l'ordre du TPa), leur utilisation comme renfort mécanique de matériaux composites est envisagée [Petit & Journet, 2001 ; Harris & al, 2002]. Ils sont également très convoités par le secteur médical et la microélectronique.

2.1.2. Le carbure de silicium

Le carbure de silicium, de formule SiC et de masse volumique $3,21 \text{ g cm}^{-3}$, est un *composé défini* à fusion non congruente comme l'indique le diagramme de phase carbone – silicium à la figure I-10 [Olesinski & Abbaschian, 1984]. A pression atmosphérique, il présente une transformation eutectique à $1404 \pm 5^\circ\text{C}$, et une décomposition péritectique à $2545 \pm 40^\circ\text{C}$, en *silicium fondu* et en *graphite*. Selon Yamada et Mohri [Yamada & Mohri, 1991], la réaction de dissociation débute dès 2000°C , sous air ; elle est totale à 2400°C environ.

Structures cristallines

Il existe de nombreuses variétés cristallines du carbure de silicium : du fait de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques, elles sont toutes caractérisées par une unité structurale de base tétraédrique SiC_4 avec un atome de silicium au centre et quatre atomes de carbone au sommet (et inversement, par symétrie). Les liaisons chimiques sont majoritairement covalentes.

Le carbure de silicium peut cristalliser selon les systèmes suivants :

- Cubique : un seul polytype présente cette symétrie ; il est noté SiC- β ou SiC-3C (notation de Ramsdell : le chiffre correspond au nombre de couches dans la maille élémentaire et la lettre au système cristallin : C pour cubique, H pour hexagonal, R pour rhomboédrique, etc...). La maille correspondante est cubique à faces centrées (type ZnS Blende),
- Hexagonal : les nombreuses variétés appartenant à ce système cristallin sont désignées par la notation SiC- α . Elles diffèrent par le nombre de plans dans une maille élémentaire ; on distingue ainsi les polytypes 2H (type Wurtzite), 4H, 6H...
- Rhomboédrique (moins fréquent).

Les paramètres cristallins de quelques-uns des polytypes du carbure de silicium sont regroupés au tableau I-3.

Polytype	Système cristallin	Paramètres de maille (pm)		Groupe d'espace	N° fiche JCPDS
		a	c		
3C	Cubique	436	-	F43m	29-1129
2H	Hexagonal	308	505	P ₆ mc	29-1130
4H	Hexagonal	308	1006	P ₆ mc	29-1127
6H	Hexagonal	307	1508	P ₆ mc	29-1131
5H	Hexagonal	306	1258	P	42-1360
15R	Rhomboédrique	307	3770	R3m	22-1301
33R	Rhomboédrique	307	8294	R3m	22-1316

Tableau I-3 : Paramètres cristallins de quelques polytypes de SiC

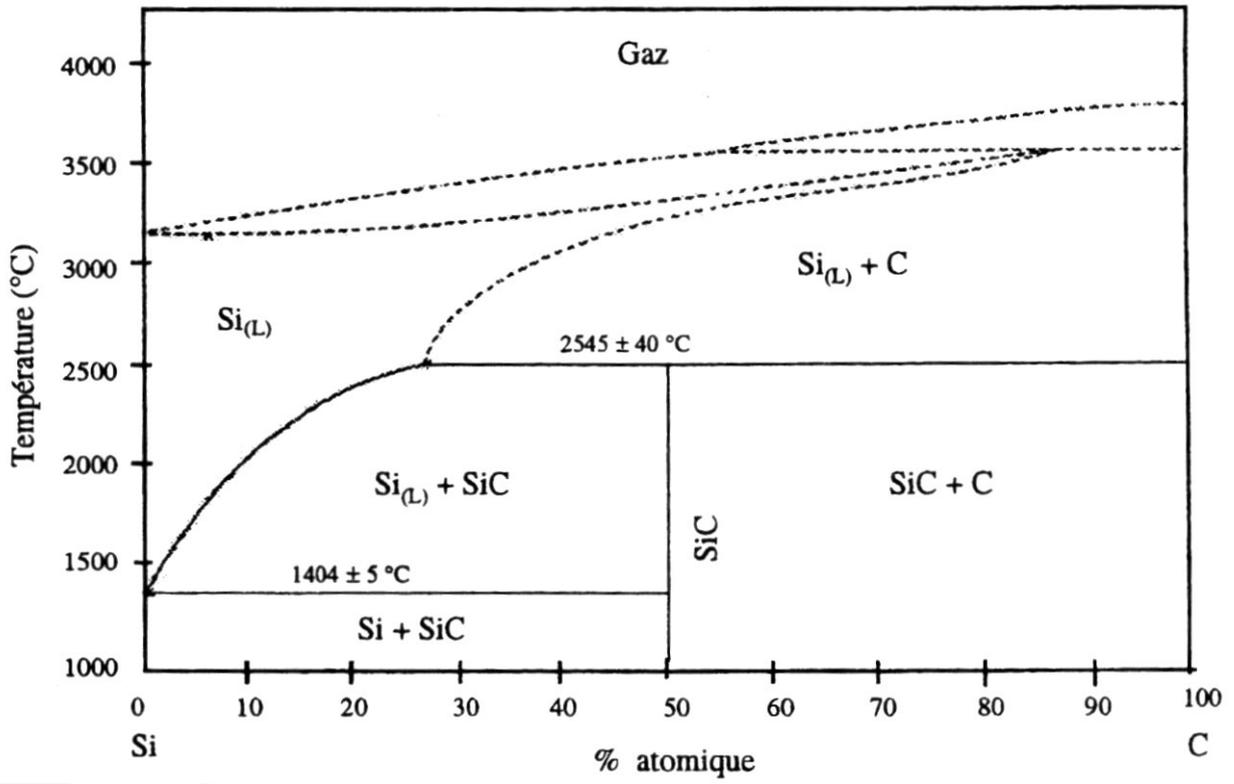


Figure I-10 : Diagramme de phase carbone-silicium [Olesinski & Abbachian, 1984]

D'une manière très générale, le polytype 2H est obtenu à des températures inférieures à 1400°C. Au-delà, on trouve le SiC-β et des variétés α (autres que 2H) ; plusieurs polytypes peuvent coexister (énergies libres de formation proches) et les proportions varient selon la technique d'élaboration employée (frittage, CVD...).

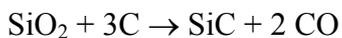
Voies de synthèse

Les propriétés électroniques, mécaniques et thermiques du carbure de silicium sont désormais bien connues. Les exigences propres à chaque application ont conduit à la diversification des procédés d'élaboration et de mise en forme. Ainsi, le carbure de silicium est disponible en poudre, à l'état massif, sous forme de filaments, de fibres ou de dépôts.

Synthèse et frittage de poudres de SiC

Il existe plusieurs voies de préparation des poudres de SiC. Elles se distinguent notamment par la pureté, l'état cristallin, et la granulométrie du produit final. Quant aux différents procédés de frittage, ils conduisent à des matériaux de microstructure, densité et pureté variables ; ces caractéristiques sont à considérer en fonction de l'utilisation envisagée.

Le procédé Acheson est le plus employé. Il consiste à porter un mélange de silice et de coke à plus de 2200°C ; la carboréduction de la silice a lieu suivant la réaction :



La poudre de SiC-α obtenue est relativement grossière (millimétrique), elle comporte des impuretés (principalement Al, Fe et C) et des traces d'oxydes ; impropre au frittage, elle doit être broyée puis traitée chimiquement. Le produit final possède jusqu'à 99,5% de SiC. En utilisant des températures de traitement modérées (1500-1800°C), il est possible de produire une fine poudre de SiC-β [Inomata, 1991]. Traitée à plus de 2100°C, celle-ci se transforme en SiC-α [Yamada & Mohri, 1991].

D'autres procédés ont été développés récemment, comme la *voie sol-gel* (synthèse de carbosiloxanes) ou les *techniques CVD assistées par plasma ou faisceau laser*. Les poudres obtenues possèdent une taille de grains très fine (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) favorable au frittage.

Le *frittage réaction* (Reaction Bonded Silicon Carbide : RBSC), également connu sous le nom de procédé REFEL (développé en Angleterre dans les années soixante [Forrest & al, 1972]) consiste à compacter un mélange de poudre de SiC-α et de graphite en excès puis à infiltrer du silicium fondu au sein du réseau de pores. Durant le traitement thermique, le silicium liquide réagit avec le carbone pour former du SiC-β secondaire. Cette méthode

conduit à une proportion de silicium libre non négligeable (environ 12%) dans la composition du matériau final.

Le carbure de silicium possède un caractère fortement covalent, ce qui rend le *frittage naturel* extrêmement difficile (Reaction Sintered Silicon Carbide RSSC : le mélange de poudres est compacté puis traité sous atmosphère inerte à 2000-2100°C). La réalisation de matériaux frittés requiert impérativement l'emploi d'additifs (carbone, bore...) et, si une densification totale est souhaitée, l'application d'une pression à haute température (*frittage sous charge* : Hot Pressed Silicon Carbide HPSC ou *compression isostatique à chaud* : Hot Isostatically Pressed Silicon Carbide HIPSC) favorise l'établissement des liaisons intergranulaires [Goursat, 2001].

Bien qu'utilisés en faibles quantités, les ajouts de frittage peuvent fortement influencer les caractéristiques du matériau final (microstructure, conductivité thermique...). Par exemple, dans le cas d'un frittage sous charge (50 MPa) en présence de 1,5% d'aluminium, on obtient des grains de SiC équiaxes de 2 µm de diamètre environ. Si l'additif utilisé est le carbure de bore B₄C, les grains sont allongés (20-40 µm) [McColm, 1990].

Monocristaux

Le procédé VLS (Vapeur-Solide-Gaz) a été développé pour la fabrication de trichites de SiC-β. La synthèse est effectuée dans un réacteur à une température de 1400°C en présence d'un mélange gazeux CH₄ / H₂ et de particules de fer, liquides, sur les parois. Le monoxyde de silicium volatil formé à partir de la phase solide et le carbone issu du vapocraquage du méthane viennent se dissoudre dans les gouttelettes de métal fondu jusqu'à saturation et précipitation de SiC. La croissance des monocristaux se poursuit suivant l'axe cristallographique (111). Des filaments de diamètre Ø < 10 µm et de longueur L < quelques mm peuvent être synthétisés par cette technique [Goursat, 2001].

Fibres

Les fibres de carbure de silicium constituent un renfort de choix pour les pièces en composites exposées à des conditions de service extrêmes (charges et températures élevées en atmosphère oxydante). Elles peuvent être produites par dépôt chimique en phase vapeur (Cl₃SiCH₃ / H₂) sur un substrat filamentaire (carbone ou tungstène) ou bien par pyrolyse de précurseurs organosiliciés (fibres de polycarbosilane) ; avec la seconde méthode il est possible d'obtenir des fibres longues de faibles diamètres (8 à 15 µm), tissables, très pures et de haute qualité structurale.

Dépôts

Les revêtements de SiC sont fréquemment employés afin de protéger les substrats (résistance à l'oxydation) ou modifier les propriétés de surface (dureté par exemple). Ils sont généralement élaborés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD Chemical Vapor Deposition), détaillée au paragraphe relatif aux matrices de matériaux composites.

Propriétés mécaniques

Comme la plupart des céramiques, le carbure de silicium est un matériau dur et fragile. Le tableau I-4 résume les caractéristiques mécaniques de matériaux en carbure de silicium élaborés par les diverses méthodes décrites au paragraphe précédent.

	Dureté H (GPa)	Module d'Young E (GPa)	Ténacité K _{Ic} (MPa √m)
RSSC	19,0 – 27,7	383 - 455	1,9 – 5,0
HPSC	19,3	420	2,9 – 5,8
Monocristaux	25,0 – 36,5	460	3,1 – 3,5
SiC-CVD	21,0 – 32,43	450	3,0 – 6,6

Tableau I-4 : Caractéristiques mécaniques de SiC [McColm, 1990]

Les valeurs indiquées ont été déterminées par indentation. Leur dispersion provient :

- des conditions de mesure : charge appliquée, géométrie de la pointe utilisée (Berkovitch, Brinell, Knoop, Vickers),
- des caractéristiques du matériau (orientations cristallographiques des monocristaux par rapport à l'indenteur, microstructure influencée par les ajouts pour la densification des matériaux RSSC et HPSC, présence éventuelle de silicium libre dans les RBSC, température de dépôt pour le SiC-CVD).

Une étude par indentation Knoop sur un monocristal de carbure de silicium (polytype 6H) réalisée à 4,91 N dans la gamme de température 20-1300°C montre que la dureté présente soit une décroissance linéaire de 21,6 à 3,92 GPa, soit une inflexion à 800°C, passant de 19,6 à 5,89 GPa [McColm, 1990].

Propriétés thermiques

Le faible coefficient de dilatation thermique du carbure de silicium, généralement compris entre $4 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Yamada & Mohri, 1991 ; Hirai & Sasaki, 1991], est dû aux liaisons interatomiques fortes.

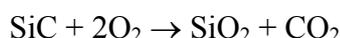
La conductivité thermique du SiC polycristallin varie entre 0,19 et 205 W.m⁻¹.K⁻¹ à 70°C, celle d'un monocristal entre 65 et 460 W.m⁻¹.K⁻¹ à température ambiante [Sakai & al, 1991] voire 500 W.m⁻¹.K⁻¹ [Slack, 1973]. Hirai et Sasaki [Hirai & Sasaki, 1991] indiquent des valeurs se situant entre 67 et 71 W.m⁻¹.K⁻¹ pour le SiC-CVD.

La conductivité élevée associée à un faible coefficient de dilatation font que le SiC résiste bien aux chocs thermiques.

Stabilité chimique

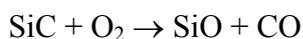
Le carbure de silicium est *très stable thermiquement* et présente une *bonne inertie chimique*, cependant à haute température il peut réagir avec l'atmosphère pour donner des oxydes [Andersson & Blomberg, 1994 ; Goursat, 2001]. Selon la pression d'oxygène et la température, il existe deux régimes d'oxydation :

- *oxydation passive* : sous atmosphère oxydante, à température modérée, le carbure de silicium se recouvre progressivement d'une *couche d'oxyde protecteur* (silice amorphe qui cristallise progressivement en cristobalite à partir de 1100°C dans le cas de SiC de haute pureté, ou produits de réaction plus complexes en présence d'impuretés telles que les agents de frittage, etc...) :



La présence de vapeur d'eau accélère la cinétique de réaction.

- *oxydation active* : sous atmosphère réductrice, aux températures élevées : il se forme du *monoxyde de silicium*, produit volatil qui ne possède aucune action couvrante ni protectrice :



En outre le carbure de silicium *résiste bien à la corrosion*. Il supporte les milieux agressifs contenant HCl, H₂SO₄ ou HF [Yamada & Mohri, 1991]. Certains sels fondus peuvent l'attaquer sous air à haute température, par exemple NaOH (à partir de 450°C), Na₂CO₃ (850°C) ou encore Na₂SO₄ (950°C) [Goursat, 2001].

Applications

Le carbure de silicium est utilisé dans de nombreux secteurs d'activités en raison de ses propriétés spécifiques (dureté, stabilité dimensionnelle, résistance à l'oxydation à hautes températures, tenue aux chocs thermiques). Le tableau I-5 présente quelques applications.

Secteur d'activité	Application
Industrie chimique Industrie céramique Production minière, sidérurgie	Eléments de fours (moufles, revêtements, supports)
Métallurgie des non ferreux	Plaques et gaines de protection d'électrolyseurs pour l'aluminium Eléments de corps de pompes pour métaux fondus
Mécanique	Machines et outils pour l'usinage et la rectification
Automobile	Garnitures d'étanchéité, bagues de frottement de pompes à eau de moteurs
Aéronautique	Pièces en composites pour moteurs d'avions, protections thermiques de navettes spatiales, miroirs pour télescopes

Tableau I-5 : Quelques applications du carbure de silicium

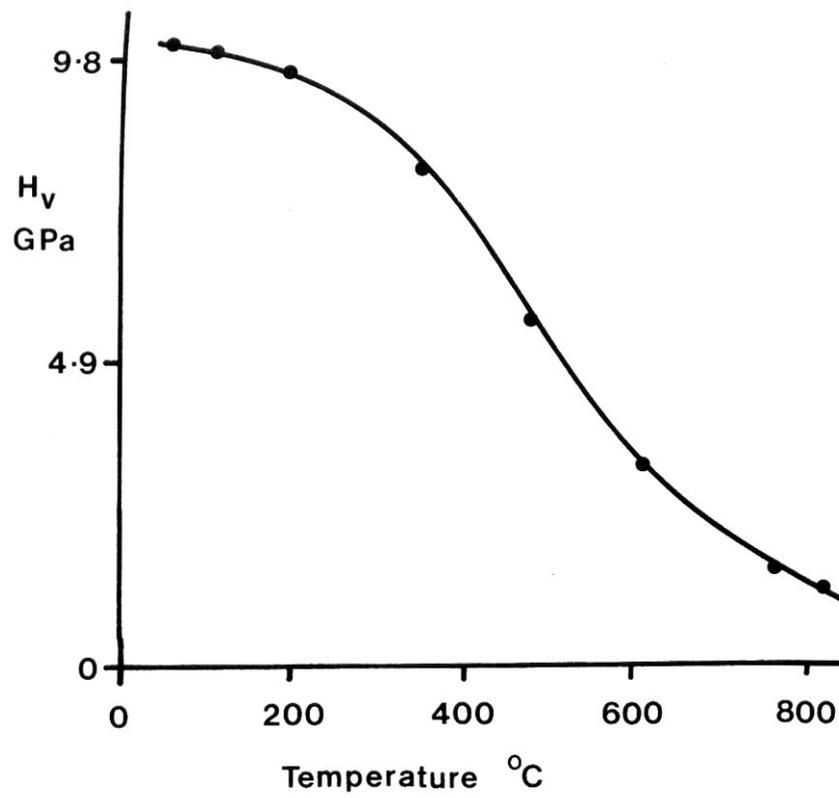


Figure I-11 : Evolution de la dureté Vickers d'un monocristal de silicium avec la température [McColm, 1990]

2.1.3. Le silicium

Les procédés d'élaboration du carbure de silicium faisant intervenir une étape d'infiltration de silicium liquide conduisent à la présence de *silicium libre* dans la matrice. Il est important de bien connaître les propriétés de cette phase car elle peut fortement influencer le comportement tribologique du matériau final.

Structure

Le silicium cristallise dans un réseau de type diamant (hybridation sp^3 des orbitales atomiques). Il appartient au groupe d'espace Fd3m (fiche JCPDS n°27-1402). Le paramètre de maille élémentaire est de 357 pm.

Propriétés physiques

Sa température de fusion est de 1410°C ($\pm 5^\circ\text{C}$ selon les auteurs) et son point d'ébullition se situe au dessus de 2200°C. A température ambiante, sa masse volumique est de 2,33 g.cm⁻³ ; à l'état fondu, elle diminue lorsque la température augmente, selon l'équation :

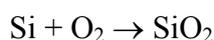
$$\rho (T) = 2,49 - (2,722 \times 10^{-4} \times T) \quad \text{[Pampuch \& al, 1986]}$$

La dureté déterminée par indentation Vickers du silicium est de l'ordre de 10-11 GPa. Une étude par la même technique sur un monocristal de silicium réalisée dans la gamme de température 20-800°C montre que la dureté présente une inflexion vers 380°C [McColm, 1990], comme l'indique la figure I-11. Cette expérience met en évidence la transition fragile-ductile (ou BDT Brittle-Ductile Transition) du silicium monocristallin [Rouxel, 2001]. Hirsch et Roberts [Hirsch & Roberts, 1991] situent cet événement dans l'intervalle de température 500-800°C.

Le coefficient de dilatation du silicium est de $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et sa conductivité thermique de 60 à 80 W.m⁻¹.K⁻¹ [Ichard, 2002].

Stabilité chimique

Au contact de l'air, le silicium réagit avec l'oxygène selon la réaction :



La formation de la silice en surface inhibe une attaque plus profonde (*couche de passivation*).

La réaction ne se produit qu'à partir de 430°C lorsque le silicium est très pur.

A haute température, le silicium réagit avec la plupart des éléments et peut former des composés définis. Avec l'azote, les nitrures Si_3N_4 et Si_2N_3 sont obtenus. Le silicium ne se combine pas avec les alcalins (sauf le lithium), l'aluminium, le zinc, l'étain et le plomb [Favre, 1999].

2.2. Procédés d'élaboration

2.2.1. Structure d'un matériau composite

Un matériau composite est un assemblage de deux ou plusieurs constituants dont les qualités individuelles se complètent et interagissent pour donner un matériau hétérogène aux propriétés globales améliorées [Naslain, 1985]. Un tel matériau comporte un renfort et une matrice, parfois une interphase entre les deux. Chacun de ces constituants possède un rôle précis. Les efforts auxquels le matériau est soumis sont supportés par le renfort, après lui avoir été transmis via la matrice. Cette dernière sert aussi à maintenir la cohésion du renfort et à le protéger (de l'abrasion, de la corrosion...).

Il existe de nombreux types de matériaux composites. Il est possible de les distinguer selon plusieurs critères, par exemple la nature de la matrice (organique, métallique, vitreuse ou céramique). On peut aussi les différencier par la morphologie du renfort (particulaire ou fibreux : trichites, fibres, filaments) ou sa nature (polyamide, verre de silice, verre borosilicaté, bore, carbone, carbure de silicium, alumine...).

Le renfort fibreux

Une fibre peut être *continue* (on parle alors de *filament*) ou *discontinue*. Pour cette seconde catégorie, on distingue les *fibres courtes* (quelques centimètres) et les *fibres longues*. Dans les applications industrielles, les fibres ne sont pas directement utilisées sous forme de *mèches* (ensemble de fibres discontinues), de *fils* ou *câbles de filature* (ensemble de filaments), mais agencées de manière plus ou moins complexe. L'assemblage ainsi formé est appelé *architecture fibreuse* ou *texture*. Les propriétés globales du matériau sont influencées par la fraction volumique et la disposition des fibres.

Les feutres et les mats sont constitués de fibres courtes, réparties de manière plus ou moins aléatoires. Ce type de renfort présente une très grande porosité facilitant la densification et conduit à des composites aux propriétés mécaniques relativement faibles et isotropes.

Les fibres longues sont utilisées sous forme de textures variées. Quelques-unes sont présentées à la figure I-12. Le choix de l'architecture dépend du procédé de densification envisagé, des conditions de sollicitations et de la forme de la pièce finale. Les renforts unidirectionnels sont constitués de mèches ou de fils parallèles associés par un liant organique ou bien cousus pour former des rubans (très utilisés dans les procédés de densification

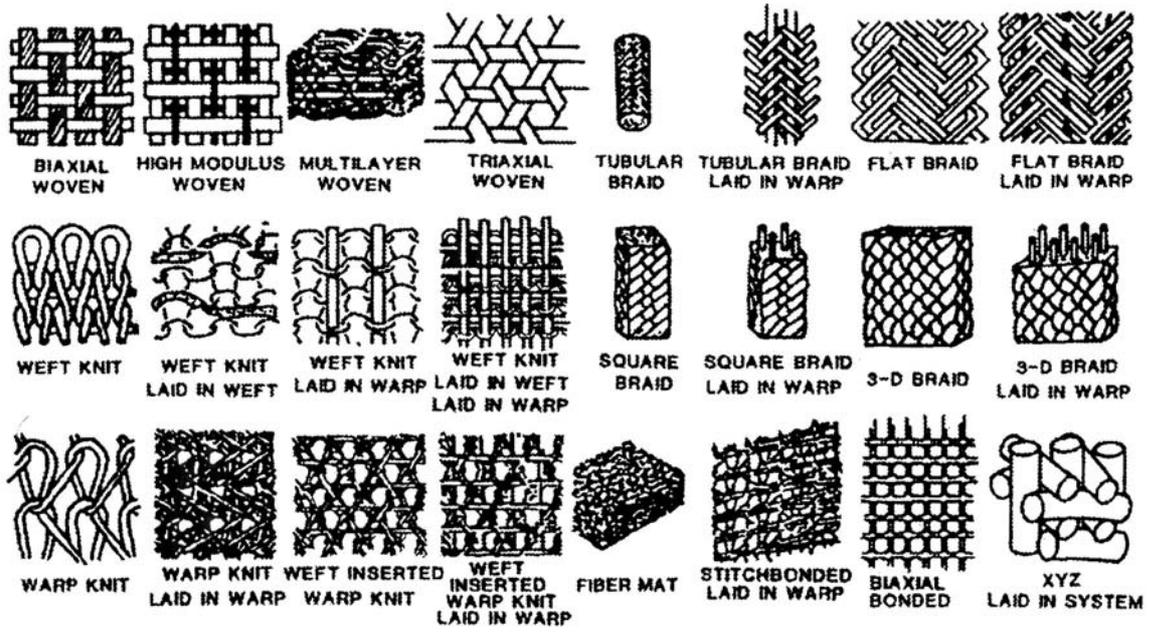


Figure I-12 : Renforts fibreux en carbone [Ko, 1989]

impliquant une opération de bobinage sur mandrin) ou des nappes (adaptées à la compression à chaud entre plateaux) [Naslain, 1985]. Les textures bidimensionnelles (tissus, tricots, nappes...) conduisent à des composites aux propriétés fortement anisotropes et sensibles au délaminage interstrate. Certaines applications exigent des propriétés mécaniques élevées dans plusieurs directions ; dans ce cas on emploie de préférence des architectures tridimensionnelles (cousues, tissées, aiguilletées...) où les fils sont alignés selon trois directions ou plus. Les textures multidirectionnelles (4D, 5D, 7D, 11D...) comportent des fils diagonaux [Rohini Devi & Rama Rao, 1993 ; Taylor, 2000]. Ces textures 3D...nD sont utilisées selon des géométries variables (plaques, pièces de révolution éventuellement creuses...), appelées *préformes*. Après densification, les matériaux obtenus présentent un caractère d'autant plus isotrope que les directions de renforcement sont nombreuses. La possibilité d'adapter la fraction volumique de fibres et de les orienter selon les directions de fortes sollicitations (mécaniques, thermiques) constitue l'un des intérêts majeurs des composites par rapports aux autres matériaux.

L'interphase

L'interphase est en général un dépôt mince (quelques centaines de nanomètres) dont on revêt les fibres préalablement à l'élaboration de la matrice. Selon sa nature, la couche interposée peut avoir plusieurs fonctions :

- assurer le transfert de charge de la matrice vers la fibre qui supporte les efforts mécaniques ; cela suppose une liaison fibre/matrice adaptée. Cependant, elle ne doit pas être trop forte pour autoriser localement une décohésion le long de l'interface, afin d'éviter la rupture des fibres, catastrophique pour le composite,
- dévier les fissures matricielles (« fusible mécanique ») : les interphases multicouches sont particulièrement efficaces [Bertrand, 1998],
- accommoder les coefficients de dilatation thermiques des fibres et de la matrice,
- protéger les fibres d'attaques chimiques qui pourraient dégrader leurs propriétés mécaniques : réactivité des précurseurs utilisés pour l'élaboration de la matrice, oxydation préférentielle à l'interface fibre/matrice de composites C/C [Pailler & al, 2000].

L'interphase joue un rôle prépondérant dans le contrôle des propriétés du composite final. Sa nature et son épaisseur doivent être définies avec le plus grand soin.

La matrice

La densification des matériaux composites consiste à infiltrer une matrice au sein du réseau poreux que constitue le renfort fibreux. Cela peut être réalisé par différentes techniques, à partir de précurseurs gazeux ou liquides, ou bien de poudres. Des voies hybrides sont parfois employées. Les caractéristiques des matrices obtenues, la durée des cycles d'infiltration et les coûts de fabrication varient d'une technique à l'autre. Le choix du procédé et des paramètres

d'élaboration de la matrice sont dictés par la texture du renfort fibreux (taille et géométrie des pores), les exigences techniques et économiques relatives à l'application visée.

2.2.2. Matériaux composites à matrice céramique

Certaines applications thermostructurales font appel aux composites à matrice céramique (CMC). Les composites C/C (renfort en carbone, matrice en carbone) sont associés à cette catégorie. Ils sont notamment utilisés dans les disques de freins d'avions depuis plus de trente ans. La recherche de performances améliorées a conduit au développement de matériaux composites C/C-SiC et C/SiC (renfort en carbone, matrice partiellement ou totalement constituée de carbure de silicium) spécifiques à cette application.

Fibres de carbone

Il existe une très grande variété de fibres de carbone. La majeure partie de celles utilisées dans les applications thermostructurales sont synthétisées à partir de *polyacrylonitrile* PAN (90% de la production) et de *brais* de pétrole ou de houille. Nous considérerons essentiellement ces deux catégories. Les fibres de rayonne, élaborées à partir de cellulose, étaient très utilisées dans les années soixante. Malgré leurs propriétés remarquables, elles ont été progressivement délaissées en raison de leur coût de fabrication peu compétitif, comparé à celui des fibres ex-PAN et ex-brai.

Synthèse

Préalablement filé, le précurseur organique subit une succession d'opérations :

- une stabilisation sous atmosphère oxydante : cette étape de conversion de la fibre en un matériau infusible est indispensable à sa bonne tenue au cours de la carbonisation,
- une carbonisation, sous atmosphère inerte : cela consiste à pyrolyser les fibres stabilisées pour obtenir un taux de carbone supérieur à 92%,
- une graphitisation éventuelle : ce traitement, opéré sous atmosphère inerte à très haute température, permet d'accroître le caractère graphitique des fibres. Il est effectué lorsque des propriétés élevées (module, conductivités électrique et thermique, coefficient de dilatation faible) sont recherchées.

L'association d'une tension mécanique de la fibre à certaines des étapes précédentes favorise l'alignement des plans de graphène selon l'axe longitudinal et conduit à une augmentation du module d'Young.

Structure et propriétés

Les fibres étant constituées de carbone turbostratique, leurs propriétés dépendent étroitement de leur microstructure, donc de la nature du précurseur et de leur histoire thermique.

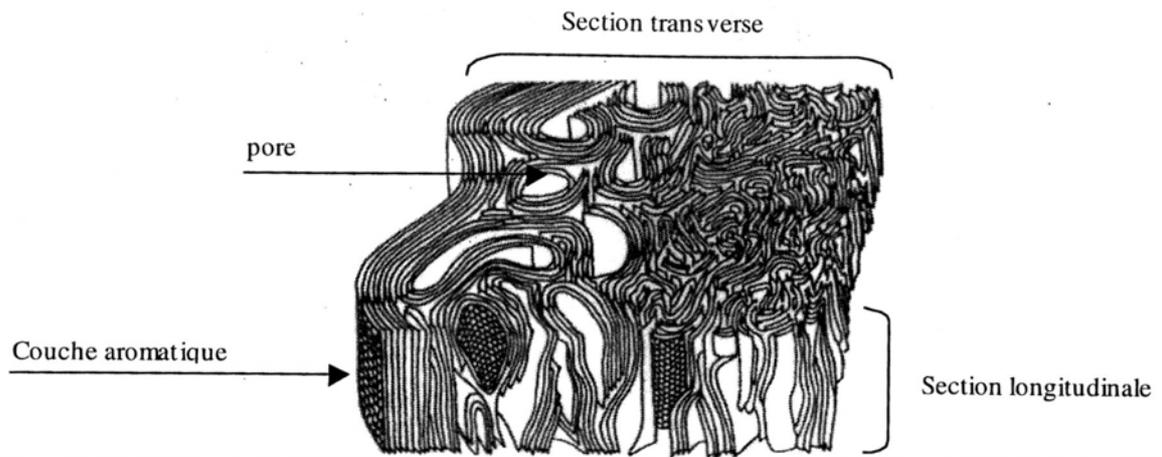


Figure I-13 : Schéma d'une fibre ex-PAN vue en coupe [Guigon & al, 1984]

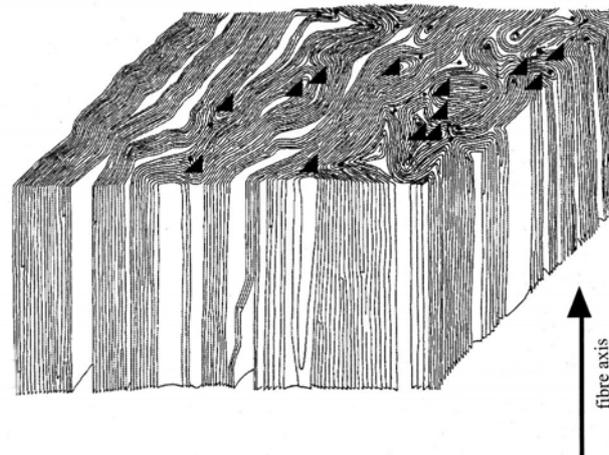


Figure I-14 : Schéma d'une fibre ex-brai mésophasique vue en coupe [Bourrat & al, 1990]

Fibre	Fabricant	Module en traction (GPa)	Résistance en traction (GPa)	Densité (g.cm⁻³)
PAN				
T300	Amoco	231	3,24	1,79
T2	PRChina	172	2,24	-
AS4	Hercules	231	3,64	1,80
T40	Amoco	290	3,45	1,78
HMS	Hercules	345	2,21	1,83
GY70	BASF/Celion	724	1,86	1,96
Brai				
P25	Amoco	159	1,38	1,90
P55	Amoco	379	1,72	2,00
P75	Amoco	724	2,24	2,15
P100	Amoco	724	2,24	2,15
E35	DuPont	241	2,83	2,10
E75	DuPont	517	3,10	2,16
E105	DuPont	724	3,31	2,17
Rayonne				
WCA	Amoco	69	-	-
T75	Union Carbide	538	2,62	1,80

Tableau I-6 : Propriétés mécaniques de fibres de carbone commerciales [Murdie, 1997]

La figure I-13 présente une vue schématique en coupe d'une fibre de carbone obtenue à partir du PAN. La structure distordue des plans de carbone donne des fibres à haute résistance en traction (HR) et à module intermédiaire. Il est possible d'obtenir des fibres de PAN à haut module (HM) par un traitement de graphitisation.

Le schéma de la figure I-14 est celui d'une fibre élaborée à partir d'un brai dit « mésophasique ». Ce type de brai est capable de former, par un procédé spécifique, une phase très organisée (mésophase), assimilable à un cristal liquide nématique discotique et à rendement en carbone élevé. Les fibres produites à partir de ce précurseur possèdent une structure dense très ordonnée (cristallites de dimensions importantes, anisotropie prononcée) ; leur module est élevé, leur résistance intermédiaire. Les brais mésophasiques se prêtent beaucoup plus facilement à la synthèse des fibres à Ultra Haut Module (UHM Ultra High Modulus) que le PAN.

Le tableau I-6 donne les propriétés mécaniques de quelques fibres commerciales [Murdie, 1997].

Matrices en carbone

Les matrices carbonées sont synthétisées à partir de précurseurs organiques liquides (résines thermodurcissables, brais) ou gazeux (hydrocarbures). Les propriétés du matériau C/C final sont étroitement liées à la méthode et aux conditions d'élaboration utilisées.

Imprégnation / carbonisation de précurseurs liquides

Une technique de densification des composites C/C consiste à imprégner le renfort fibreux par un liquide qui est converti en carbone solide par un processus thermique approprié. Les méthodes conventionnelles reposent sur des cycles imprégnation/carbonisation multiples afin d'atteindre une densité optimale pour la pièce finale. La réouverture de la porosité du matériau par écroûtage entre chaque cycle permet d'améliorer l'efficacité des procédés.

Le choix du précurseur dépend de plusieurs critères : caractéristiques du réseau poreux de la préforme à infiltrer, viscosité du précurseur, rendement en carbone, microstructure de la matrice et propriétés recherchées. Les précurseurs carbonés sont classés en deux catégories : les résines (phénoliques, furfuryliques, furaniques...) et les brais (de houille, de pétrole).

Les résines requièrent un traitement préalable de réticulation. Elles sont ensuite pyrolysées jusqu'à 1000°C environ. Ce type de procédé est à l'image de ceux employés avec les matériaux polymères (PIP : *Polymer Impregnation Pyrolysis*). Le rendement massique en carbone des résines commercialisées est de 50-70%. Quatre à six cycles, en moyenne, sont nécessaires à l'obtention d'une densité satisfaisante, comprise entre 1,5 et 1,8 [McAllistair, 1983]. Les matrices carbonées issues de tels précurseurs possèdent généralement des

crystallites de taille nanométrique et une texture isotrope. Hishiyama et al [**Hishiyama & al, 1974**] ont cependant remarqué l'existence de zones graphitiques orientées dans des zones très confinées, entre deux fibres.

Les brais présentent plusieurs intérêts pour la fabrication des composites C/C : ils constituent un précurseur économique et leur rendement massique en carbone est élevé. Les propriétés du matériau final sont modulables, par l'utilisation de cycles de température spécifiques et / ou l'application d'une pression.

Après imprégnation, la carbonisation est effectuée à des températures comprises entre 800 et 1000°C, à pression atmosphérique sous léger flux d'azote, ou bien sous pression - environ 200 MPa (procédé HPIC : *High Pressure Impregnation Carbonisation*). Cette technique permet de forcer le brai à infiltrer les pores et les fissures apparues au cours de traitements thermiques antérieurs (carbonisation/graphitisation). Le rendement massique en coke est de 50-60% lorsque la carbonisation est effectuée à pression atmosphérique, il atteint 70-80% si le traitement a lieu sous pression. La densité du matériau C/C est de 1,6 après huit cycles dans le premier cas, et de 1,9 après six cycles dans le second [**McAllistair, 1983**]. Un autre moyen pour obtenir des composites denses avec un nombre de séquences imprégnation/carbonisation réduit consiste à utiliser des brais mésophasiques, dont le rendement en carbone est extrêmement élevé (92%) [**White & Sheaffer, 1989**].

Les matrices élaborées à partir de brais sont constituées de carbone turbostratique fortement anisotrope. Les plans de graphène sont orientés parallèlement à la surface des fibres ; cette orientation préférentielle existe dans un rayon de quelques micromètres. Le caractère graphitisable de ce type de matrice constitue l'un des principaux atouts de l'emploi des brais pour la fabrication de composites C/C.

Infiltration Chimique en Phase Vapeur

D'une manière générale, la technique de CVD (Chemical Vapour Deposition) consiste à synthétiser, à partir d'une phase gazeuse, un dépôt sur un substrat à protéger ou bien dont on souhaite modifier les propriétés de surface. La CVI (Chemical Vapour Infiltration) concerne les dépôts en milieux poreux. La densification de préformes fibreuses fait donc appel au procédé CVI.

Le principe est le suivant : les précurseurs gazeux sont introduits dans un réacteur où ils se décomposent sous l'effet de la température (800-1000°C), par réactions chimiques en phase homogène. Les espèces réactives forment le dépôt sur le substrat chaud par réactions chimiques en phase hétérogène.

Les différentes étapes du processus sont les suivantes :

- 1) transport des espèces réactives dans la phase gazeuse,
- 2) diffusion des espèces réactives à travers une couche limite,
- 3) diffusion des espèces réactives au sein des pores,
- 4) adsorption des espèces réactives (dépôt) / désorption d'espèces formées (produits de réaction),
- 5) diffusion des espèces formées au sein des pores,
- 6) diffusion des espèces formées à travers la couche limite,
- 7) transport des espèces formées dans la phase gazeuse.

En CVD, les étapes 3 et 5 n'existent pas [**Goursat, 2001**].

La formation d'un dépôt peut être limitée, soit par le transport de matière (régime de diffusion), soit par la cinétique des réactions chimiques hétérogènes gaz/solide (régime réactionnel).

La cinétique des réactions est influencée par de nombreux paramètres : profil de température dans le réacteur, composition de la phase gazeuse, pressions partielles et débits, ainsi que la nature du substrat, la forme et la taille des pores. La connaissance des cinétiques chimiques à l'aide d'études expérimentales ou de modélisation permet de maîtriser les conditions d'élaboration optimales pour chaque type de dépôt.

Il est d'usage de faire la distinction entre deux types d'installation :

- les réacteurs à parois chaudes (four résistif par exemple) : la zone isotherme est étendue, la phase gazeuse homogène. Les réactions entre les espèces peuvent se produire dans tout le volume disponible,
- les réacteurs à parois froides : seul le substrat est chauffé (il doit être suffisamment conducteur), directement, par induction. Les réactions entre les espèces gazeuses se produisent dans une zone limitée, localisée au voisinage du substrat. Ce dispositif permet d'éviter des phénomènes indésirables tels que la nucléation en phase gazeuse et la formation de dépôt sur les parois du réacteur. En revanche, le gradient thermique induit des gradients de concentration difficiles à maîtriser.

Il existe plusieurs catégories de procédés et de réacteurs CVI (figure I-15). Ils se différencient notamment par les conditions expérimentales adoptées, par exemple le choix de températures ou de flux gazeux uniformes ou à gradients [**Langlais, 2000**].

□ *CVI Isotherme - Isobare*

La technique de l'I-CVI (*Isothermal – Isobaric CVI*) consiste à infiltrer une ou plusieurs préformes dans un réacteur à parois chaudes, où la température et la pression de la phase gazeuse sont maintenues à des valeurs constantes durant la totalité du cycle.

Certaines précautions doivent être prises afin de réaliser un dépôt homogène en épaisseur et en microstructure, dans tout le volume de la pièce. Il est impératif d'opérer sous pression réduite (quelques kPa) et à basse température (environ 1000°C) afin de permettre la diffusion des espèces dans les porosités avant leur réaction. La qualité du dépôt est obtenue au détriment de sa vitesse de formation. Malgré l'emploi de températures modérées, le dépôt tend à se former prioritairement en surface, obturant ainsi la porosité. Le réseau poreux peut être rendu accessible en opérant des décroûtages intermittents. Pour toutes ces raisons, l'I-CVI est un procédé de densification long. La réalisation d'éléments en C/C pour diverses applications aéronautiques ou spatiales requiert plusieurs centaines d'heures d'infiltration. D'autres procédés CVI ont été développés afin de pallier les inconvénients de l'I-CVI.

□ *CVI à gradient thermique*

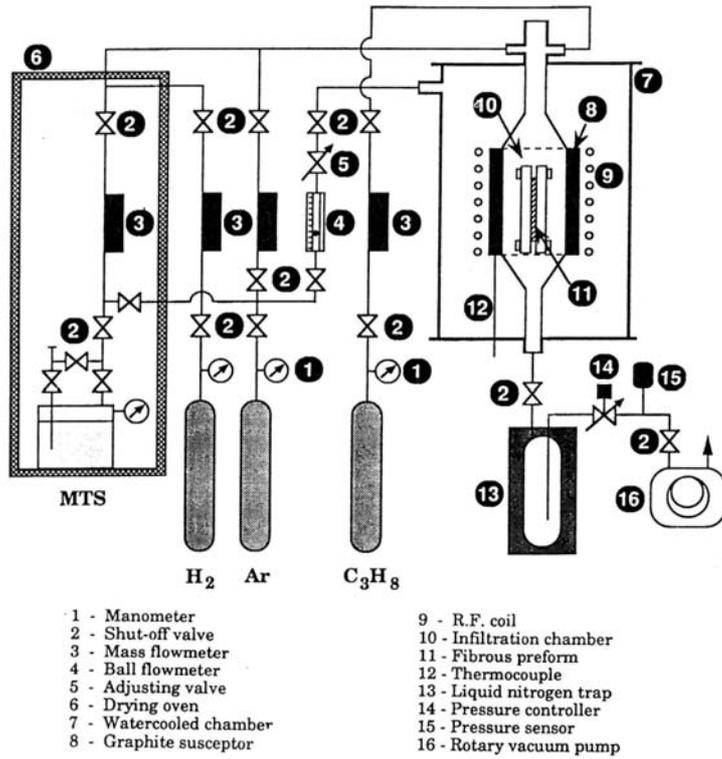
Dans le cas de la TG-CVI (Thermal Gradient CVI), la préforme est fixée sur un support chauffé (un suscepteur en graphite par exemple). Un gradient thermique est ainsi créé entre l'intérieur et l'extérieur de la pièce à densifier. Le dépôt est favorisé à cœur puis le front de densification progresse vers la partie externe. Cette méthode permet d'augmenter la vitesse de densification, notamment en supprimant les étapes d'écroûtage, et produit un dépôt dont le profil de densité est relativement uniforme. Elle est cependant limitée à la densification de pièce unique, peu épaisse et de forme simple (tube, disque).

□ *Densification par caléfaction*

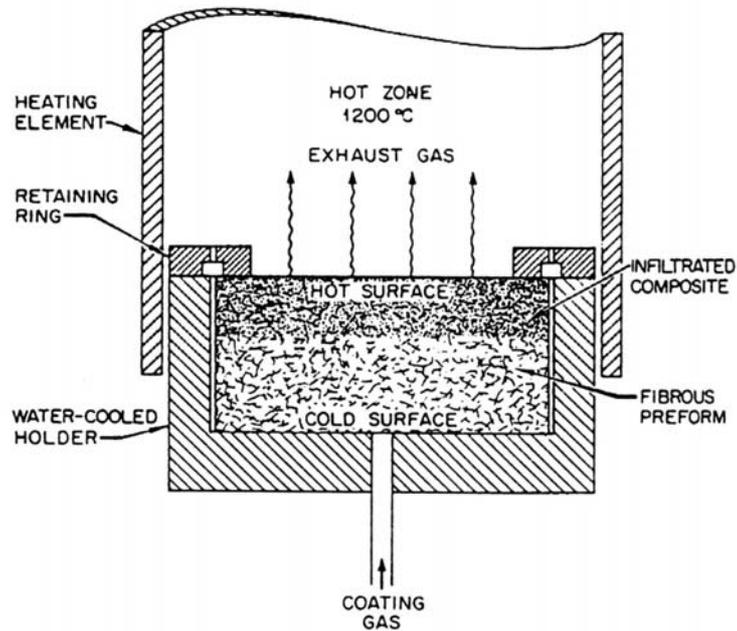
Un procédé de densification a récemment été mis au point dans plusieurs laboratoires. Il repose sur le phénomène de caléfaction. La préforme fibreuse directement chauffée (900-1200°C) est immergée dans un hydrocarbure (le cyclohexane, par exemple). Au contact du substrat chaud, le liquide immiscé dans le milieu poreux est évaporé puis craqué, formant le dépôt à la surface des fibres. Le transport du précurseur est favorisé par les phénomènes de convection au sein de l'hydrocarbure, qui entre brutalement en ébullition à proximité de la zone chaude, ainsi le dépôt croît avec une vitesse de 1 à 2 mm h⁻¹, c'est-à-dire multipliée par cent par rapport à l'I-CVI. Ce procédé s'applique à des matrices de natures variées (les matrices SiC sont obtenues à partir du méthyltrichlorosilane). L'emploi de liquides inflammables en quantités importantes impose néanmoins des précautions en matière de sécurité.

□ *CVI à flux gazeux forcé*

Le protocole utilisé en F-CVI (Forced CVI) est similaire à celui de l'I-CVI à l'exception d'une différence de pression exercée dans le réacteur, afin de forcer le passage du flux gazeux à travers le réseau poreux de l'architecture fibreuse. L'utilisation d'une pression différentielle multiplie la vitesse de densification par dix par rapport à l'I-CVI. Les avantages et les inconvénients sont identiques à ceux de la TG-CVI (dépôt plus rapide et uniforme ; inadapté à

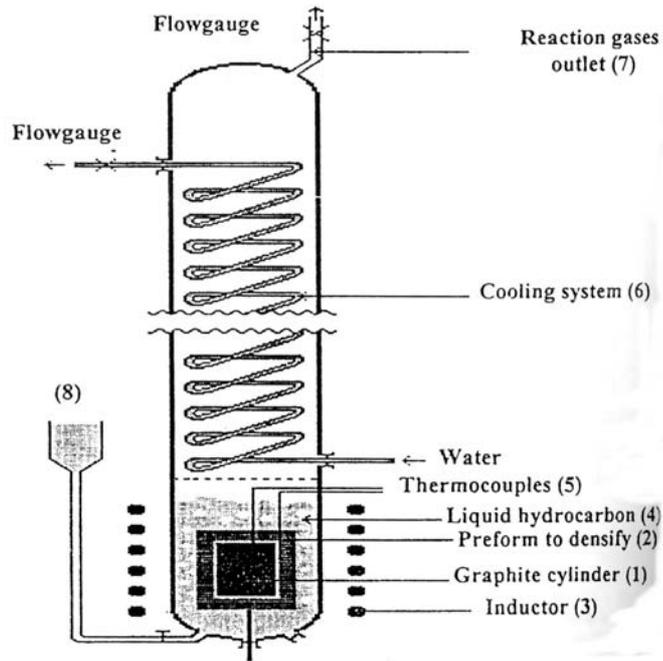


(a) CVI isotherme – isobare [Langlais, 2000]

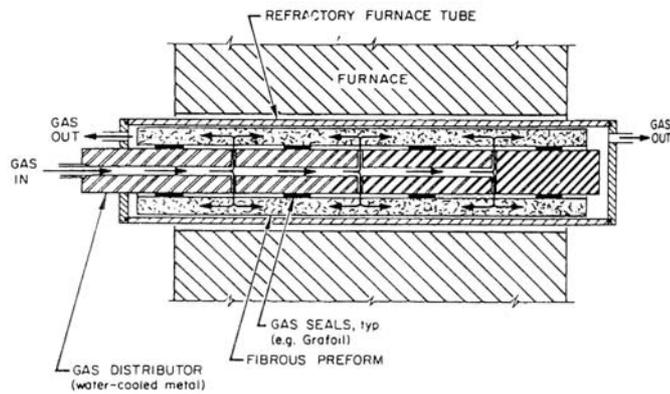


(b) CVI à gradient thermique [Stinton & al, 1986]

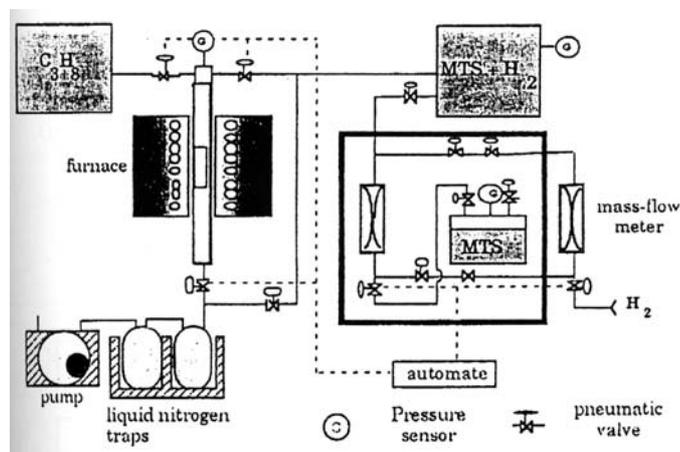
Figure I-15 : Schémas des différentes installations pour la densification de renfort fibreux



(c) procédé de densification par caléfaction [Bruneton & al, 1997]



(d) CVI à flux gazeux forcé [Caputo & Lackey, 1984]



(e) CVI pulsée [Heurtevent, 1996]

Figure I-15 : Schémas des différentes installations pour la densification de renfort fibreux

la production en série et aux géométries complexes). Les deux techniques peuvent être couplées.

□ *CVI pulsée*

La technique de P-CVI (*Pulsed Chemical Vapor Infiltration*), est connue depuis les années soixante dix. Elle consiste à envoyer périodiquement des pulses de gaz dans le réacteur contenant la pièce à densifier, puis à faire le vide. Chaque pulse comporte trois étapes : 1) remplissage du réacteur 2) dépôt 3) mise sous vide. Les durées de la première et de la dernière phase sont de l'ordre d'une demie seconde, le temps de dépôt typiquement d'une à plusieurs secondes. Cette séquence est répétée jusqu'à obtention de la densité souhaitée. L'infiltration est réalisée dans des conditions isothermes. Les précurseurs liquides à température ambiante doivent être préalablement évaporés (cas du toluène, un des précurseurs du pyrocarbone), les précurseurs très réactifs éventuellement dilués (le méthyltrichlorosilane MTS, précurseur du carbure de silicium, doit être mélangé à l'hydrogène). La régulation de la phase gazeuse du réacteur est gérée par un automate (ouverture et fermeture de vannes pneumatiques, changement de réservoir d'alimentation). Ce système permet de fixer différents paramètres : durée d'admission des gaz, temps de séjour dans le réacteur, durée du vide, changement de précurseur. Comme la CVI classique, cette technique permet de bien contrôler la microstructure des dépôts en travaillant avec des températures et des pressions adaptées. En outre elle favorise l'infiltration au cœur de la pièce grâce au gradient de pression créé entre le milieu poreux et l'extérieur. Le vide effectué régulièrement permet d'éliminer les produits capables d'inhiber les réactions. Son intérêt majeur réside dans sa souplesse pour l'obtention de matrices séquencées : en fixant le nombre et la durée des pulses propres à chaque précurseur, il est aisé de contrôler l'épaisseur (qui peut être très faible : quelques dizaines de nanomètres) et le nombre de couches. Elle n'est pas adaptable à la densification de pièces de grand volume pour plusieurs raisons : rendements de densification faibles, complexité des installations, maintenance fréquente, problèmes liés à l'utilisation de gaz à risques.

Dans le cas des composites C/C, la matrice en pyrocarbone est élaborée à partir d'un ou plusieurs hydrocarbures gazeux : méthane, éthane, éthylène, acétylène, propylène, benzène, toluène, gaz naturel. Sur le plan industriel, le pyrocarbone de type laminaire rugueux présente le plus grand intérêt ; il se distingue particulièrement par son aptitude à la graphitisation et des propriétés physiques supérieures. Ces caractéristiques sont recherchées dans diverses applications des composites C/C, dont les disques de freins.

Densifications hybrides

Il est tout à fait possible de combiner les différentes méthodes précédemment décrites. Par exemple, l'infiltration chimique en phase gazeuse peut être effectuée sur des tissus pré-imprégnés, au lieu de préformes sèches. Des plis en fibre de carbone imprégnés par une résine appropriée sont d'abord empilés dans un moule puis pressés sous charge à des températures

modérées. Ce traitement de mise en forme et de réticulation conduit à un matériau partiellement densifié appelé CFRP (Carbon Fibre Reinforced Plastic) qui est ensuite carbonisé. La densification partielle apportée par la résine pyrolysée permet de réduire la durée d'infiltration par CVI et le coût de production de la pièce finale [Marsch & al, 1997].

Graphitisation des composites carbone/carbone

Les composites à matrice carbone sont parfois traités à haute température (2200-2800°C), pour plusieurs raisons :

- assurer la stabilité dimensionnelle, des matériaux exposés à de hautes énergies en service. Cela permet d'éviter le phénomène de décohésion fibre/matrice (dû à la différence entre les coefficients de dilatation), dont les conséquences peuvent s'avérer catastrophique,
- améliorer l'organisation des carbones turbostratiques graphitisables (fibres, matrices issues de brais, pyrocarbones laminaires lisse et rugueux), donc leurs propriétés (conductivités électrique et thermique, module d'Young).

Protection anti-oxydation des composites carbone / carbone

Le graphite, les carbones et les composites C/C sont particulièrement sensibles à l'oxydation dès 450°C. Une perte de masse de quelques pour cent due à la gazéification en milieu oxydant suffit à provoquer l'effondrement des propriétés mécaniques.

La présence d'impuretés (sodium, fer, calcium, plomb, cuivre, vanadium, chrome, manganèse, nickel, cobalt...) dans le matériau doit être évitée, dans la mesure où celles-ci catalysent la réaction d'oxydation [Marsch & al, 1997].

Il existe plusieurs moyens pour limiter l'oxydation des composites C/C :

- par élimination des impuretés catalytiques,
- par ajout d'inhibiteurs d'oxydation dans la matrice (phosphates, borates),
- par une interphase ralentissant la diffusion de l'oxygène à l'interface fibre/matrice,
- par substitution partielle ou totale de la matrice,
- par un revêtement qui isole le carbone de l'atmosphère environnante.

Pour ces trois dernières solutions, les protections anti-oxydation sont généralement à base de bore et de silicium (carbures, nitrures).

Matrices hybrides C-SiC et matrices SiC

La nécessité de disposer de matériaux composites pouvant fonctionner à haute température en atmosphère oxydante a conduit à promouvoir l'utilisation du carbure de silicium comme constituant de renforts fibreux et/ou de matrices (SiC/SiC, C/SiC et C/C-SiC). Ce composé est

compatible avec le carbone au point de vue physico-chimique et possède un coefficient de dilatation thermique relativement proche.

Outre son excellente thermostabilité en milieu oxydant, le carbure de silicium possède une propriété intéressante pour l'application freinage : sa dureté élevée. L'ajout de carbure de silicium dans la matrice de matériaux composites C/C permet d'accroître la résistance au mouvement [Fillion, 2000].

Très utilisé pour la mise en œuvre des céramiques monolithiques, le frittage du SiC ne peut être appliqué à l'élaboration de matrices de composites à fibres céramiques car la température requise (2000°C) se situe au-delà du domaine de stabilité thermique de ces dernières. C'est ainsi que les techniques d'imprégnation par des précurseurs liquides céramisables in situ se sont développées, parallèlement à l'utilisation de la CVI pour produire les composites à matrice SiC.

Imprégnation / pyrolyse d'un précurseur polymère

Ce procédé est désigné par les sigles PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) ou LPI (Liquid Polymer Infiltration) [Mühlratzer, 1999]. La texture fibreuse est imprégnée par un précurseur organosilicié, converti en céramique par un traitement de pyrolyse (1000°C environ).

Pour les matrices de carbure de silicium, la préforme est immergée dans le polycarbosilane ; thermoplastique, il doit subir un traitement de réticulation en autoclave avant la pyrolyse. Le retrait associé à la conversion conduit à la formation de pores et de fissures au sein du matériau consolidé. La séquence imprégnation / réticulation / pyrolyse doit être répétée jusqu'à une porosité résiduelle acceptable (< 15%). Afin de limiter le nombre de cycles, l'étape d'imprégnation peut être précédée par l'introduction de poudre de SiC à l'aide d'un dispositif d'aspiration sous pression.

La matrice obtenue est amorphe ; constituée de particules de SiC submicroniques, elle contient aussi du carbone et de la silice. Les matériaux composites correspondants possèdent de bonnes propriétés mécaniques mais leur stabilité thermique est limitée à 1300°C (recristallisation de la matrice SiC amorphe).

De nombreuses études portent sur l'optimisation de la formulation du précurseur : les fonctions vinyloxy permettent d'obtenir un comportement thermodurcissable, l'ajout d'éléments tels que le bore est envisagé pour améliorer la résistance à l'oxydation.

Imprégnation par du silicium liquide

Le procédé d'imprégnation par le silicium liquide (Liquid Silicon Infiltration, de la famille des méthodes de type MI : Melt Infiltration) a été mis au point en 1988 par le German Aerospace Center (DLR, Stuttgart). Il est protégé par plusieurs brevets. L'objectif initial était de développer une méthode de fabrication en série de structures complexes à la fois rapide et économique. Initialement destinés aux boucliers thermiques d'engins spatiaux, les matériaux C/C-SiC préparés par LSI ont montré d'excellentes propriétés tribologiques et cette nouvelle technologie a été appliquée à la production de freins de véhicules terrestres.

Le procédé LSI du DLR comporte trois étapes (figure I-16) [**Kochendörfer, 1991 et 1999**] :

1. imprégnation d'un renfort en fibres de carbone (préforme sèche ou tissu pré-imprégné) par une résine commerciale chargée. Cette étape peut être réalisée par RTM (Resin Transfer Moulding), par enroulement filamentaire (*filament winding*) ou bien en autoclave [**Gadow & Speicher, 2001**],
2. pyrolyse à 900°C en atmosphère inerte : la résine est convertie en carbone vitreux. Le retrait volumique dû au changement de densité induit une fissuration (homogène) de la matrice. A ce stade le taux de porosité ouverte du matériau C/C pré-densifié est de 20% environ,
3. infiltration du C/C poreux par du silicium à l'état fondu, sous vide, à 1600°C. Faiblement visqueux, le silicium progresse au sein des canaux de fissuration par capillarité, puis il réagit avec une partie de la matrice en carbone amorphe pour former du carbure de silicium selon un mécanisme diffusion / réaction. La nouvelle matrice est alors constituée de carbone n'ayant pas réagi autour des fibres, ainsi que de gros cristaux de SiC et du silicium libre dans les zones interfils.

A l'issue d'un cycle unique, le matériau C/C-SiC obtenu est particulièrement dense : la porosité résiduelle est de l'ordre de 3%. Cela constitue le point fort de ce procédé novateur. Sa mise au point est cependant très délicate, car certains aspects requièrent une attention particulière :

- la réactivité du silicium fondu vis-à-vis des fibres peut entraîner la dégradation des propriétés mécaniques du matériau [**Müller & al, 2001**]. Il est possible de protéger les fibres de l'attaque par le silicium à l'aide d'une interphase,
- le choix du précurseur pour la pré-densification doit satisfaire plusieurs critères : une viscosité suffisamment faible pour une bonne imprégnation du renfort, un haut rendement en carbone, et de bonnes propriétés mécaniques après pyrolyse,
- en fin de densification, il subsiste une quantité non négligeable (6 à 10% en volume) de silicium libre au sein de la matrice, inconvénient majeur dans le cadre d'applications à très haute température. La fraction de silicium libre dans la matrice peut être réduite grâce à l'utilisation d'alliages de silicium : le silicium en excès peut réagir avec les éléments d'alliage pour former des siliciures [**Chiang & al, 1996**].

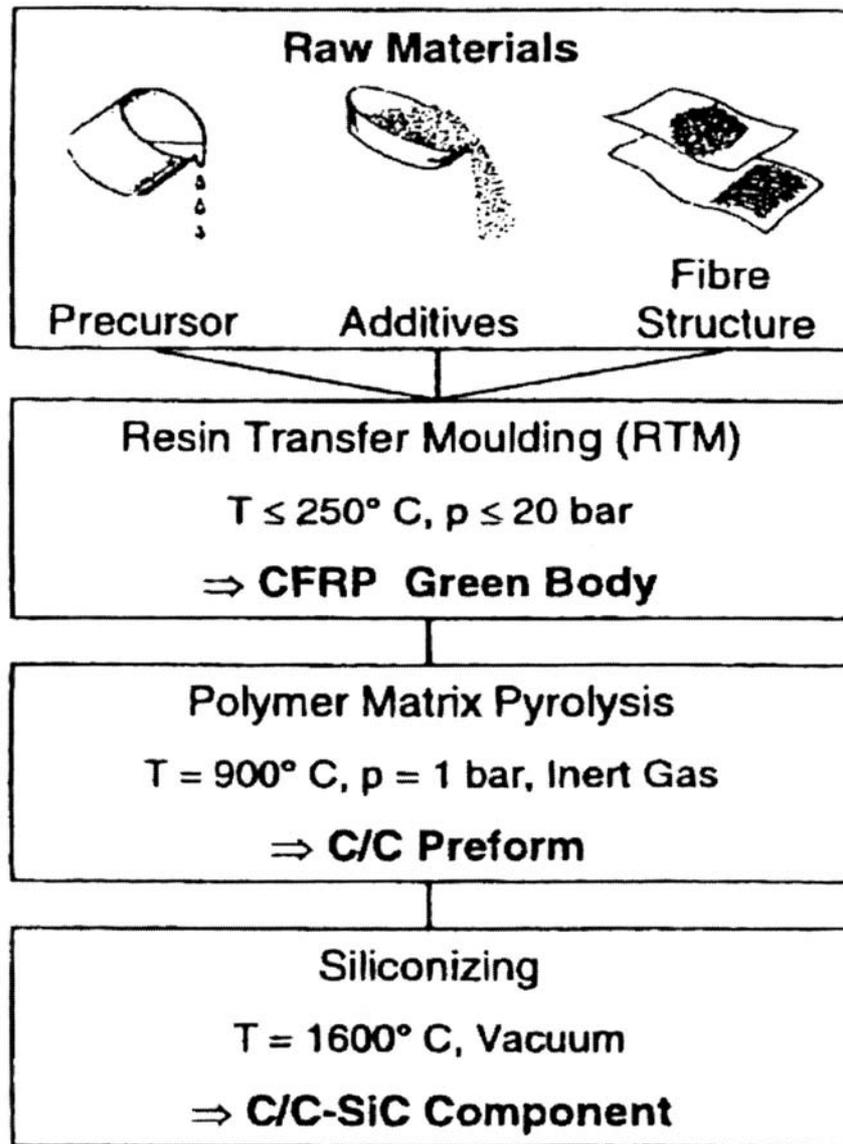
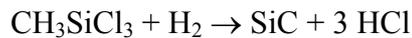


Figure I-16 : Procédé d'imprégnation par le silicium liquide mis au point par le DLR [Kochendörfer, 1991]

Infiltration Chimique en Phase Vapeur

Cette technique a été largement décrite dans le cadre de la réalisation de matrices en carbone (pyrocarbone). Elle s'applique également à l'infiltration de nombreuses matrices céramiques (carbures, nitrures) au sein de préformes fibreuses. Les températures d'élaboration sont basses (900-1200°C) par rapport aux autres procédés, ce qui diminue les risques de dégradation du renfort. Une interphase doit être déposée préalablement à la matrice afin d'assurer une ténacité correcte pour le matériau final.

Pour les matrices SiC, le mélange méthyltrichlorosilane / hydrogène (gaz vecteur et réducteur du MTS) est le plus utilisé :



La composition de la matrice dépend essentiellement du rapport molaire $\alpha = [\text{H}_2 / \text{MTS}]$ [Naslain, 1985] : faible ($\alpha < 1$), il conduit à un mélange SiC+C ; élevé ($\alpha > 10$), il donne SiC+Si. Les valeurs de α comprises entre 1 et 10 permettent d'obtenir une matrice SiC homogène, de haute pureté (variété cubique, traces de polytypes hexagonaux). Les cristaux sont caractérisés par une croissance colonnaire orientée de manière radiale par rapport à la surface des fibres [Mühlratzer, 1999]. Ce sont les conditions sélectionnées pour les matériaux thermostrostructuraux.

Ce procédé ne permet pas une densification optimale (une porosité de 15% environ subsiste en fin de fabrication) cependant les matériaux obtenus par la voie gazeuse possèdent les meilleures propriétés thermomécaniques.

La richesse des précurseurs gazeux et des techniques CVI à disposition offre une grande souplesse vis-à-vis de l'élaboration des matrices hybrides C-SiC. On distingue plusieurs catégories, selon la dispersion du SiC au sein du pyrocarbone :

- les *matrices binaires* sont obtenues en deux étapes CVI : une préforme est plus ou moins consolidée avec du pyrocarbone, puis avec du carbure de silicium jusqu'à densification complète. Liu et al [Liu & al, 1995] montrent le double intérêt de ce type de matériau : une résistance et une ténacité élevée grâce à la présence de l'interphase de pyrocarbone, une tenue à l'oxydation améliorée par protection interne (alors que dans le cas d'un dépôt de SiC à la surface d'un C/C, la différence de coefficient de dilatation entre le revêtement et le composite entraîne la formation de fissures favorisant la diffusion de l'oxygène en profondeur),
- les *matrices séquencées* : elles sont constituées d'une succession de dépôts de PyC et de SiC, d'épaisseurs variables. Les travaux de Heurtevent puis de Bertrand [Heurtevent, 1996 ; Bertrand, 1998] ont compté parmi les premiers à montrer le rôle de fusible mécanique de ce type de matrice : la propagation des fissures est entravée par l'alternance des couches, protégeant ainsi l'interface fibre/matrice indispensable à l'intégrité mécanique du matériau,

- les nanomatrices : il s'agit de cristaux de SiC nanométriques dispersés au sein du pyrocarbone. En CVD, cela peut être réalisé à partir de réactions couplées entre SiCl_4 et un alcane, par exemple le méthane [Goursat, 2001]. Les conditions expérimentales sont beaucoup plus délicates à maîtriser dans le cas de l'infiltration de préformes fibreuses. Liu & al [Liu & al, 1993] ont réussi à élaborer des co-dépôts PyC-SiC in-situ par réaction couplée à partir d'un mélange gazeux $\text{C}_2\text{H}_2 / \text{CH}_3\text{SiCl}_3$; la matrice est caractérisée par des couches concentriques plus ou moins riches en SiC. Elle présente une tenue à l'oxydation améliorée.

Densifications hybrides

Les méthodes d'élaboration précédemment décrites sont fréquemment combinées, afin de tirer parti de chacune d'elles. Par exemple la matrice SiC peut être réalisée par PIP-CVI (dans cet ordre) : la densification partielle par voie liquide permet la réduction des coûts de production, et l'étape finale d'infiltration en phase vapeur fournit un revêtement de haute pureté très résistant à l'oxydation.

Caractéristiques physiques, thermiques et mécaniques des matériaux

Les valeurs présentées aux tableaux I-7 à I-10 ne sont données qu'à titre indicatif car il existe une large gamme de matériaux ; les données indiquées par la littérature sont relativement dispersées. Le but est simplement d'illustrer l'étroite relation entre la structure du composite et ses propriétés, largement évoquée dans les paragraphes dédiés à l'élaboration du renfort fibreux et des différentes matrices. Ainsi, des choix judicieux de la texture fibreuse et de la voie de synthèse de la matrice permettent de moduler les caractéristiques physiques, thermiques et/ou mécaniques et de les adapter aux fonctionnalités recherchées.

Exigences pour les applications industrielles

Les caractéristiques microstructurales des constituants et l'homogénéité de la densification sont deux facteurs décisifs vis-à-vis des performances des matériaux composites : il est essentiel de les contrôler.

La plupart des méthodes de fabrication requièrent plusieurs cycles afin d'atteindre une densité convenable. La porosité résiduelle doit être impérativement minimisée. Trop élevée, elle conduit à des propriétés thermomécaniques insuffisantes, ce qui peut empêcher le matériau de remplir sa fonction ou l'altérer (rupture, ablation ou oxydation accrue, usure excessive...). De manière très générale, la porosité finale ne doit pas excéder 10% en volume pour les pièces en C/C et 15% dans le cas de C/SiC. Le procédé de densification par infiltration de silicium liquide permet une densification rapide et quasi complète mais la présence de silicium libre au sein de la matrice SiC limite la stabilité thermique des matériaux ainsi élaborés.

Architecture fibreuse (précurseur)	3D (rayonne)		4D (PAN)	
Masse volumique (g cm^{-3})	1,80		1,82	
Porosité (%)	7,5		11,9	
	z	x-y	z	u
Résistance en traction (MPa)	79	25	82	77
Module en traction (GPa)	89	25	38	31
Résistance en flexion (MPa)	96	38	101	-
Module en flexion (GPa)	19	6	36	-
Résistance en compression (MPa)	96	73	83	41
Capacité thermique massique ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)				
200°C	1,34	1,34	1,76	1,67
1000°C	2,24	2,47	3,43	2,72
1500°C	2,42	2,51	3,68	3,01
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)				
200°C	148	130	70	54
1000°C	83	80	49	37
1500°C	88	84	49	35

Tableau I-7 : Caractéristiques de composites C/C multidirectionnels densifiés par voie liquide (précurseur non précisé) [Rohini Devi & Rama Rao, 1993]

Précurseurs	Hydrocarbure (voie gazeuse)	Brai (voie liquide)	Résine (voie liquide)
Masse volumique (g cm^{-3})	2	-	1,3-1,6
Coefficient de dilatation (10^{-6})	-	1-5	3
Module d'Young (MPa)	7-40	5-14	10-30
Résistance en traction (MPa)	10-500	10-120	80-150
Allongement à rupture (%)	0,3-2,0	< 0,3	< 0,4

Tableau I-8 : Caractéristiques de composites C/C densifiés par différentes voies [Taylor, 2000]

Composites (procédé)	Préformes / Fraction vol. [%]	Porosité ouverte [%]	Résistance en traction [MPa]	Allongement à rupture [%]	Module d'Young [GPa]
SiC/SiC (voie liquide)	3D / 37	14	230	0,7	55
SiC/SiC (voie liquide)*	2,5D / 55	17	320	0,65	50
C/SiC (voie liquide)	Skinex** / 35	12	220	0,8	40
C/SiC (voie CVI)	Skinex** / 35	14	240	0,8	70
C/SiC (voie CVI)	Novoltex** / 28	15	70	0,5	75

Tableau I-9 : Caractéristiques de composites à matrice céramique SiC/SiC et C/SiC

[Abbé & Parlier, 2001]

* sans poudre SiC ** préformes Snecma

	SiC/SiC TG-CVI*	C/SiC TG-CVI*	C/SiC LPI*	C/C-SiC LSI**
Fraction vol. de fibres (%)	42-47	42-47	42-47	55-65
Densité (g cm ⁻³)	3,2-2,5	2,1-2,2	1,7-1,8	1,8-1,95
Porosité (%)	10-15	10-15	15-20	2-5
Résistance en traction (MPa)	280-340	300-320	240-270	120-190
Allongement à rupture (%)	0,5-0,7	0,6-0,9	0,8-1,1	0,2-0,35
Module d'Young (GPa)	190-210	90-100	60-80	50-70
Résistance en flexion (MPa)	450-550	450-500	330-370	200-290
Résistance en compression (MPa)	600-650	450-500	430-450	210-320
Résistance au cisaillement (MPa)	45-48	44-48	35	35
Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ K ⁻¹) //	4	3	3	1-2
	⊥	4	4	4-6

Tableau I-10 : Propriétés morphologiques et mécaniques de composites à matrice céramique

SiC/SiC, C/SiC et C/C-SiC [Mühlratzer, 1999]

* MAN Technologie ** DLR

Plusieurs critères économiques sont à prendre en considération pour le choix de la méthode l'élaboration :

- nombre, taille et géométrie des préformes qu'il est possible de traiter,
- rendement de formation de la matrice par rapport à la quantité de précurseur utilisé,
- durée globale de fabrication (infiltration, écrouâtes, traitements ultimes),
- coût des précurseurs,
- consommation énergétique,
- coûts liés à la maintenance.

Lent et onéreux, le procédé I-CVI est pourtant privilégié à la voie liquide pour produire les matériaux C/C et C/SiC car il conduit à des matériaux aux propriétés thermomécaniques supérieures et reproductibles. Cette technique est bien maîtrisée à l'échelle industrielle et permet de traiter simultanément plusieurs préformes de tailles et de géométries variées. Les procédés de densification plus rapides, TG-CVI, caléfaction, F-CVI, sont limités à la production de pièces en faible nombre. Appliquées à la fabrication de matériaux composites thermostructuraux, les autres variantes de la CVI (pulsée : P-CVI ; assistée par laser : LA-CVI ; par plasma : PA-CVI ou catalytique : C-CVI) sont surtout utilisées en laboratoire.

2.3. Propriétés et applications (hors freinage)

Pendant très longtemps, les matériaux métalliques ont satisfait les exigences liées aux applications structurales. A la fin des années cinquante, de nouveaux besoins ont été définis par l'industrie aéronautique : il s'agissait de proposer des matériaux plus légers et capables de résister à des températures de service très élevées, or les alliages métalliques les plus sophistiqués étaient limités par leur point de fusion. C'est dans ce cadre que les composites à matrice céramique (CMC) ont été développés. Ils présentent l'intérêt d'allier une faible densité, un caractère réfractaire (résistance aux chocs thermiques et stabilité dimensionnelle en température grâce à leur conductivité thermique élevée et leur coefficient de dilatation faible) et d'excellentes propriétés thermomécaniques (résistance, rigidité) dans un large domaine de température. Ils constituent ainsi des matériaux de choix pour les éléments de structures dont les températures de fonctionnement peuvent atteindre 3000°C. Pour cette raison, le terme de « composites thermostructuraux » est parfois employé pour désigner cette classe de matériaux.

Les composites C/C appartiennent à la catégorie des CMC. Parmi les composites réfractaires, ce sont les plus légers, résistants et rigides à la fois. Leurs propriétés thermomécaniques sont excellentes jusqu'à 3000°C environ (en milieu neutre ou réducteur). L'essor des composites C/C provient de l'association de ces propriétés à certaines caractéristiques qui leur sont propres :

- un bon comportement à l'ablation. A ce titre, les matériaux C/C furent initialement développés pour les systèmes de propulsion à poudre (tuyères) à usage militaire. Leur succès a conduit à les promouvoir dans le secteur spatial civil : boosters à poudre

d'Ariane 5, moteurs cryogéniques, boucliers thermiques pour corps de rentrée dans l'atmosphère,

- des propriétés tribologiques particulièrement adaptées au freinage. Cela représente une part de marché importante puisque les secteurs majeurs de l'industrie sont concernés : aéronautique, automobile, ferroviaire. C'est dans le cadre de cette application particulière que s'inscrit la présente étude,
- une résistance simultanée aux chocs thermiques et mécaniques : ainsi, depuis une quinzaine d'années on assiste à l'apparition des C/C dans d'autres domaines de l'industrie : parois de réacteurs nucléaires (réacteurs «Tokamak»), équipements de fours de traitements thermiques (parois, visserie...), outillages pour l'industrie verrière...,
- biocompatibles, les composites C/C pourraient remplacer, notamment en chirurgie orthopédique (implants osseux, prothèses articulaires), certains matériaux céramiques (alumine) ou alliages métalliques (titane) relativement lourds.

L'emploi prolongé des matériaux C/C en milieu oxydant au-delà de 400°C est à proscrire, car ils sont très sensibles à la gazéification (CO, CO₂) et la perte de masse associée aux réactions chimiques dégrade considérablement les performances mécaniques, tribologiques... Dans de telles conditions de sollicitations, le carbure de silicium, moins sensible à l'oxydation, est privilégié.

C'est en 1975 que les premières tentatives d'infiltration chimique en phase vapeur de carbure de silicium au sein de structures poreuses en carbone poreux ont eu lieu. Le comportement mécanique à haute température en milieu oxydant des matériaux C/C-SiC ainsi élaborés avait été étudié [**Christin, 1979**] et les résultats obtenus furent convaincants. Au début des années quatre-vingts, une étape supplémentaire fut franchie grâce à l'utilisation de fibres en carbure de silicium. Ainsi, les composites SiC/SiC ont été développés, d'abord à partir des fibres de SiC de marque Nicalon produites par la société Nippon Carbon. Depuis, la stabilité thermique des fibres de SiC et les propriétés thermomécaniques des composites SiC/SiC ont été améliorées grâce aux fibres SiC commerciales de nouvelles générations (entre autres : Hi-Nicalon et Hi-Nicalon type S de Nippon Carbon, Sylramic de Dow Corning, Tyranno SA de UBE industries).

Les composites en carbure de silicium (fibres et/ou matrice) ont connu une avancée significative dans le cadre du programme de la navette spatiale européenne Hermès. Les composites C/SiC dotés d'une protection anti-oxydation ont été sélectionnés pour les bords d'attaque des ailes (température maximale en service estimée à 1400°C), et les SiC/SiC pour les volets et les aérofreins [**Abbé et Parlier, 2001**].

3. COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE ET FREINAGE

3.1. Principe du freinage

L'opération de freinage d'un véhicule consiste à transformer son énergie cinétique en énergie thermique par friction d'un élément fixe contre un autre, solidaire des roues. Les structures et les matériaux capables de remplir ce rôle varient selon la quantité d'énergie à dissiper : sur une voiture, le système de freinage est constitué d'une plaquette spéciale et d'un disque en métal alors qu'un avion moderne de grande capacité requiert un assemblage de disques en carbone : les freins d'un avion lancé à pleine vitesse doivent être en mesure d'absorber plusieurs dizaines ou centaines de mégajoules et leur température peut atteindre 2000°C dans les situations extrêmes.

Les freins à disques sont apparus en 1902 sur une Lanchester 18 HP ; dans les années vingt ils équipaient les tramways de plusieurs capitales européennes, puis la plupart des automobiles, et ce dès la fin des années cinquante. D'une manière générale, les freins à disques de véhicules terrestres (trains, camions, voitures, motos) se composent d'une partie fixe, l'étrier, solidaire du véhicule, et du disque en rotation avec la roue. L'étrier sert de support aux plaquettes, qui sous l'action d'une commande hydraulique, viennent frotter sur le disque, ralentissant ainsi les roues. Les plaquettes, parallèles à la surface du disque, se situent à très courte distance (voire en léger contact) de celui-ci. Leur rappel après freinage est effectué par des ressorts ou bien grâce à l'élasticité de la bague en caoutchouc assurant l'étanchéité du cylindre de la commande hydraulique [1].

Sur un avion, le système de freinage comprend un empilement de disques appelé « puit de chaleur », un tube de torsion et une couronne hydraulique. L'ensemble est lié au train d'atterrissage. Le terme « puit de chaleur » fait référence à l'énergie cinétique que le matériau de friction doit être en mesure de dissiper sous forme de chaleur. Il s'agit d'une alternance de rotors, disques entraînés par la roue, et de stators, disque fixés sur le tube de torsion, cylindre fixe installé sur l'essieu et lui-même solidaire de la couronne hydraulique en aluminium : dans cette structure viennent se loger un ensemble de pistons, répartis sur toute la surface du disque, qui viendront comprimer les disques les uns contre les autres pour assurer l'immobilisation de l'avion (figure I-17) [2].

3.2. Evolution des matériaux de freinage et perspectives

Longtemps, l'acier a occupé la première place comme constituant des disques de freins. C'est à la fin des années soixante, dans le cadre de la conception du Concorde, que des travaux sur des matériaux de remplacement ont été entrepris. En effet, la masse et la vitesse d'atterrissage de l'avion nécessitaient des matériaux plus performants. Parmi les matériaux envisagés, le béryllium, sélectionné pour sa capacité thermique massique supérieure, a été rapidement écarté en raison de sa toxicité à l'état oxydé et de son bas point de fusion (1287°C) [Taylor

2000, Naslain 1985]. Les composites carbone/carbone initialement développés pour des applications spatiales ont su satisfaire l'ensemble des spécifications pour les disques de freins de l'avion. Les aspects économiques liés au gain de masse apporté par les C/C ont également motivé le choix des constructeurs. Ainsi, le premier vol du Concorde équipé de freins C/C eut lieu en 1973.

	C/C	Acier
Masse volumique (g cm^{-3})	1,7	7,8
Capacité thermique massique ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1,42	0,59
Conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	100-150	54
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6})	0,8	14

Tableau I-11 : Comparaison de propriétés de composites C/C et de l'acier
[Rohini Devi & Rama Rao, 1993]

Le tableau I-11 illustre quelques-unes des propriétés avantageuses des composites C/C par rapport à l'acier. En outre ces matériaux s'usent nettement moins **[Ruppe, 1980]**, **[Awatshi & Wood, 1988]** et possèdent un comportement particulièrement stable et adapté lors des différentes sollicitations (freinage de circulation sur la piste, atterrissage de service ou en situation d'urgence). La plupart des avions civils et militaires en sont équipés. Cette application représente une part de marché importante pour l'industrie de ce type de composite.

Au début des années 1980, les C/C sont introduits dans les freins de Formule 1 (et les embrayages), puis des motos de compétition. En revanche, ces matériaux composites parfaitement adaptés au freinage à haute énergie n'ont pas su s'imposer dans les autres types de transports terrestres : leur comportement tribologique ne convient pas totalement (usure accrue dans certaines gammes de températures atteintes par les disques, capacité à freiner réduite par l'humidité) et leur coût (environ 150 euros/kg) reste trop élevé, notamment pour une application dans le secteur automobile. Les disques de voitures particulières sont en fonte spéciale au chrome / molybdène, résistante à l'usure et aux propriétés de friction satisfaisantes y compris à chaud en présence d'eau. Économiques, les disques en fonte possèdent cependant plusieurs inconvénients : ils sont relativement lourds ($7,2 \text{ g/cm}^3$), sensibles à la corrosion, et résistent mal à haute température (déformation et fissuration des disques). Une nouvelle voie de recherche est orientée sur des matériaux légers à base d'aluminium (composites à matrice en aluminium et renfort particulière de SiC et de graphite ; mélange AlN-BN-alliage d'aluminium) **[Kevorkijan, 2002]**. Les freins métalliques sont encore utilisés pour les avions Airbus type A300 et A310, les hélicoptères Tigre et Sikorsky, les trains à grande vitesse. D'autres matériaux que les C/C viennent remplacer l'acier, notamment les produits obtenus par frittage de plusieurs constituants (cuivre, bronze, fer, graphite, céramiques...), chacun ayant un rôle précis vis-à-vis des performances et du confort : puissance et dosage du freinage, atténuation du bruit, des vibrations. De tels mélanges de friction sont également



Figure I-17 : Frein d'avion en C/C

formulés pour les plaquettes de motos, de camions, de locomotives classiques et de wagons de fret [3].

Si les matériaux C/C sont bien implantés dans le domaine du freinage aéronautique et Formule 1, la nouvelle tendance est aux composites à matrice céramique à base de silicium. Le potentiel des CMC pour l'application disque de frein a été confirmé dans les années 1990, en Allemagne. Depuis, des travaux de recherche ont été entrepris ailleurs en Europe et aux Etats-Unis. L'objectif est l'utilisation en série des freins en CMC sur les voitures, les trains et les avions. Pour cela, ils doivent satisfaire un certain nombre de spécifications en termes de coûts, de performances et de sécurité :

- coût de production réduit par rapport aux matériaux et procédés actuels,
- qualification sur l'ensemble des sollicitations (conduite normale, arrêt d'urgence),
- usure et efficacité peu influencées par l'environnement,
- amélioration de l'endurance,
- conservation de toutes les caractéristiques dans le temps.

En 2000, les CMC se sont immiscés dans le marché automobile ; plusieurs modèles de voitures de sport sont équipés de freins de nouvelle génération. Leur emploi sur les TGV et les avions n'a pas été validé à ce jour mais des prototypes sont soumis à des tests de qualification propres à l'application envisagée. L'état d'avancement des études menées dans les différents groupes de recherches étrangers sont présentés ci-dessous.

Travaux en Allemagne

L'Allemagne occupe une position de leader dans le domaine des composites à matrice céramique appliqués au freinage terrestre. Les matériaux C/C-SiC créés par le DLR se sont révélés être d'excellents candidats pour ce type d'application : légers, résistants aux chocs thermiques, leurs propriétés mécaniques sont conservées à haute température, et leur comportement en friction est supérieur à ceux des C/C [Krenkel & al, 2002]. Le procédé LSI du DLR a su séduire les constructeurs pour d'autres raisons : cycles de production courts, production de matériaux aux formes quasi définitives et aux propriétés reproductibles. Rapidement, l'industrie s'est mobilisée et organisée avec le DLR afin de développer cette nouvelle technologie.

En 1996, un partenariat s'est établi entre le DLR, MAN Technologie et Knorr-Bremse. Les deux premiers ont travaillé conjointement sur l'optimisation du procédé de fabrication et Knorr-Bremse apportait ses compétences en système de freinage ferroviaire. Les premiers tests ont donné des résultats encourageants ; des essais à échelle un sont prévus [Mühlratzer, 1999].

Les C/C-SiC ont également suscité un vif intérêt auprès des constructeurs automobile. Dans l'optique d'une solution économiquement viable, le DLR a perfectionné le procédé LSI. En remplaçant les textures bi-directionnelles - habituellement utilisés pour cette technique - par

des renforts à fibres courtes, moins chers, les coûts de production ont été diminués de moitié. De surcroît, cela a augmenté la conductivité du composite final dans la direction transverse par rapport à la surface frottante (tableau I-12). L'échauffement moindre a permis d'améliorer l'efficacité du freinage avec une usure réduite [Heidenreich & al, 2001]. En étroite collaboration avec les concepteurs des grands groupes automobiles, le DLR a également travaillé sur la mise au point d'un procédé de fabrication de disques à ventilation interne (figure I-18). La technique consiste à braser, avec du silicium fondu, deux anneaux en C/C poreux, dont les faces à assembler ont été préalablement rainurées. Le joint réalisé in-situ est homogène et possède les propriétés mécaniques et la stabilité thermique requises. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir élaborer des structures de formes complexes en limitant le nombre d'opérations d'usinage [Krenkel & Kochendörfer, 2000]. Si les performances de freinage sont en partie dues aux deux corps utilisés, le design du disque importe tout autant : le refroidissement (perforation des disques, canaux de ventilation) est indispensable à la conservation de l'intégrité du matériau et des pièces métalliques à proximité. Cela permet aussi d'évacuer l'eau, les graisses et poussières qui pourraient perturber le comportement en friction. Enfin, la légère diminution de la masse suspendue par la perforation contribue à une réponse plus rapide du système par réduction de l'inertie.

Mercedes-Benz a été le premier à proposer des disques de freins en CMC, sur une édition limitée de la Mercedes CL55 AMG (année 2000). Porsche les vend également en option sur le modèle Porsche 911 Turbo (2000) en série sur la 911 GT2 (2001). Associé à SGL Carbon (producteur des disques sous la marque[®] SigraSic), Porsche a conçu le système de freinage PCCB (Porsche Ceramic Composite Brake), présenté à la figure I-19 ; l'ensemble de la structure a dû être adapté aux nouveaux disques (pistons, étriers, plaquettes, liquide de frein...). Les qualités annoncées sont une bonne résistance au fading¹ et à la corrosion, une longévité accrue (300 000 km) et un gain de masse de 50% par rapport aux disques en fonte grise [4]. Les défauts majeurs du système PCCB sont un prix élevé et une tendance à la fissuration des disques [5].

Les projets en cours portent sur l'optimisation des performances des disques en C/C-SiC (matériau, design) et la réduction de leur coût de production. Abu El-Hija et Krenkel [Abu El-Hija & Krenkel, 2001] ont estimé le prix d'une unité à 350 Euros (soit 140 Euros/kg), c'est-à-dire dix fois plus cher que les disques conventionnels utilisés sur les voitures particulières. Pour espérer leur diffusion à l'ensemble du marché automobile, les objectifs à atteindre sont 100 Euros/disque pour les véhicules de luxe et de sport, 50 Euros/disque pour les voitures particulières [Gadow & Speicher, 2001].

¹ l'échauffement excessif des disques en conduite intensive peut réduire l'efficacité du freinage : c'est le phénomène de fading.

Material Properties	Unit	C/C-SiC Silca XB	C/C-SiC Silca SF	SIGRASIC 6010 GNJ [3]	GG 25
Reinforcement	-	woven fabric	short fibre	short fibre	-
Fibre architecture	-	orthotropic	nearly isotropic	nearly isotropic	isotropic
Density	ρ [g/cm ³]	1.9	2.0 - 2.1	2.4	7.2
Open Porosity	e' [%]	3.5	< 3	< 1	-
SiC / Si content	[mass %]	30 / 2	50 - 55 / 2 - 3	60 / 10	-
Young's Modulus at room temperature	E [GPa]	60	50 - 70	30	103 - 118
Flexural Strength at room temperature	σ_b [MPa]	160	90 - 140	80	340
Thermal conductivity (transverse)	λ_{\perp} [W/mK]	10 (50 °C)	25 - 30 (50 °C)	40 (20 °C)	42 (100 °C)
CTE (in plane)	$\alpha_{ }$ [$10^{-6} K^{-1}$]	-1 / 2.5 (100 °C / 1400 °C)	0.5 / 3.5 (100 °C / 1400 °C)	1.8 / 3.0 (0 - 300 °C / 300 - 1200 °C)	10.5 / 13 (100 °C / 600 °C)
CTE (transverse)	α_{\perp} [$10^{-6} K^{-1}$]	2.5 / 6.5 (100 °C / 1400 °C)	1.0 / 4.0 (100 °C / 1400 °C)	-	10.5 / 13 (100 °C / 600 °C)
Max. Temperature T_{max}	[°C]	1400	1400	1350	650

Tableau I-12 : Propriétés mécaniques et thermiques de différents CMC produits par le DLR : C/C-SiC Silca XB (renfort 2D), C/C-SiC Silca SF et SIGRASIC 6010 GNJ (fibres courtes), comparées à celles d'un matériau en fonte GG25 [Heidenreich & al, 2001]

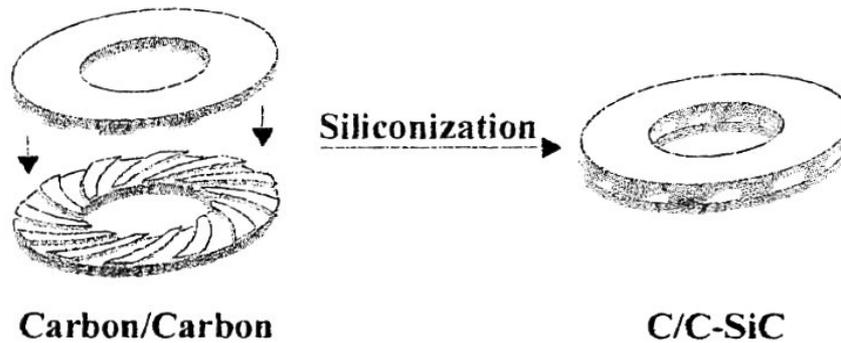


Figure I-18 : Procédé de fabrication de disque en C/C-SiC à ventilation interne [Krenkel, 2002]



Figure I-19 : "Porsche Ceramic Composite Brake" [4]

Le secteur aéronautique ne semble pas constituer l'une des priorités des équipes de recherches allemandes, cependant le remplacement de certaines parties métalliques de freins d'avions militaires par des pièces en CMC est envisagé [**Gadow & Speicher, 2001**].

Travaux au Pays-Bas

Les études réalisées par une équipe du centre de recherche de Petten (Joint Research Centre of the European Community / Energy Research Centre of the Netherlands) portent sur l'optimisation de procédés de fabrication simples, rapides et économiques de matériaux C/SiC destinés aux trains à grande vitesse et aux voitures (faibles énergies de frottement). Ils comportent deux étapes de densification :

1. injection sous pression de poudre et d'additifs en suspension dans un solvant au sein d'un tissu carbone 2D (Pressure Slurry Infiltration),
2. imprégnation et pyrolyse d'un précurseur de la matrice (Polymer Impregnation and Pyrolysis).

La durée d'un cycle à l'échelle du laboratoire est de 20-24h et un seul suffit à obtenir des matériaux denses (porosité résiduelle approximative de 7% environ). Des composites C/SiC-C obtenus à partir de poudre de SiC (étape 1) et de résine phénolique (étape 2) testés en friction ont conduit à des résultats analogues aux C/C (à froid uniquement) [**Rak, 2001**]. Des matériaux C/Si₃N₄ préparés à l'aide de poudre de nitrure de silicium et d'un polysilazane constituent une alternative prometteuse aux matériaux C/SiC. Les propriétés physiques, thermiques et mécaniques sont proches de celles des C/SiC et C/C-SiC. L'étude des caractéristiques tribologiques est en cours [**Rak, 2000**].

Travaux aux Etats-Unis

Un programme de recherche sur les matériaux C/SiC appliqués aux disques de freins aéronautiques a été lancé par le CCAB (Ceramic Composite Aircraft Brake) Consortium qui regroupe quatre principaux freinistes américains (Aircraft Braking Systems Corporation, BFGoodrich Aerospace, Honeywell Aircraft Landing Systems, Parker-Hannifin Corporation Wheel & Brake Division) et l'Ohio Aerospace Institute. Le projet comportait deux phases : la première - terminée - consistait à fabriquer cinq matériaux densifiés selon différents procédés puis à déterminer leurs propriétés physiques, thermiques, mécaniques, tribologiques et leurs caractéristiques vibratoires ; à l'issue des tests, trois matériaux ont été retenus : deux obtenus par PIP et un par MI. Ils sont actuellement évalués sur banc d'essai et le matériau sélectionné parmi ces trois sera testé à échelle un [**Vaidyaraman & al, 2001**].

Honeywell a mis au point un procédé conduisant à des matériaux C/SiC-C à très faibles taux de SiC (de 0,001 à 1% massique) très prometteurs en ce qui concerne l'amélioration de l'endurance des disques de freins. Un précurseur pré-céramique en solution est incorporé au sein d'une préforme sèche aiguilletée, d'un compound (répartition aléatoire de fibres imprégnées de résine) ou encore d'un C/C de densité intermédiaire. Un traitement thermique

est effectué puis la densification achevée par infiltration de pyrocarbone. Cette technologie est protégée par un brevet [Matsumoto & al, 2002] et compte parmi les avancées les plus marquantes dans le domaine.

Les Etats-Unis semblent porter un intérêt particulier aux performances tribologiques des matériaux issus de précurseurs polymères pré-céramiques. Plusieurs laboratoires travaillent sur la formulation et une large gamme de produits sont commercialisés par les entreprises américaines (Schilling, Starfire-Systems...).

3.3. Freinage et tribologie : principaux concepts

Le freinage repose sur un principe de friction : la mise en contact direct des éléments constituant le frein crée une force s'opposant au mouvement des roues. Cette situation de frottement entraîne une usure des pièces (plaquettes, disques...) selon différents processus d'endommagement dépendant notamment de la fréquence et de l'intensité des freinages, des conditions météorologiques. La compréhension des phénomènes intervenant lors du fonctionnement d'un frein relève du domaine de la *tribologie*.

3.3.1. Définition de la tribologie

Le terme tribologie, du grec *τριβος λογος* (tribos logos), signifie science du frottement. De manière plus générale, la tribologie est la science et la technologie qui étudie les cas de frottement, de lubrification et d'usure liés au mouvement relatif de surfaces en contact [OECD, 1969]. Tous les systèmes mécaniques sont confrontés à des phénomènes de frottement responsables de pertes d'énergie voire de matière ; les performances, la durée de vie et la fiabilité du mécanisme peuvent être affectées dans une large mesure. La lubrification permet de minimiser la friction des solides et de prévenir leur endommagement. Ainsi de nombreux domaines d'applications sont concernés de manière significative par la science du frottement et de l'usure : transports, machines-outils, équipements industriels ou ménagers, biomédical...pour un système donné, les études de friction peuvent apporter diverses solutions : sélection de matériaux adaptés, réduction des pertes d'énergie par frottement, prédiction / minimisation de l'usure et des risques de défaillances des pièces. Le tableau I-13 suggère l'impact économique de la tribologie [Georges, 2000]. L'analyse d'un tribo-système, constitué de surfaces en contact soumises à un mouvement relatif, requiert une approche pluridisciplinaire : les bases de la mécanique, la science des matériaux et des surfaces sont nécessaires afin de cerner les multiples aspects du problème [Zambelli & Vincent, 1998].

3.3.2. Le frottement

Le frottement peut être défini comme la résistance au mouvement qui se manifeste lors du déplacement relatif de deux surfaces en contact [Rabinowicz, 1965]. Les normes définissent la force de frottement qui est la force résistante tangentielle à l'interface entre deux corps

lorsque, sous l'action d'une force extérieure, un corps se déplace ou tend à se déplacer relativement à un autre [ASTM, 1990].

Les tribologues différencient deux types de frottement :

- le frottement lubrifié : un film est introduit entre les surfaces de deux corps massifs en mouvement relatif. Les lubrifiants peuvent être des fluides plus ou moins visqueux (huiles, graisses, émulsions) ou des particules solides (graphite, bisulfure de molybdène...),
- le frottement sec : les solides sont en contact direct ; aucun corps n'est interposé entre les surfaces à l'exception des débris d'usure.

Les lois régissant le frottement lubrifié font appel à la mécanique des fluides tandis que le frottement sec requiert la prise en compte de phénomènes mécaniques et physico-chimiques.

Théories du frottement

Léonard de Vinci (1452-1519) est à l'origine des premières lois du frottement ; il postula que la force nécessaire au glissement est proportionnelle à la charge et indépendante de la surface de contact. Bien plus tard, ces lois furent redécouvertes par Coulomb.

Elles s'énoncent ainsi :

- la force de frottement F_T est proportionnelle à la charge normale F_N permettant de définir un coefficient de frottement μ : $F_T = \mu F_N$
- le frottement est indépendant de la surface de contact.

En 1785, Coulomb introduisit une troisième loi :

- la force de frottement est indépendante de la vitesse de glissement.

Il fut l'instigateur des notions de frottement statique et dynamique en distinguant la force seuil nécessaire pour initier le mouvement (F_s) et la force requise pour l'entretenir (F_d). Il définit ainsi un coefficient de frottement statique μ_s et un coefficient de frottement dynamique μ_d :

$$\mu_s = \frac{F_s}{F_N} \quad \text{et} \quad \mu_d = \frac{F_d}{F_N}$$

En général, pour un contact sec, le coefficient de frottement dynamique μ_d est indépendant de la vitesse de glissement (troisième loi d'Amontons) et inférieur au coefficient de frottement statique μ_s .

La plupart des études de friction s'intéressent au coefficient de frottement dynamique. Il est souvent noté μ et dépend de manière complexe de nombreux paramètres ; il n'est en aucun cas une propriété intrinsèque d'un matériau donné mais de l'ensemble du système tribologique. Pour donner une idée des ordres de grandeur, le frottement lubrifié donne des valeurs de μ comprises entre 0,001 et 0,1, le frottement sec entre 0,1 et 1 ; il est possible d'obtenir des valeurs supérieures à 1, par exemple avec certains métaux frottés sous vide.

Les théories du frottement plus récentes prennent en compte l'aspect microscopique des interactions superficielles. Les surfaces impliquées dans un contact mécanique ne sont jamais parfaitement planes : elles possèdent une certaine rugosité, parfois des ondulations et des défauts (figure I-20). Seules les aspérités supportent directement la charge. L'aire réelle de contact A_r ne représente qu'une faible fraction de l'aire apparente A_a ; elle est liée à la charge F_N par la relation :

$$F_N = A_r p_0$$

où p_0 est la limite élastique (ou contrainte de plastification) du matériau : on admet que la pression exercée localement est telle que la limite d'élasticité du matériau est dépassée et les aspérités déformées plastiquement forment des micro-jonctions adhésives. Les processus susceptibles de contribuer à la force de frottement sont les suivants : le cisaillement des microcontacts adhésifs, le labourage des surfaces par les aspérités, le cisaillement d'un film lubrifiant éventuel. Le modèle de Bowden et Tabor [**Bowden & Tabor, 1950**], établi pour un contact sec, suppose que la force tangentielle résistante au mouvement F_T est la somme de deux termes :

$$F_T = F_A + F_D$$

F_A force de cisaillement des jonctions (adhésion)
 F_D force de déformation des aspérités (labourage)

avec :

$$F_A = A_r \tau \quad \text{et} \quad F_D = A_h p_0$$

A_r aire réelle de contact (projetée verticalement)
 τ contrainte de cisaillement limite
 A_h aire de matériau déplacé par déformation plastique (projetée horizontalement)
 p_0 limite élastique du matériau

Selon les cas, l'une ou l'autre des composantes pourra être prédominante ou au contraire négligeable.

Dupré (XIX^e siècle) propose une approche thermodynamique de la composante adhésive du frottement. Lors du glissement, certaines interfaces de contacts sont rompues tandis que d'autres se créent en permanence. Cela peut s'exprimer par la relation suivante :

$$W_{ad} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab}$$

W_{ad} représente le travail fourni pour séparer une aire de contact entre les matériaux a et b. Cela nécessite la création de deux surfaces d'énergie γ_a et γ_b respectivement et la destruction d'une interface d'énergie γ_{ab} . W_{ad} correspond au produit de la force de frottement multipliée par la distance de glissement nécessaire à la séparation des jonctions de contact.

Systèmes mécaniques	Mise en œuvre des matériaux
<ul style="list-style-type: none"> • Vivant : animal, homme <ul style="list-style-type: none"> - membranes biologiques - prothèses biomécaniques - cartilages - dentisterie • Organes de machines <ul style="list-style-type: none"> - paliers, roulements - segments - cames, engrenages, freins - joints - contacts pseudostatiques - systèmes électriques - systèmes magnétiques - micromécanismes - microrobots - pneumatiques, chaussures • Terre <ul style="list-style-type: none"> - génie civil - mouvement des sols - tremblements de terre - écoulement des glaciers - ski • Maintenance : fiabilité, durée de vie prédite 	<ul style="list-style-type: none"> • Types de matériaux <ul style="list-style-type: none"> - artificiels : métaux, polymères - céramiques, composites - naturels • Adhérence, collage <ul style="list-style-type: none"> - composites, textiles, fibres matrices • Déformations plastiques <ul style="list-style-type: none"> - laminage, filage, extrusion - emboutissage, découpage - outillages de coupe, polissage • Lubrifiants • Traitements des surfaces

Tableau I-13 : Impact de la tribologie [Georges, 2000]

Les matériaux ayant des valeurs d'énergies de surface élevées conduisent à des coefficients de frottement relativement hauts ; c'est généralement le cas de la plupart des métaux, notamment sous vide. L'énergie de surface peut être abaissée par adsorption (physique ou chimique), réduisant le frottement en conséquence.

Manifestations du frottement

Le frottement est un processus dissipatif et l'énergie peut se manifester sous des formes variées : déformation (élastique, plastique) ; rupture (fissuration, émission de débris), échauffement, réactions chimiques (adhésion, oxydation), phénomènes acoustiques (vibrations, bruits), électricité statique, étincelles...

Les vibrations et parfois le bruit sont révélateurs d'un comportement de *glissement saccadé* (*stick-slip*) des surfaces en contact. Il consiste en une succession de phases d'adhérence (*stick*) et de glissement (*slip*) correspondant respectivement aux frottements statique et dynamique. Ce phénomène est particulièrement actif pour l'acier inoxydable par exemple [Carton & Zambelli, 1995]. L'enregistrement du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement est caractérisé par des oscillations dont l'amplitude dépend de plusieurs paramètres tels que la raideur du système mécanique ou la vitesse de glissement [Gao, 1995].

3.3.3. Modèles tribologiques

Les premières études de friction étaient fondées sur les propriétés de volume des matériaux en contact [Bowden & Tabor, 1950 et 1964 ; Halling, 1975] ; dans les années quatre-vingts, la tribologie progressait avec la prise en compte du rôle des surfaces [Buckley, 1981 ; Georges, 1982] puis des interfaces [Godet, 1984]. Afin de prendre en compte la présence d'un *troisième corps* (lubrifiant ou débris d'usure) entre deux corps massifs ainsi que son action sur le frottement et l'usure, deux notions essentielles ont été introduites : *l'accommodation de vitesse et le circuit tribologique*.

Le troisième corps

Le concept de troisième corps a été défini par Godet [Godet, 1984]. Il désigne l'interphase entre deux corps frottants (les premiers corps) ; la composition et les propriétés de cette zone plus ou moins épaisse sont généralement différentes de celles des massifs qui la bordent. Le troisième corps naturel est formé in situ par détachement de particules des premiers corps (cas du frottement sec), par opposition au troisième corps artificiel volontairement introduit dans le contact (lubrification).

En séparant les surfaces, le troisième corps constitue un site privilégié de l'accommodation de la différence de vitesse existant entre les solides. En outre, il supporte tout ou partie de la charge (rôle de portance). La présence du troisième corps modifie la topographie du contact et

donc la répartition des contraintes en surface ; à terme, le frottement et l'usure sont affectés. La connaissance des caractéristiques du troisième corps (composition, morphologie, quantité) et de son comportement (cohésion, stabilité) est primordiale dans le cadre de la compréhension des mécanismes tribologiques qui animent un système mécanique donné. La caractérisation – notamment quantitative - du troisième corps est relativement difficile. Elle nécessite des travaux expérimentaux d'une grande finesse qui s'appuient sur des techniques de visualisation et de mesure appropriées (profilométrie, microscopie à force atomique...). Une étude récente réalisée dans le cas d'un pion en graphite frottant sur un disque en acier a notamment montré, à l'aide d'une caractérisation systématique du troisième corps (forme, densité), le rôle prépondérant de l'environnement sur la taille des particules qui le constituent. Ce type d'approche conduit à des résultats intéressants concernant les mécanismes fondamentaux du frottement sec [Stempflé, 2001].

Mécanismes d'accommodation de vitesse

La différence de vitesse entre les éléments en mouvement relatif doit être accommodée à un endroit donné. Dans le cas du régime de lubrification hydrodynamique, cela a lieu dans l'épaisseur du film interfacial. Le profil de vitesse, la distribution des contraintes normales et tangentielles sont parfaitement connues : l'écoulement de matière est régi par les lois de la mécanique des fluides. En frottement sec, la modélisation de la rhéologie des débris détachés est plus délicate dans la mesure où elle dépend de manière complexe de nombreux paramètres (propriétés des matériaux en présence, état des surfaces, conditions de sollicitation, environnement).

L'approche proposée par Godet [Godet, 1984] puis Berthier [Berthier, 1988] distingue cinq zones du contact (« sites d'accommodation », notés S_i) pouvant participer à l'accommodation de quatre manières différentes (« modes d'accommodation », notés M_j). La représentation schématique du modèle est présentée à la figure I-21 ; les sites d'accommodation possibles sont :

- les premiers corps, S_1 et S_5 : ce sont les parties massives bordant le contact,
- les écrans, S_2 et S_4 : on désigne ainsi les couches superficielles (contamination, réactions tribochimiques) des corps massifs. Leurs propriétés (cristallographiques, physico-chimiques, mécaniques...) sont différentes de celles du volume du matériau,
- le troisième corps, S_3 : ce sont les particules détachées ou artificiellement introduites entre les surfaces frottantes.

Les modes d'accommodation de vitesse sont les suivants :

- la déformation élastique (seul mode réversible), M_1 ,
- la rupture, M_2 ,
- le cisaillement, M_3 ,
- le roulement, M_4 .

La combinaison des cinq sites et quatre modes définit vingt mécanismes d'accommodation de vitesse (VAM : *Velocity Accommodation Mechanisms*) - notés S_iM_j - susceptibles de se

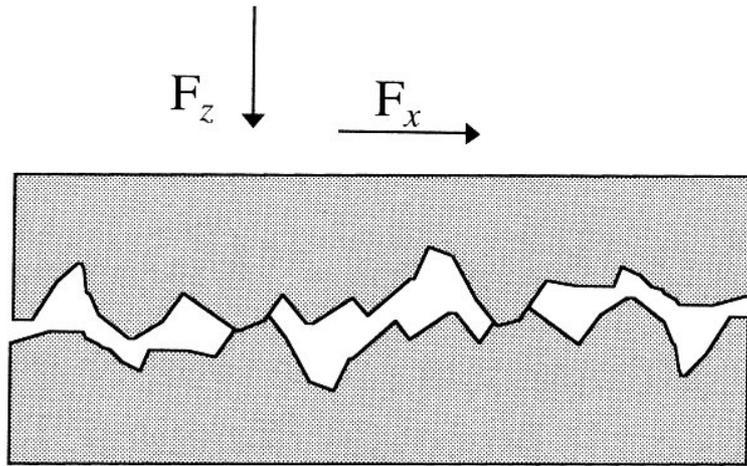


Figure I-20 : Contact entre deux solides [Bowden & Tabor, 1950]

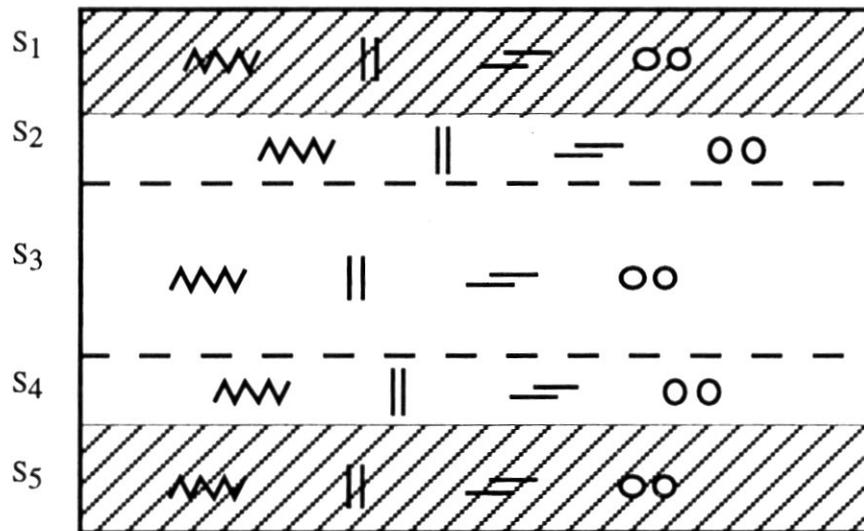


Figure I-21 : Mécanismes d'accommodation de vitesse [Berthier, 1988]

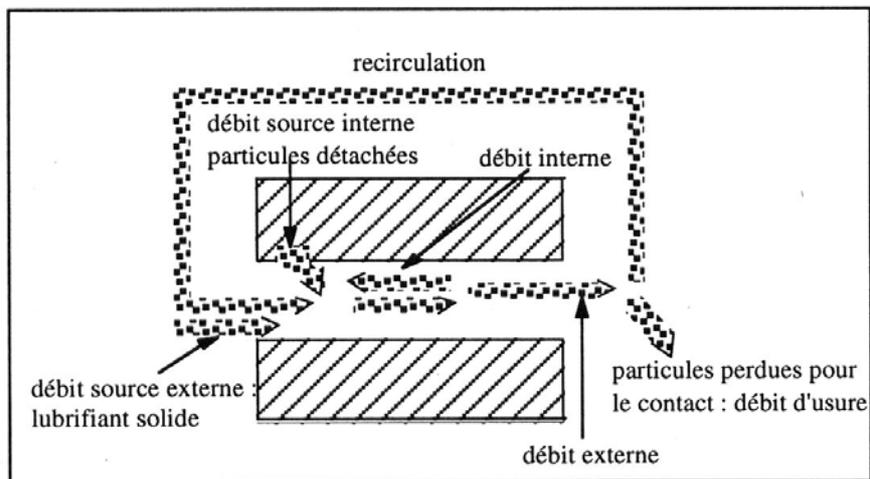


Figure I-22 : Le circuit tribologique [Berthier, 1988]

produire dans un contact. Chacun possède sa résistance propre et génère un endommagement spécifique. Plusieurs peuvent coexister, ou se succéder, d'où la complexité du frottement sec par rapport à la lubrification, qui n'active qu'un seul mécanisme (S_3M_3 : cisaillement du film).

La plupart des mécanismes proposés ont pu être mis en évidence [Berthier, 1990]. La formation de rouleaux (mécanisme S_3M_4) a été notée dans de nombreux cas et avec des matériaux variés (polymères, élastomères, lubrifiants solides, céramiques...) [Zambelli & Vincent, 1998].

Le circuit tribologique

Berthier considère l'usure comme un flux de matière dont le détachement par divers processus (abrasion, adhésion, fatigue, corrosion...) ne constitue que la première étape. Les particules issues de la dégradation des premiers corps circulent dans le contact avant d'être éventuellement éjectées de la piste de frottement. *L'usure correspond uniquement aux particules définitivement perdues par le contact* ; celles qui restent piégées ne sont pas comptées [Berthier, 1988].

Comme l'indique le schéma de la figure I-22, Berthier définit divers débits de matière constituant le *circuit tribologique* : d'une part, le débit source interne (particules d'usure détachées des premiers corps) ou externe (troisième corps artificiel), et d'autre part le débit de particules piégées entre les surfaces frottantes et le flux de matière éjectée hors du contact (débit d'usure). L'usure est donc un équilibre dynamique entre la formation du troisième corps et son élimination.

L'usure d'un mécanisme peut être limitée si les débris restent piégés dans le contact ; il est cependant difficile de connaître précisément l'action de telles particules puisqu'elles peuvent à la fois protéger les premiers corps (lubrification) et contribuer à leur dégradation (abrasion) [Denape & Lamon, 1990]. Le temps de séjour des débris à l'intérieur du système dépend notamment de la forme du contact (une configuration fermée de type plan/plan est plus favorable au piégeage qu'une géométrie ouverte de type bille ou pion/plan) et de la cohésion des débris (l'élimination de particules auto-adhérentes fortement compactées est plus difficile que celle de particules libres).

Dans certaines conditions (nature des matériaux, pression, vitesse, température, atmosphère), les particules détachées peuvent s'agglomérer et adhérer aux premiers corps en formant un *film de transfert* (par un mécanisme abrasif où le matériau le plus tendre comble les creux de la surface rugueuse, par ancrage mécanique des particules de transfert sur une surface lisse...). L'action du film sur la portance, le frottement et l'usure peut prédominer. On distingue deux types :

- les films continus : ils peuvent être produits lorsqu'une quantité importante de débris est piégée dans le contact. Dans le cas de particules peu cohésives, l'écoulement de matière présente des analogies avec le régime de lubrification hydrodynamique [Heshmat, 1992],
- les films discontinus : les débris agglomérés forment des îlots discrets à la surfaces des premiers corps. C'est la cas du frottement du graphite contre l'acier [Brendlé & al, 1990, 1992, 1993 et 1996].

3.3.4. L'usure

En se référant aux modèles tribologiques établis par Godet et Berthier, l'usure correspond à l'émission de débris hors du contact, caractérisée par une perte de masse, de cote, de forme. Les particules issues de l'endommagement des premiers corps constituent le débit source. Ainsi l'usure résulte d'un ensemble complexe de phénomènes mécaniques, physiques, chimiques dont la nature et l'ampleur sont difficiles à déterminer : ils peuvent agir de manière indépendante ou bien cumuler leurs effets. Dans le cadre des matériaux de l'étude, les mécanismes de dégradation superficielle susceptibles d'intervenir sont l'adhésion, l'abrasion, la fatigue. L'environnement joue également un rôle important vis-à-vis de l'usure.

En ce qui concerne la quantification de l'usure, la loi d'Archard [Archard, 1953] constitue le modèle de base de la plupart des études ; initialement appliquée au cas de l'usure par adhésion à sec, elle s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta V = K \frac{F_N}{H} L$$

ΔV	volume usé (m ³)
K	coefficient d'usure
F_N	charge appliquée (N)
H	dureté du matériau le plus tendre (Nm ⁻²)
L	distance de glissement (m)

Le taux d'usure est exprimé en perte de volume par unité de distance parcourue ; il varie de manière linéaire avec la charge appliquée et il est inversement proportionnel à la dureté du matériau. Le coefficient d'usure K, dont les valeurs sont comprises entre 10⁻⁴ et 10⁻⁹, reflète l'amplitude du phénomène (usure sévère - usure modérée).

Cette loi a été reprise par de nombreux auteurs et adaptée à d'autres processus, notamment l'abrasion. Elle doit cependant être utilisée avec précaution car elle ne tient pas compte de tous les paramètres qui peuvent gouverner l'usure (notamment l'environnement). En réalité il n'existe pas de modèles d'usage général et chaque mécanisme nécessite une étude spécifique.

Les études tribologiques constituent une première approche de la prédiction de l'usure cependant il serait dangereux d'extrapoler les taux mesurés ou calculés (perte de matière en fonction de la distance parcourue) et d'en déduire l'endurance du système (durée d'utilisation pendant lequel la fonction est maintenue). La simulation par les essais permet de vérifier l'influence de paramètres bien déterminés et les résultats peuvent être corrélés – et non transposés - à l'usure des pièces en service.

Usure par adhésion

Le phénomène d'*adhésion* et l'état qui en résulte, l'*adhérence*, proviennent de l'établissement de *liaisons interatomiques au niveau des aspérités de contact*. Les forces d'adhésion sont généralement de type Van der Waals (énergies de liaison faibles, quelques dizaines de kJ/mole). Il peut arriver que des liaisons chimiques s'établissent (énergies de liaison fortes, quelques centaines de kJ/mole). C'est notamment le cas pour les métaux ; les liaisons chimiques établies sont couramment appelées *soudures* ou encore *micro jonctions*. Durant le glissement, les efforts nécessaires pour rompre les jonctions élémentaires contribuent à la force de frottement. Le site privilégié pour la rupture et l'ampleur de l'usure associée est conditionné par la nature des liaisons interatomiques établies [Sikorski, 1963]. Deux cas peuvent se présenter :

- si la jonction est moins résistante que les premiers corps (liaisons de type Van der Waals): la rupture a lieu dans le plan d'adhésion (défini par la position d'équilibre relative des deux surfaces, telle que les forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion se compensent). L'usure des deux surfaces est quasi nulle,
- la jonction est plus résistante que les premiers corps (liaisons chimiques) : la rupture se produit dans le matériau le moins cohésif . Cela se traduit par le *transfert de matière* (donc de masse) de la face la plus tendre sur la plus dure. L'endommagement peut être sévère et la conséquence la plus extrême est le *grippage*, c'est-à-dire l'immobilisation des surfaces soudées.

Notons que l'adhérence entre deux corps en contact peut être réduite en présence de contaminations (couches d'oxydes, molécules adsorbées) ou bien si la dureté ou la rugosité est élevée.

Usure par abrasion

L'usure abrasive est un processus de dégradation des surfaces par *déplacement et/ou enlèvement de matière sous l'action de particules dures* [OCDE, 1969]. De manière générale, il s'agit des aspérités d'une surface rugueuse ou bien de fragments détachés des premiers corps qui déforment (indentent, rayent...) un solide plus tendre [Zum Gahr, 1998].

Trois modes d'abrasion ont été identifiés, chacun conduisant à une cicatrice spécifique (figure I-23) :

- *le microsillon de labourage* : ce mode de déformation sans enlèvement de matière apparaît avec les surfaces *ductiles*, après le passage d'une particule de forme régulière et à faible capacité d'indentation,
- *rayure avec formation d'un microcopeau de coupe* : cela se produit à la surface d'un matériau ductile, avec une particule à angle vif orienté dans le sens du glissement. Mulhearn, Samuels et Sedricks définissent l'existence d'un angle d'attaque critique α_c à partir duquel le processus de coupe a lieu [**Mulhearn & Samuels, 1962 ; Sedricks & Mulhearn, 1963**],
- *éclats, arrachements par fracture* : ce type de dégradation concerne les surfaces *fragiles* abrasées par des protubérances à angles vifs correctement orientées.

Les différents modes d'endommagement par abrasion dépendent des caractéristiques de l'indenteur (taille, angularité, orientation, rapport de sa dureté à celle du matériau usé). Ils peuvent se manifester à des degrés variés et se superposer.

Usure par fatigue

L'usure par fatigue se manifeste sous forme de fissures dues aux variations cycliques de déformations plastiques d'origine thermique et/ou mécanique. Ce mécanisme est particulièrement fréquent dans le cas de frottement secs et matériaux céramiques.

Le site d'initiation de la fissuration dépend de l'homogénéité du matériau, de l'effort normal appliqué et de la sévérité des contraintes tangentielles induites par le glissement. Pour un coefficient de frottement inférieur à 0,3, le point de cisaillement est maximal dans le volume du matériau et l'amorçage des fissures se produisent notamment aux hétérogénéités de la microstructure. Pour un coefficient de frottement supérieur à 0,3, la contrainte de cisaillement est maximale en surface [**Hutchings, 1992**].

Les processus de dégradation correspondants aux deux situations évoquées sont décrits schématiquement aux figures I-24 (formation et croissance de microfissures sous la surface) et I-25 (fissuration superficielle). Dans le premier cas, le scénario est le suivant : les dislocations s'accumulent au niveau des défauts (inclusions, pores...) présentes dans les zones déformées plastiquement, donnant naissance à des microcavités puis à des fissures continues débouchant en surface [**Suh, 1973**]. Dans le second cas, une fissure amorcée en surface par l'accumulation de contraintes se propage puis s'interconnecte avec des fissures secondaires [**Buckley, 1981**]. Ces deux mécanismes peuvent conduire à la création de débris en forme d'écaille [**Flamand, 1989**]. Le phénomène de microfatigue est fréquemment rencontré dans le cas de mouvements de glissement alternés et répétés (fretting). Les roulements à bille sont particulièrement exposés à ce mode d'endommagement.

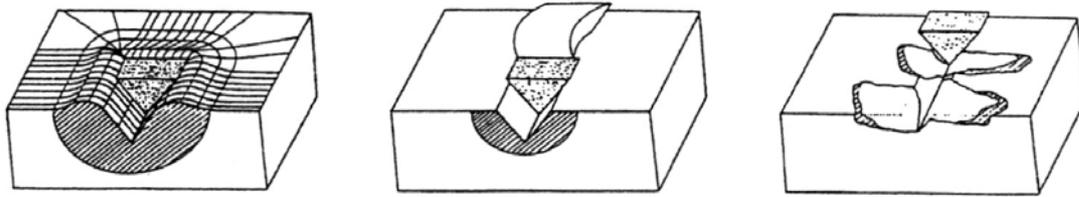


Figure I-23 : Empreintes d'abrasion
 (a) microsillon de labourage (d) microcopeau (c) micro-écailles

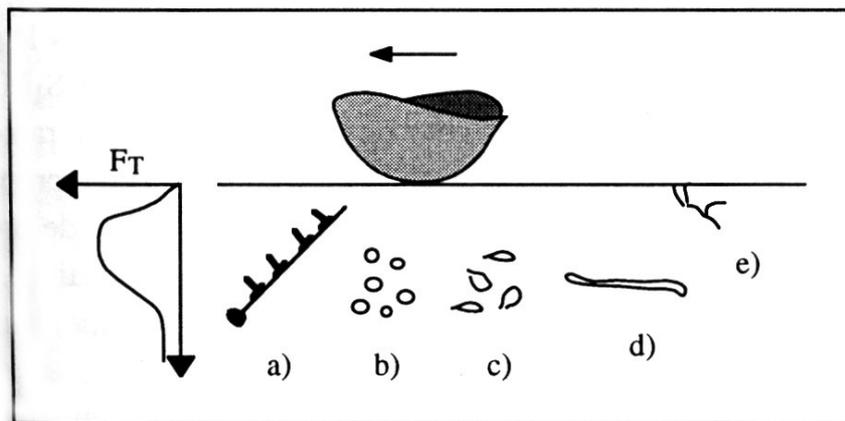


Figure I-24 : Processus de formation et croissance de microfissures en sous surface
 (a) accumulation de dislocations (b) formation de microcavités (c) extension des microcavités ou fissures (d) fissure continue (e) fissure en surface initiant les débris d'usure [Suh, 1973]

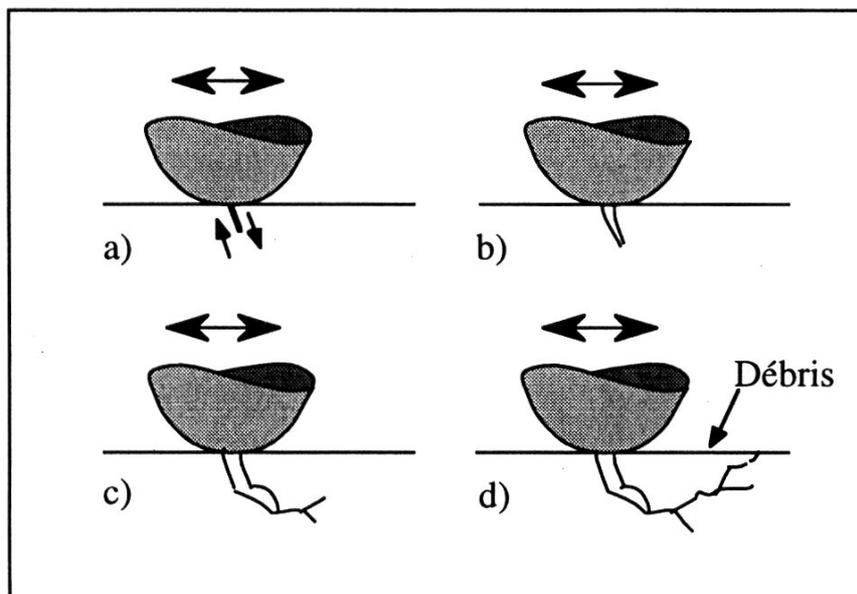


Figure I-25 : Processus de dégradation par fatigue
 (a) amorçage de fissures (b) propagation d'une fissure initiale (c) amorçage de fissures secondaires (d) formation d'un débris [Buckley, 1981]

Influence de l'environnement sur l'usure

En modifiant la composition voire la topographie des surfaces, l'environnement agit sur le comportement tribologique de l'ensemble des matériaux. Sous l'effet des pressions et des températures locales dues au frottement, les équilibres chimiques sont déplacés ; ainsi les processus physico-chimiques mis en jeu sont nettement accélérés par rapport à une situation statique [Mischler, 1993]. On parle alors de *réactions tribo-chimiques* ou de *tribo-réactions*. Malgré leur inertie chimique, les céramiques sont particulièrement exposées à la dégradation superficielle par l'action combinée du frottement et du milieu environnant [Jahanmir, 1994]. Etant donné les nombreux paramètres régissant le tribocontact (matériaux, frottement, milieu), il existe une multitude de réactions susceptibles de se produire et les répercussions sur l'usure sont spécifiques au système considéré. A titre d'illustration, voici quelques exemples :

- un film d'oxyde ou d'hydroxyde agissant comme un lubrifiant peut être formé à la surface de contact, par exemple avec le carbure et le nitrure de silicium [Fischer & Tomizawa, 1985] ou l'alumine [Gates & al, 1989]. Le mécanisme d'abrasion peut se superposer et détruire localement la couche passive. Il y a alors compétition entre la cinétique de formation du film et son élimination. Le taux d'usure dépend de la rapidité de passivation du matériau dans le milieu et de l'intensité de l'abrasion [Tomizawa & Fischer, 1986],
- l'attaque chimique des céramiques en milieu agressif a lieu préférentiellement aux joints de grains et contribue à l'usure en favorisant la décohésion des matériaux par rupture intergranulaire. Ce phénomène est très prononcé avec les zircons en présence d'eau dans le milieu [Fischer & al, 1987],
- Pour les matériaux polyphasés, l'attaque chimique différentielle des constituants peut conduire à un état de surface poreux lui-même propice aux diverses formes de dégradation (fatigue, corrosion...).

3.3.5. La lubrification

Par principe, le freinage est un cas de frottement sec. Normalement, le thème de la lubrification eût été hors de propos. Cependant, certains matériaux étudiés dans le cadre de la thèse nous ont amenés à nous y intéresser. En effet, les matériaux contenant du silicium libre dans la matrice ont montré des comportements tribologiques atypiques lors des tests à haute énergie. La formation d'une phase fluide à l'interface a été envisagée, les températures du contact ayant pu dépasser la température de fusion du silicium ($T_f = 1410^\circ\text{C}$). Les différents rôles et les applications des lubrifiants ne seront pas développés. Nous aborderons uniquement les divers régimes de lubrification, leurs caractéristiques et leurs conditions d'existence nécessaires à la compréhension du mémoire.

Un lubrifiant est un film (fluide ou solide) de faible résistance au cisaillement séparant les surfaces en contact glissant de deux corps massifs [Zambelli & Vincent, 1998], réduisant par conséquent le frottement et l'usure. L'épaisseur h du film dépend notamment de la vitesse

relative v des surfaces, de la viscosité η du lubrifiant et de la charge F_N induisant une pression p :

$$h \approx \sqrt{\frac{\eta v}{F_N}}$$

La courbe de Stribeck [**Stribeck, 1902**], présentée à la figure I-26, définit trois régimes de lubrification (limite, mixte et hydrodynamique) en fonction des paramètres de fonctionnement η , F_N et p . A l'origine cette représentation avait été établie pour connaître les conditions d'utilisation optimales de paliers (figure I-27). Les caractéristiques propres à chacun des domaines de lubrification définis par Stribeck sont décrites au tableau I-14. Les régimes mixtes et hydrodynamiques peuvent être nuancés en fonction de la géométrie, de la vitesse relative et de la pression du contact ; cinq cas de lubrification peuvent alors être recensés ; le tableau I-15 présente les épaisseurs du film et les gammes de coefficient de frottement correspondantes. Plusieurs peuvent coexister au même instant. Les régimes susceptibles de concerner les matériaux de l'étude sont bien sûr le frottement sec, mais aussi le frottement limite voire élastohydrodynamique. Ces derniers sont caractérisés par un film suffisamment fin pour permettre des interactions mécaniques (labourage) et/ou physico-chimiques (adhésion) entre les aspérités durant le frottement, par opposition au régime hydrodynamique où le film sépare complètement les surfaces ; le schéma de la figure I-28 illustre ces propos. Le mode de portance (film, aspérités) est un facteur essentiel dans le processus de frottement.

3.3.6. Températures de frottement

Dans le cas d'un frein, la majeure partie de l'énergie créée par frottement est dissipée sous forme de chaleur. Le flux thermique correspondant s'exprime sous la forme :

$$q = \frac{\mu F_n V}{A} = \mu p V = \tau V$$

q	flux de chaleur (W m^{-2})
μ	coefficient de frottement
F_n	charge normale appliquée (N)
V	vitesse de glissement (ms^{-1})
A	aire apparente de contact (m^2)
p	pression (Pa)
τ	contrainte de cisaillement (Pa)

Dans le cas de frottement non lubrifiés, les flux de chaleur sont énormes (plusieurs MW/m^2). L'échauffement du contact est susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques, thermiques et thermomécaniques des surfaces et de l'interface, donc de modifier les mécanismes d'accommodation de vitesse et d'usure mis en jeu. La détermination des

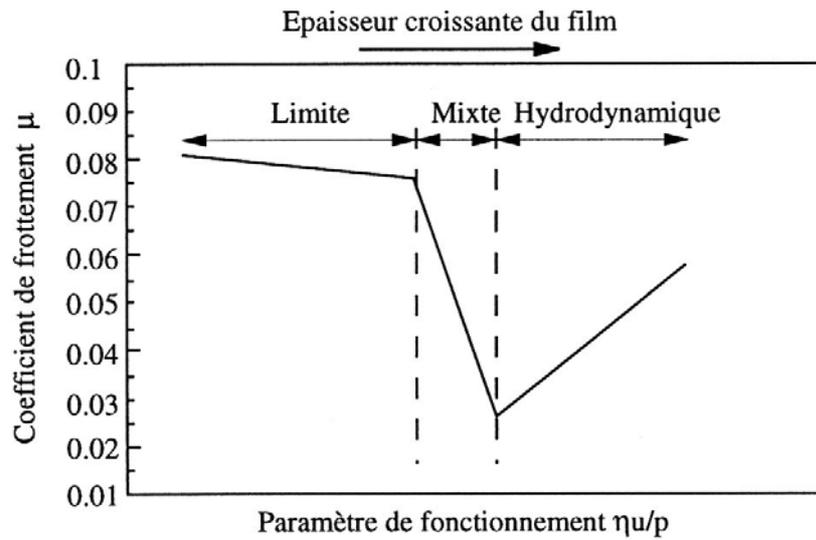


Figure I-26 : Courbes de Stribeck [Stribeck, 1902]
 (η étant la viscosité, u la vitesse et p la charge)

Région	Conditions d'essais	Processus de frottement
limite	Très fin film d'huile dû à : faible vitesse, basse viscosité, charge élevée	Adhésion et labourage par aspérités (usure sévère)
mixte	Le film d'huile croît en augmentant la vitesse/viscosité	Le frottement par cisaillement du fluide et des aspérités décroît en augmentant la séparation des surfaces
hydrodynamique	Film d'huile séparant complètement les surfaces	La résistance au cisaillement croît avec l'augmentation de l'épaisseur du film

Tableau I-14 : Les régimes de lubrification définis par la courbe de Stribeck [Stribeck, 1902]

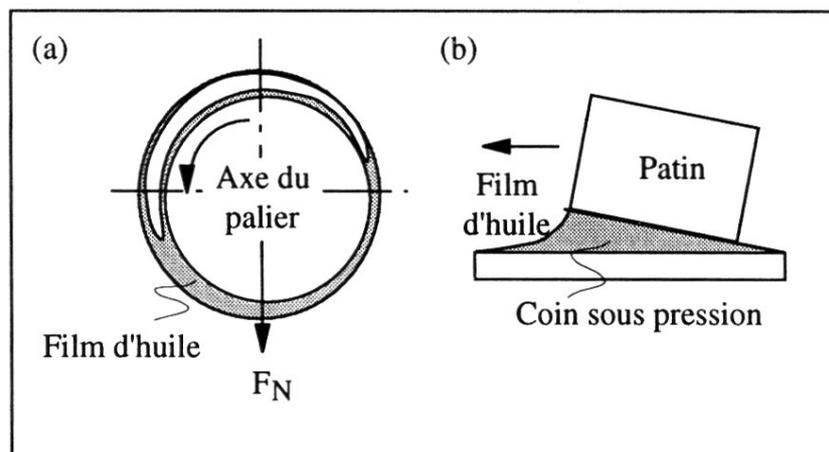


Figure I-27 : Paliers (a) rotatif (b) glissant

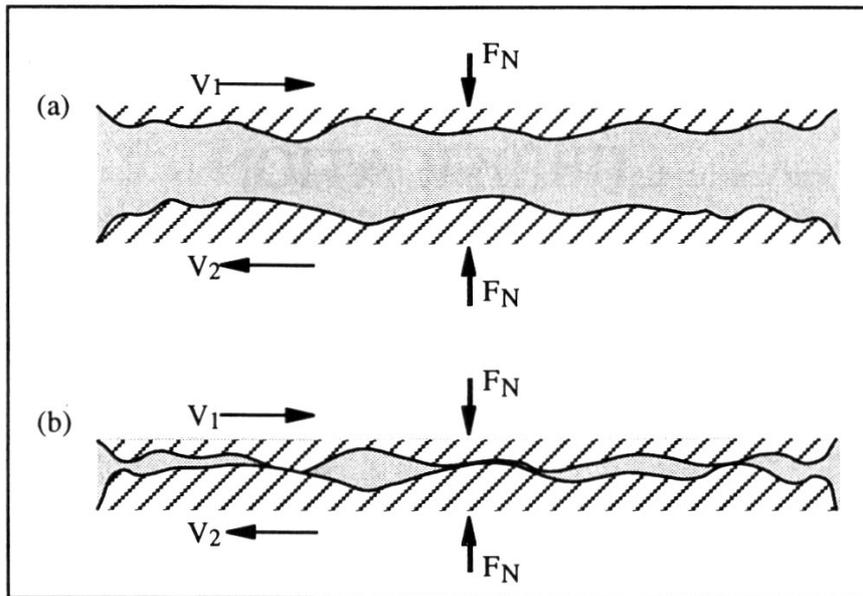


Figure I-28 : Représentation schématique d'un contact lubrifié (a) régime hydrodynamique (b) régime limite [Zambelli & Vincent, 1998]

Régime	Epaisseur du film en μm	Coefficient de frottement	Paramètres de fonctionnement	
			Géométrie	Charge / vitesse
hydro-dynamique	1 - 100	0,007 - 0,03	conforme	basse / haute
hydrostatique	1 - 100	0 - 0,03	conforme	basse / indépendante
élastohydro-dynamique	0,1 - 1	0 - 0,1	non conforme	haute / modérée - haute
limite	0,001 - 0,05	0,08 - 0,3	variable	haute / basse
sec	0,001 - 0,01	0,4 - 0,8	-	-

Tableau I-15 : Les cinq principaux régimes de lubrification [Zambelli & Vincent, 1998]

températures dans la zone de contact constitue l'une des préoccupations majeures des études de friction.

Prenons le cas d'un frotteur glissant sur une surface plane (configuration asymétrique). Si on néglige les pertes thermiques par convection et par radiation, on peut considérer en première approximation que le flux de chaleur dû au frottement est partagé entre les deux corps au niveau du contact puis dissipé dans le volume des pièces. Dans le cas du frotteur, la source de chaleur est statique alors qu'elle est en mouvement par rapport au plan. Selon le cas, la température moyenne de surface s'exprime sous l'une ou l'autre forme [Carslaw & Jeager, 1979] :

$$\theta_m = \theta_a + \frac{\delta qa}{k} \quad \text{pour le pion (source de chaleur statique)}$$

$$\theta_m = \theta_a + \frac{(1-\delta)qa}{k} \sqrt{\frac{\alpha}{va}} \quad \text{pour le plan (source de chaleur en mouvement)}$$

θ_m	température moyenne du contact (°C)
θ_a	température ambiante (°C)
δ	coefficient de partage de la quantité de chaleur entre les deux corps ($0 < \delta < 1$)
q	flux de chaleur (W m^{-2})
a	demi-largeur du contact (m)
k	conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
α	diffusivité thermique (m^2s^{-1})
v	vitesse de glissement (ms^{-1})

La température du surface dépend de nombreux paramètres ; la plupart d'entre eux sont difficiles à contrôler : par exemple la pression peut varier avec l'état de surface initial ou bien la topographie de l'interface, la conductivité thermique d'un matériau composite évolue avec l'orientation et le taux de fibres... d'où la complexité de ce type d'étude.

Au niveau du contact, deux températures peuvent être définies :

- la *température moyenne* θ_m établie sur la surface A_n ; si les conditions d'essais sont constantes, sa valeur est relativement stable en fonction du temps,
- la *température flash* θ_f (également appelée température éclair ou sur-température) : elle correspond à des événements locaux et brefs, attribués aux chocs des aspérités du contact, caractérisés par des valeurs de températures fluctuantes et très élevées par rapport à θ_m [Bowden & Tabor, 1950 et 1964].

Le schéma de la figure I-29 illustre ces températures, mises en évidence de manière expérimentale par Bowden à l'aide d'un thermocouple.

De nombreux travaux ont été effectués sur les aspects thermiques du frottement. Les valeurs de température indiquées dans la littérature sont relativement dispersées en raison de la variété des systèmes abordés. En pratique, toute mesure de température de surface est difficile à mettre en œuvre et les valeurs déterminées sont souvent très éloignées de la réalité. Le besoin de maîtriser les ordres de grandeur et de dégager des résultats exploitables par les industriels a conduit au développement de codes de calcul adaptés. Ils s'appuient sur les lois de la mécanique et de la thermique en intégrant un maximum de données concernant la géométrie des pièces et les caractéristiques des matériaux utilisés. Parmi les travaux les plus récents dans le domaine, on peut citer ceux de Denape et Laraqi [Denape & Laraqi, 2000].

3.3.7. Etudes tribologiques

Elles peuvent être entreprises pour évaluer le potentiel de matériaux pour une application donnée ou bien pour identifier les causes d'usure ou d'avarie rédhitoires à l'utilisation d'une pièce mécanique. Selon la fonction envisagée, les caractéristiques recherchées peuvent être très différentes (tableau I-16) :

Application	Frottement	Usure
Lubrification	Faible	Faible
Amortissement	Fort	Faible
Freinage	Fort	Faible
Usinage	Faible	Elevée

Tableau I-16 : Caractéristiques tribologiques recherchées pour diverses applications

L'analyse d'un système tribologique est relativement complexe du fait de la multiplicité des paramètres et des interactions possibles entre eux :

- conditions de sollicitations (rigidité du tribomètre, géométrie du contact, mode de mouvement, force, vitesse...),
- environnement : température, atmosphère (air à taux d'humidité variable, argon, azote, oxygène, vide),
- propriétés des matériaux (composition chimique, microstructure, orientation, température de fusion, module et limite d'élasticité, résistance à la rupture, dureté...) et des surfaces (rugosité, contamination, passivation).

La plupart des études de friction sont réalisées sur un dispositif appelé tribomètre. Il existe plusieurs configurations (figure I-30), qui se différencient par la géométrie et les dimensions des frotteurs employés, mais aussi par le type de mouvement relatif simulé : le *glissement continu* (bille ou pion / disque) ou *alterné* (pion à déplacement réciproque / plan), le *roulement* (pion / cylindre rotatif), le *pivotement* (quatre billes). En général, il est possible de contrôler la force normale appliquée, la vitesse, la durée d'un essai (ou nombre de cycles en glissement ou en pivotement, fréquence en mouvement alterné). Selon l'équipement, les

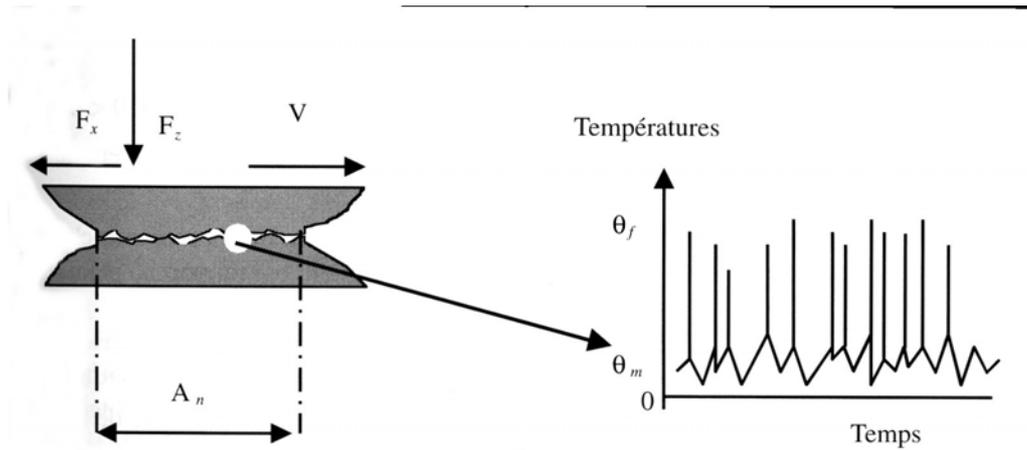


Figure I-29 : Schématisation de la température moyenne de contact et de la température éclair ou température flash

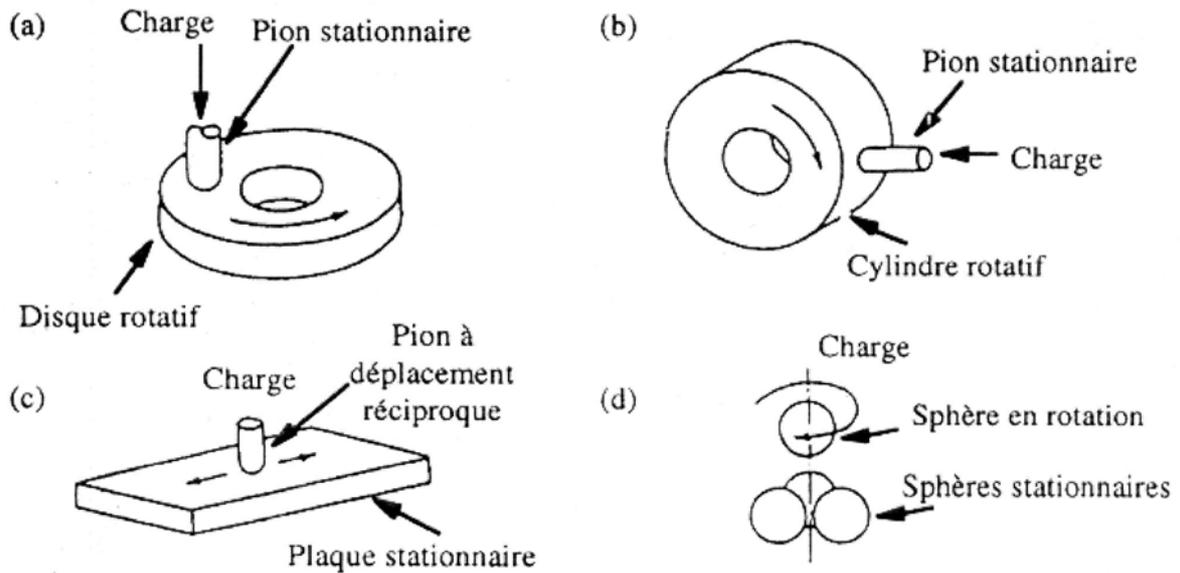


Figure I-30 : Différentes configurations de contact sur tribomètres

paramètres température, humidité relative, nature de l'atmosphère sont subis ou imposés. Les avantages des tribomètres sont la simplicité d'utilisation, la flexibilité dans le choix des paramètres, la possibilité d'isoler l'effet de l'un d'entre eux sur le frottement et l'usure. Cependant les conditions employées avec ce type d'installation sont très différentes de celles rencontrées dans l'application considérée et il est relativement déconseillé d'extrapoler les informations récoltées. La validation des matériaux ne peut être envisagée qu'après tests sur *banc d'essai*, à une échelle plus proche du système réel.

3.4. Comportement tribologique des composites à matrice céramique

Les caractéristiques tribologiques des C/C ne sont pas totalement connues en raison de la structure hétérogène de ces matériaux et des multiples conditions dans lesquels ils sont sollicités, notamment en freinage. De nombreuses études se sont inspirées du frottement du graphite (modèle pour tout types de carbones), largement décrit dans la littérature. La friction des composites C/C a généralement été abordée de manière empirique. Les travaux actuels tendent à affiner l'état des connaissances – en particulier l'influence de nombreux paramètres (pression, vitesse, température, environnement) sur les régimes de frottement et l'origine des transitions observées - par la quantification et la modélisation des phénomènes mécaniques et physico-chimique identifiés. Des efforts sont fournis par les chercheurs et les industriels afin de dégager des résultats exploitables permettant d'améliorer les performances des matériaux. Les études à propos du comportement tribologique des matériaux composites dont la matrice contient du carbure de silicium sont nettement moins avancées. Différents régimes de frottement ont été identifiés cependant les connaissances concernant les paramètres influents et les mécanismes impliqués demeurent très vagues.

3.4.1. Matériaux C/C

Le frottement des composites C/C présente des analogies avec celui du graphite, dont le comportement tribologique est étroitement lié à sa chimie superficielle [Gilmore, 1994]. Du fait de sa structure lamellaire, le graphite présente deux types de surface : les *plans de base* et les *surfaces prismatiques*, dont les énergies de surface théoriques ont été estimées – sous vide - à 1250 mJ/m² [Brennan, 1948] et 5000 mJ/m² [Bowden & Tabor, 1950]. Ces énergies de surface particulièrement élevées sont la plupart du temps abaissées par *chimisorption* de molécules de l'atmosphère environnante. Sous air, des fonctions oxygénées polaires (carbonyle, phénol, lactone...) issues de la dissociation de l'eau ou de l'oxygène stabilisent généralement les liaisons pendantes des surfaces prismatiques actives et des défauts des plans de bases (figure I-31). Ces fonctions superficielles constituent des sites de *physisorption* de molécules d'eau par liaisons hydrogène. Elles interviennent également dans les mécanismes d'oxydation. En effet, la graphite subit une gazéification en milieu oxydant dès 450°C environ ; les réactions suivantes peuvent se produire :



Le processus correspondant est illustré à la figure I-32; il comporte trois étapes : adsorption d'oxygène, réarrangement des fonctions et désorption des oxydes de carbone [Ahmed & Back, 1987]. La réactivité des carbones diminue d'autant plus que leur caractère graphitique est prononcé : l'augmentation de la taille et la réorientation des cristallites pendant le traitement thermique tendent à réduire la proportion d'atomes de bords de plans (surfaces prismatiques).

Le graphite est connu pour ses propriétés autolubrifiantes ; pendant très longtemps, elles furent expliquées par l'existence de plans de cisaillement privilégiés (plans de clivage) grâce à la structure cristalline lamellaire [Bragg, 1928]. Cette hypothèse fut remise en cause avec la découverte de régimes de frottement élevés. Il fut alors démontré que les propriétés de lubrification du graphite ne sont pas intrinsèques mais gouvernées par l'interaction des surfaces avec l'environnement [Savage, 1945].

Le graphite et les composites C/C présentent trois régimes de frottement : bas, haut, transitoire [Yen, 1996 ; Yen & al, 1997]. Le coefficient de frottement et l'usure sont faibles en frottement bas (propriétés lubrifiantes) ; ils sont élevés en frottement haut et l'usure est particulièrement importante aux premiers instants de ce régime, avec l'émission de débris très fins. Ce phénomène est connu sous le nom de *dusting* [Lancaster, 1975]. Le régime de transition est caractérisé par l'instabilité du coefficient de frottement (figure I-33) ; la fréquence et l'amplitude des pics transitoires augmente au fur et à mesure que les conditions de frottement (pression apparente de contact, vitesse de glissement, température de masse) s'approchent de valeurs critiques pour une atmosphère donnée. Des courbes de transition peuvent être tracées. Les limites des domaines sont étroitement liées à l'énergie dissipée dans le contact. Nous distinguerons les études fines réalisées sur tribomètre pion-disque où l'influence de chaque paramètre peut être isolée, et les comportements déterminés à partir de simulation de freinages aéronautiques, en configuration disque-disque où les paramètres pression, vitesse et température sont couplés et l'environnement subi.

La figure I-34 présente une courbe établie par Gilmore pour un matériau composite C/C testé en géométrie pion/disque [Gilmore, 1994]. D'une manière générale, la sévérité des conditions nécessaires (produit de la pression par la vitesse) pour atteindre le frottement haut présente un minimum vers 200°C. Gilmore montre que cela coïncide avec un maximum des interactions adhésives, de nature acido-basique, favorisant le départ en frottement haut à cette température. Ce type de courbe permet également de visualiser qu'à pression et vitesse fixées, il est possible de définir deux températures critiques, dans la gamme 20-400°C, l'une inférieure à 200°C (T_{c1}), l'autre supérieure (T_{c2}), entre lesquelles le frottement est élevé (voir aussi figure I-35). Cela s'explique par le fait que le régime de frottement est gouverné par l'équilibre dynamique entre la formation des liaisons pendantes par la friction (par rupture des cristallites) et leur désactivation par chimisorption de molécules environnantes (eau, oxygène, azote, hydrogène, etc). La température contrôle les cinétiques d'adsorption / désorption [Lancaster, 1975] et la valeur critique dépend de manière complexe de la pression partielle

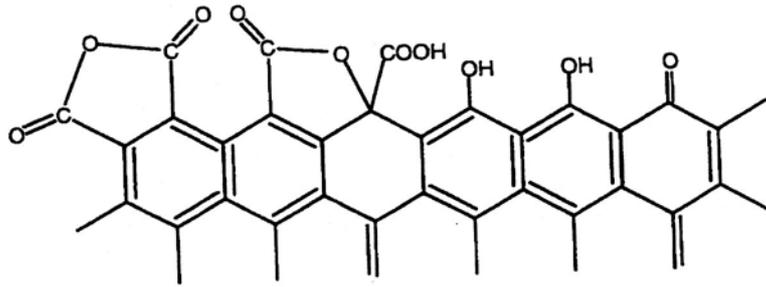


Figure I-31 : Fonctions oxygénées sur les surfaces prismatiques [Boehm, 1984]

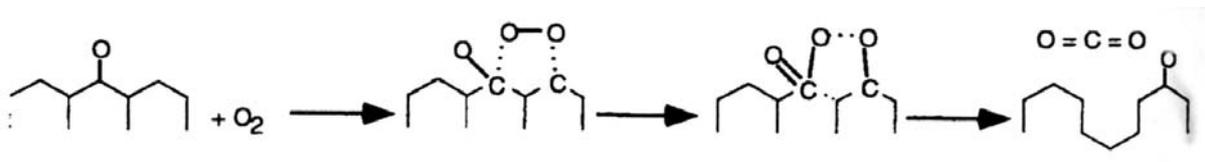
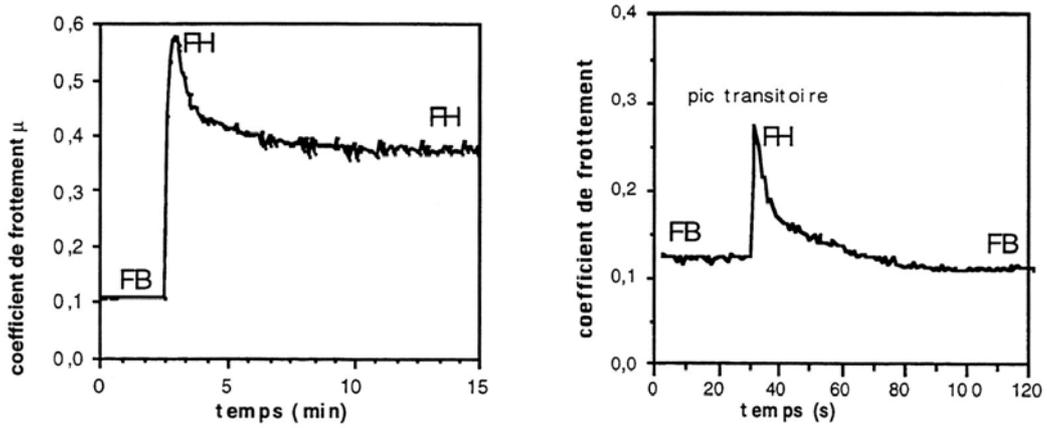


Figure I-32 : Mécanismes d'oxydation du graphite [Ahmed & Back, 1987]



FH : frottement haut, FB : frottement bas

Figure I-33 : Frottement des C/C : pic transitoire [Gilmore,1994]

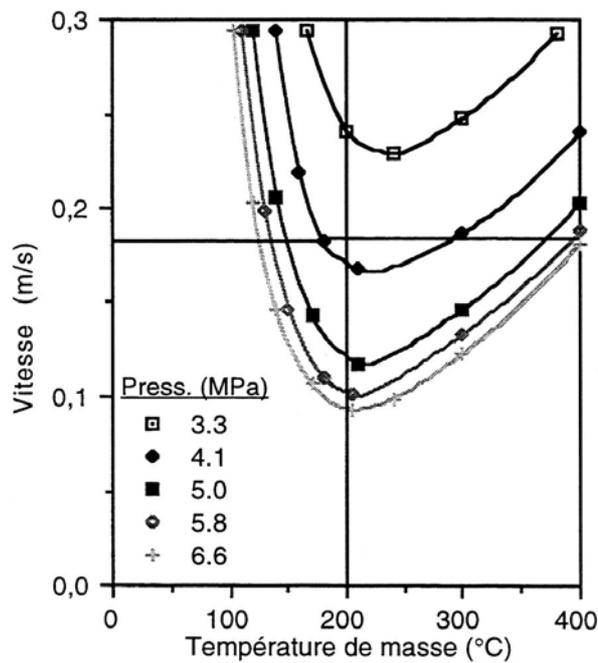


Figure I-34 : Frottement des C/C : vitesse critique en fonction de la température pour diverses pression de contact [Gilmore,1994]

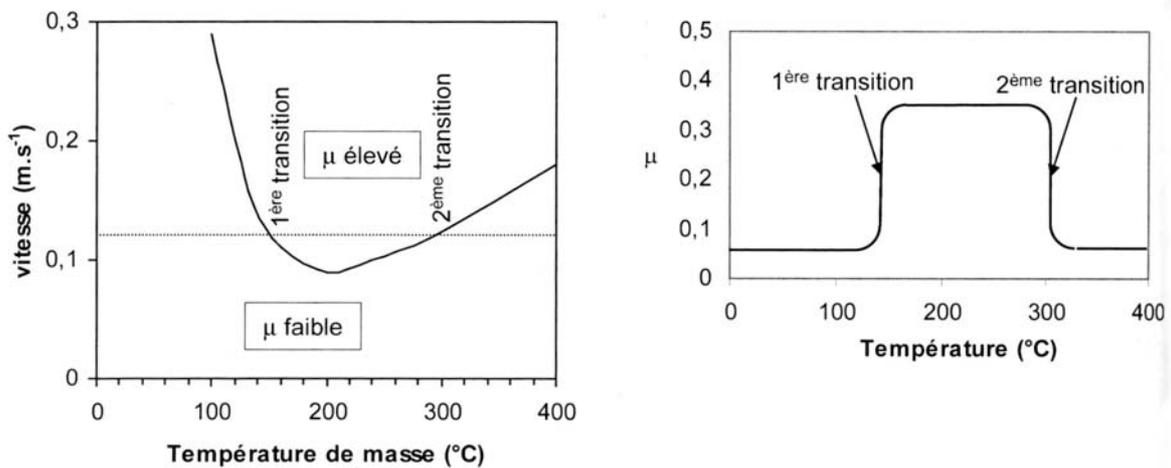


Figure I-35 : Transitions de frottement des C/C

des contaminants présents dans l'atmosphère et des facteurs influençant la température flash (au niveau des aspérités) tels que la charge, la vitesse, les propriétés thermiques du matériau, la rugosité, etc. Gilmore puis Lochet prennent également en compte l'effet de la vitesse sur le taux de sites actifs créés [Gilmore, 1994], [Lochet, 1998].

Différentes études réalisées sur tribomètre, dans une gamme de température limitée ($< 400^{\circ}\text{C}$) ont permis d'identifier les mécanismes à l'origine des régimes de frottement rencontrés :

- $T < T_{c1}$: le frottement bas ($\mu \approx 0,05-0,1$) résulte de la *chimisorption de molécules d'eau*, de manière prédominante par rapport aux autres espèces gazeuses. Savage a d'abord montré que seules les surfaces prismatiques sont responsables du frottement faible [Savage, 1951]. Walker et Janov ajoutaient que le rôle des plans de base était secondaire [Walker & Janov, 1968]. Lancaster a précisé que la chimisorption n'est pas directe mais assurée par la migration de molécules d'eau initialement physisorbées sur les plans de base, jouant le rôle de *réservoirs* [Lancaster & Pritchard, 1980],
- $T_{c1} < T < T_{c2}$: lorsque la température critique T_{c1} est atteinte (échauffement par friction), les molécules d'eau physisorbées sont désorbées et les réservoirs ne neutralisent plus les sites actifs. Les liaisons insaturées des surfaces prismatiques conduisent à des interactions adhésives fortes et peuvent provoquer le frottement haut [Lancaster & Pritchard, 1981]. En général, $\mu \approx 0,3-0,35$. Un régime stable s'installe si les conditions critiques sont dépassées, sinon des pics transitoires apparaissent. Gilmore les explique de la manière suivante : l'épuisement des réservoirs locaux entraîne le départ en frottement haut ; l'usure de la zone concernée transfère la portance de la charge vers d'autres endroits, où des réservoirs sont encore disponibles. Le frottement bas reprend, jusqu'à ce que toutes les molécules d'eau soient chimisorbées et un nouveau cycle commence [Gilmore, 1994],
- $T > T_{c2}$: le frottement bas ($\mu \approx 0,05-0,1$) résulte de la *chimisorption de l'oxygène*, qui réduit les interactions adhésives [Gilmore, 1994 ; Yen, 1995].

La géométrie du contact influence fortement le comportement tribologique des composites C/C dans la mesure où elle conditionne les échanges thermiques et l'accès des molécules environnantes. Gomes et al remarquent, en configuration pion-disque, que l'usure du disque est supérieure à celle du pion ; ils attribuent ce phénomène à la fatigue cyclique d'origine thermique subie par le disque [Gomes & al, 2001]. Venkataraman et Sundararajan déterminent la valeur de $(PV)_{crit}$ nécessaire pour provoquer le régime transitoire (dusting) ; en configuration disque/disque elle est de $1,5 \text{ MPa m s}^{-1}$ alors que la géométrie pion/disque requiert 25 MPa m s^{-1} [Venkataraman & Sundararajan, 2002]. Ils définissent également une température interfaciale critique de $330-400^{\circ}\text{C}$, mesurée à l'aide d'un thermocouple débouchant en surface.

Les travaux de la littérature concernant le frottement des C/C en géométrie disque-disque couvrent une gamme de température plus étendue, se rapprochant des conditions rencontrées sur un frein d'avion. Yen et Ishihara ont effectué des tests sous air jusqu'à 1800°C . Ils ont noté deux transitions de frottement, la première vers $150-200^{\circ}\text{C}$ attribuée à la désorption de l'eau, la seconde vers $650-700^{\circ}\text{C}$ correspondant à la désorption de l'oxygène. Notons que ces

observations sont en accord avec les mécanismes identifiés en géométrie pion-disque. Le coefficient de frottement bas se situe aux alentours de 0,1-0,2 et celui du régime haut entre 0,25 et 0,5 selon les conditions [**Yen & Ishihara, 1996 a et b**].

Les études réalisées en géométrie disque-disque ont permis de souligner l'importance de la topographie du contact sur le coefficient de frottement et la vitesse d'usure. Les fragments de fibres et de matrice produits par le frottement et piégés entre les disques peuvent être broyés, compactés jusqu'à former un film de transfert cohésif adhérent aux premiers corps [**Lee & al, 2002**]. On distingue deux types de morphologies de troisième corps sur les surfaces frottantes :

- les films rugueux d'aspect mat, constitué de particules micrométriques peu cohésives ; leur caractère abrasif est responsable de coefficients de frottement et de vitesses d'usure élevés,
- les films lisses et brillants, formés de débris submicroniques ; ils possèdent des propriétés lubrifiantes.

Chen et al [**Chen & al 1996, a et b**] proposent le scénario suivant : le frottement débute avec la formation d'un film fin, lisse et brillant (type I) puis de gros débris rapidement détachés le détruisent, formant un lit de poudre abrasive (type II). Cette évolution est marquée par un pic du coefficient de frottement et l'accroissement de l'usure. Par compaction et réagglomération, le deuxième film peut en donner un troisième, lisse et brillant, plus épais, dense et stable que le premier. Le frottement et l'usure sont à nouveau réduits mais restent plus élevés qu'au début de la séquence. Un taux d'humidité faible et une vitesse de glissement élevée favorisent la formation du film de type II ; au contraire une humidité forte et une vitesse modérée conduisent à la morphologie III.

Murdie et al ont observé les états de surface de disques testés en conditions aéronautiques : manœuvres à l'aéroport, atterrissage normal, arrêt d'urgence [**Murdie & al, 1991**]. A basse énergie (freinage au sol), les deux types de transfert (aspect mat ou brillant) coexistent mais le film mince de fines particules agglomérées n'est pas assez épais et l'action abrasive des gros débris prédomine. Ce sont dans ces conditions que l'usure des disques est la plus importante. La température de masse se situe dans le domaine du régime transitoire, accompagné du phénomène de dusting [**Yen & al, 1997**]. A haute énergie (atterrissage), un film de transfert lisse fortement adhésif recouvre les surfaces et joue le rôle de lubrifiant solide. L'usure est modérée et le coefficient reste élevé, ce qui peut paraître surprenant ; on peut supposer que la composante adhésive contribuant à la force de frottement est très forte. Après simulation d'un freinage de détresse, les disques présentent les deux types de transfert répartis en bandes sombres et en bandes lustrées. Yen et Ishihara attribuent cet état de surface aux différences de pression à l'échelle locale. Si la pression est élevée, la surface sera couverte de débris lui conférant un aspect rugueux ; si la pression est suffisamment faible, un film mince de particules agrégées pourra être maintenu à la surface, qui aura un aspect poli [**Yen & Ishihara, 1994**].

A partir de 450°C environ, l'usure oxydante se superpose à l'usure par frottement (abrasive, adhésive). La perte de masse du matériau C/C est significative à partir de 650°C et ce mécanisme d'usure devient prédominant. Le contact est affecté, cependant l'attaque a lieu essentiellement sur les surfaces extérieures des disques, plus exposées. Au delà de 1000°C, les inhibiteurs d'oxydation couvrant les faces externes perdent leur efficacité et la tenue mécanique des disques peut-être sérieusement dégradée [Yen & Ishihara, 1996 b]. L'usure par frottement (adhésion et labourage) peut être calculée à partir de la densité et des variations de cote des pièces. La mesure de la perte de masse tient compte à la fois de l'usure par frottement et de l'usure oxydante. Par différence, il est possible de déterminer l'ampleur de la dégradation par oxydation.

Le comportement tribologique des composites C/C est aussi étroitement lié à sa microstructure et à sa densité, par conséquent à la nature et la texture du renfort fibreux, et au mode d'élaboration de la matrice. Les disques de freins C/C constitués de fibres PAN et d'une matrice de pyrocarbone élaborée par CVI isotherme (I-CVI) sont les plus répandus.

Concernant les fibres, Hutton et al. indiquent que leur orientation par rapport au plan défini par le contact influence les films de transfert. Les fibres longitudinales favorisent le maintien de films protecteurs, constitués de feuillets de pyrocarbone d'abord cisailés puis étalés sous l'effet du frottement. Aux faibles vitesses de glissement, les fibres transverses sont rompues et les fragments produits abrasent les surfaces. Les vitesses élevées permettent de surmonter ce phénomène et les couches protectrices peuvent se développer [Hutton & al, 2001]. Concernant la texture du renfort fibreux, Lu et al. précisent qu'un aiguilletage fin et dense est préférable pour bénéficier d'un coefficient élevé et stable [Lu, 2002].

La matrice pyrocarbone de type laminaire rugueux offre les meilleurs propriétés tribologiques par rapport aux autres types de matrices [Savage, 1993 ; Zou & al, 2002]. La résistance à l'usure peut être améliorée si le PyC LR est déposé par les techniques de CVI pulsée P-CVI [Tai, 2002], à flux gazeux forcé F-CVI [Luo, 2002] ou s'il subit un traitement de graphitisation [Zou & al, 2002].

3.4.2. Matériaux C/SiC et C/C-SiC

En frottement sec, l'utilisation des céramiques monolithiques n'est possible qu'en présence de lubrifiants solides : graphites, sulfures, borures, fluorures... [Sloney, 1982]. Les structures composites SiC-C ont suscité un vif intérêt pour leurs performances par rapport au SiC monolithique, dans la mesure où le carbone est susceptible de procurer une réduction du frottement et de l'usure en développant des propriétés autolubrifiantes aussi longtemps qu'il reste piégé dans le contact [Yamamoto & Ura, 1991]. En freinage, la démarche est inverse : en introduisant du carbure de silicium dans la matrice du composite C/C, on espère améliorer ses propriétés tribologiques, en bénéficiant de la très grande dureté et de la stabilité chimique du SiC. Les publications concernant les mécanismes de friction des matériaux C/C-SiC ou C/SiC sont rares, notamment dans le cadre de leur application en freinage. En revanche la littérature évoquant le comportement tribologique du SiC monolithique est très abondante et

traite de l'influence de nombreux paramètres. Bien que les données soient relativement disparates et les conditions d'étude souvent éloignées des nôtres, la synthèse de la friction du carbure de silicium est un point essentiel à la compréhension du mémoire. Au cas où le matériau ne frotte pas contre lui-même, la nature de la contreface est précisée.

Frottement des composites C/SiC

Ju et al se sont intéressés au frottement du SiC monolithique contre lui-même, en configuration disque-disque, à l'air ambiant. Ils constatent que les débris détachés sont peu cohésifs et rapidement éjectés du contact ; l'usure est élevée. Les auteurs montrent qu'elle peut être réduite de 35% si le disque antagoniste contient 10%_{vol.} de carbone sous forme de fibres ex-brai à caractère hautement graphitique (composite C/SiC). Ils mettent en évidence le transfert du carbone issu du matériau composite sur la surface du disque en SiC monolithique ; le film formé minimise l'endommagement des premiers corps [Ju & al, 2000].

Fournier et al ont étudié la friction de matériaux C/SiC (fibres ex-PAN ou ex-brai, matrice en SiC fritté), en géométrie disque/disque, sous air [Fournier & al, 1999]. Les pressions et vitesses employées ont contribué à l'échauffement du contact à hauteur de plusieurs centaines de degrés (contact rouge et particules d'usure incandescentes dans les conditions les plus extrêmes). Le début du test, jusqu'à une distance critique, est caractérisé par un coefficient de frottement de l'ordre de 0,2 ; l'examen des surfaces indique la présence d'un film de graphite adhérent aux premiers corps. Les fibres sont à l'origine de ce régime d'auto-lubrification ; la distance critique est d'autant plus longue que leur caractère graphitique est prononcé et que le nombre de fibres par faisceau est élevé. Au delà, une transition abrupte vers un régime de frottement haut se produit (la valeur de μ dépend des conditions de pression et de vitesse). L'usure est cent fois plus importante que celle de la première phase de glissement. Le troisième corps est abondant ; il forme un lit de poudre dans lequel ont été identifiés des particules de SiC, des fragments de fibres et des plaques de graphite. Les auteurs proposent le scénario suivant : l'endommagement de la matrice par fatigue conduit à la décohésion de grains de SiC, facilitant le déchaussement des fibres par flexion répétées ; d'autre part les particules de SiC émises détruisent le film de graphite. Un mécanisme similaire de dégradation de disques en C/SiC frottant contre un pion en acier ou en alumine est signalé par Paris et al [Paris & al, 2001].

En résumé, les composites C/SiC semblent présenter deux régimes de frottement, sous air ambiant : un régime d'auto-lubrification, caractérisé par un coefficient de frottement et une usure faibles (notons que les valeurs sont légèrement supérieures à celles des C/C en frottement bas), et un second régime pour lequel le coefficient de frottement et l'usure sont particulièrement élevées (les valeurs issues de la littérature varient entre $\mu_{\min} = 0,5$ et $\mu_{\max} = 2,5$ selon les conditions des tests). L'usure est multipliée par dix voire cent par rapport au premier régime. Le paramètre gouvernant la transition est a priori lié à l'énergie (pression, vitesse, température). Cela avait été pressenti par Gilmore, dans le cadre d'une étude de

matériaux C/C utilisés en freinage aéronautique : il montrait que l'ajout de carbure de silicium dans le matériau lors de sa fabrication permettait d'abaisser les conditions critiques de transition par rapport aux composites C/C [Gilmore, 1994].

Pour ce qui est des matériaux composites à matrice mixte, désignés C/C-SiC, le taux et la répartition du carbure de silicium présent dans la matrice agit certainement sur le comportement tribologique. Fillion s'est intéressé aux C/C-SiC à matrice séquencée PyC-SiC (couches de 0,1-0,2 μm d'épaisseur dans la matrice de pyrocarbone) avec des proportions de SiC variables (de 0,7 à 9,4%_{mass.} / de 0,4 à 6,2%_{vol.}). Il montre que dès les plus faibles taux, les valeurs de coefficient de frottement et d'usure sont supérieures à celles d'un C/C testé dans les mêmes conditions (pion-disque) ; d'autres part elles croissent avec le pourcentage de SiC. A taux identique, le SiC à l'état de grains disséminés dans la matrice produit un effet beaucoup plus modéré sur le frottement [Fillion, 2000].

Le taux de SiC adéquat pourrait dépendre des conditions de sollicitation du matériau. Un brevet déposé par Honeywell définit une gamme de pourcentage massique de SiC optimale (0,01-0,5%) pour laquelle l'usure est moindre par rapport aux composites C/C utilisés sur les freins d'avions, tout en conservant un coefficient de frottement équivalent [Matsumoto & al, 2002]. Les matériaux étudiés par le DRL de Stuttgart à l'origine des disques de frein CMC commercialisés par Mercedes et Porsche contiennent 30 à 60%_{vol.} de carbure de silicium (ainsi que 2 à 10%_{vol.} de silicium libre) [Krenkel, 2002].

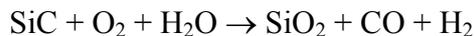
L'effet de l'environnement sur le frottement des C/C-SiC et C/SiC n'a pratiquement jamais été abordé dans la littérature. Il serait intéressant d'établir si ces composites sont moins sensibles à ce paramètre que ne le sont les C/C.

Frottement du carbure de silicium

Le carbure de silicium a fait l'objet de nombreuses études tribologiques. Elles montrent que le milieu environnant le contact, les pressions et les températures locales gouvernent le régime de frottement et les mécanismes d'usure. Les publications sont nombreuses et il n'est pas rare que les résultats divergent ou s'opposent. Quelques tendances peuvent cependant être dégagées.

L'humidité de l'air possède un rôle ambivalent : elle peut à la fois favoriser la rupture intergranulaire et l'agglomération des grains détachés. Son action est souvent modulée par d'autres paramètres tels que la pression de contact ou la vitesse de glissement. Les figures 36 et 37 illustrent respectivement les effets du taux d'humidité et de la charge sur le coefficient de frottement (géométrie pion-disque) ; celui-ci présente une diminution au cours du glissement [Takadoun & al, 1994 a et b]. Pour le taux d'humidité le plus faible, la décroissance est progressive et μ conserve une valeur haute ; les auteurs observent l'émission d'une grande quantité de débris. Pour les taux supérieurs, μ décroît de manière plus franche.

La distance critique est d'autant plus courte que l'humidité est forte (figure I-36) ou que la charge est faible (figure I-37). La chute de μ correspond à la formation d'un film de silice hydratée. Les réactions globales sont les suivantes :

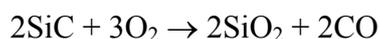
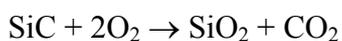


Cette couche de troisième corps couvre la surface et réduit les contraintes locales donc l'usure. Des observations similaires ont été réalisées par Fischer et al [Fischer & al, 2000].

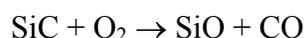
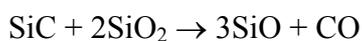
Le frottement dans l'eau ou en solutions aqueuses donne lieu à des réactions hydrothermales (favorisées par les pressions et températures locales) : l'oxydation du carbure de silicium conduit à la formation de silice qui ensuite se dissout. L'état de surface est alors extrêmement lisse ($R_a < 5\text{nm}$) et exempt de débris [Tomizawa & Fischer, 1986], [Kitaoka & al, 1994], [Fischer & al, 2000].

L'effet de l'oxygène a été abordé par Andersson et Blomberg [Andersson & Blomberg, 1994]. Les essais ont été effectués en configuration pion-disque, dans une large gamme de vitesse ($0,2\text{-}4\text{ ms}^{-1}$), sous air ; les auteurs partent du principe que la vitesse régit la pression partielle d'oxygène du contact. D'après leurs observations (coefficient de frottement, usure, aspect des surfaces), ils distinguent deux types de réactions tribochimiques impliquant l'oxygène, en fonction de la vitesse de glissement :

- faibles vitesses ($< 1\text{ ms}^{-1}$) : le carbure de silicium est oxydé si la température locale dépasse 575°C environ (tribo-oxydation passive). Un film de silice amorphe est visible à la surface du disque et l'usure est faible. Les réactions sont les suivantes :



- vitesses élevées ($> 1\text{ms}^{-1}$) : l'atmosphère réductrice et la température locale élevée ($> 1000^\circ\text{C}$) peut provoquer le dégagement de monoxydes de carbone et de silicium (tribo-oxydation active). Une poudre très fine de couleur marron (mélange de SiC et de SiO_2) est produite de manière abondante, l'usure est importante. Les réactions sont les suivantes :



D'autres auteurs aboutissent à des conclusions identiques. Xiao et Senda affirment que l'oxydation du SiC devient notable à partir de 600°C ; l'analyse chimique de débris isolés indique que le cœur est constitué de SiC et la surface de SiO_2 amorphe [Xiao & Senda, 1997]. Cranmer et Galuska annoncent également l'oxydation partielle du carbure de silicium sous l'effet du frottement, à partir de $650\text{-}725^\circ\text{C}$. [Cranmer & Galuska, 1986].

Sous **atmosphère inerte** ou sous **vide**, à haute température, le SiC peut se décomposer et former une couche de graphite nanométrique lubrifiante. Ce phénomène est décrit par Miyoshi et al dans le cas d'un pion en fer glissant sur un plan en SiC ; à partir de 800°C , le

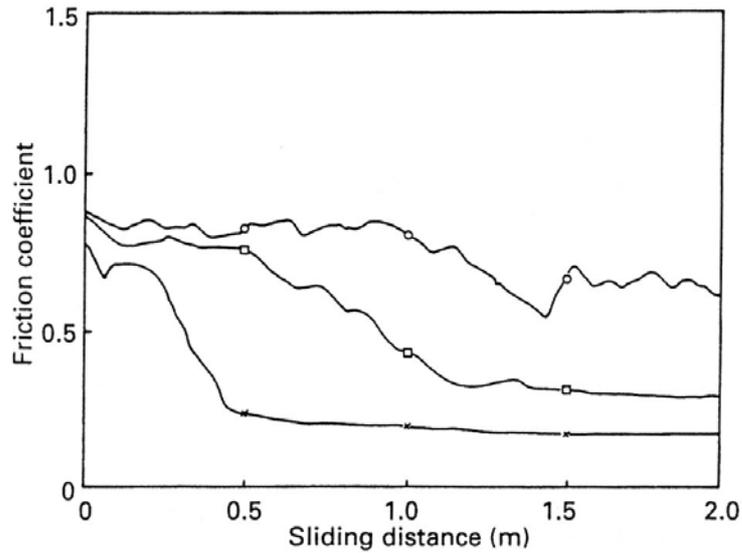


Figure I-36 : Frottement SiC sur SiC : variations du coefficient de frottement avec la distance de glissement. Charge : 30N ; vitesse de glissement : 2 mm.s⁻¹ ; température : 19°C ; humidité relative (○) 20% ; (□) 50% ; (×) 90% [Takadoum & al, 1994a]

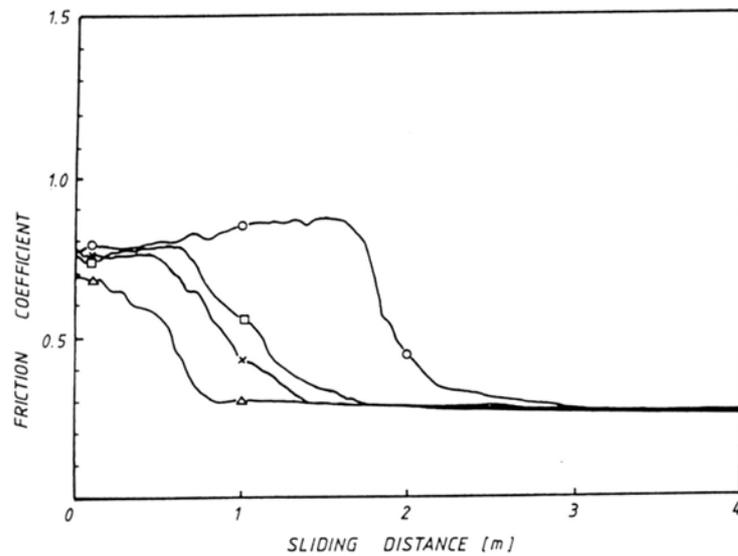


Figure I-37 : Frottement SiC sur SiC : variations du coefficient de frottement avec la distance de glissement. Charge (Δ) 5N ; (×) 30 N ; (□) 50N ; (○) 100N ; vitesse de glissement : 2 mm.s⁻¹ ; température : 19°C ; humidité relative : 50% [Takadoum & al, 1994b]

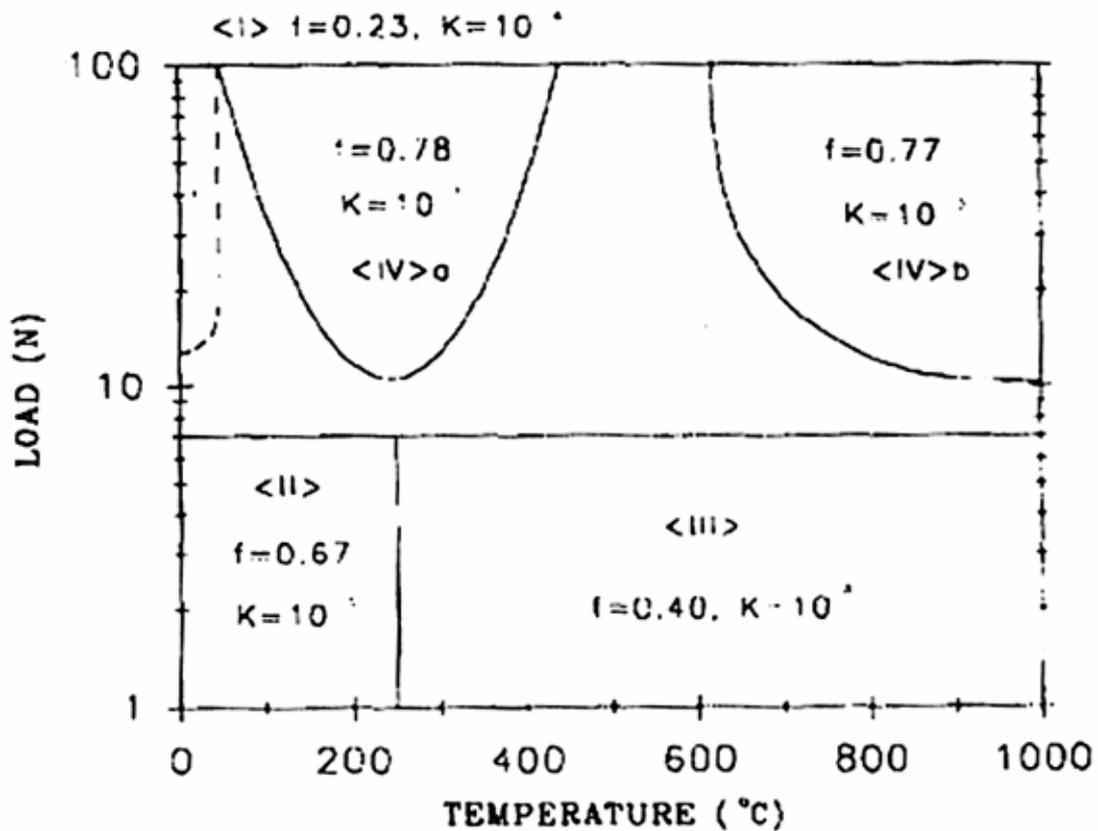


Figure I-38 : Diagramme de friction SiC sur SiC [Dong & al, 1995]
(les valeurs de coefficients de frottement et d'usure sont reportés au tableau I-17)

Zone	Conditions	μ_{moy}	K^*	Aspect de la surface	Mécanisme d'usure
I	charge > 10N T° ambiante HR > 60%	0,23	10^{-4}	Présence d'un film de silice hydraté	Réactions tribochimiques entre la surface du SiC et l'humidité environnante
II	charge < 10N T < 250°C	0,67	10^{-4}	Lisse, avec quelques traces de labourage / abrasion	Polissage
III	charge < 10N 250°C < T < 1000°C	0,40	10^{-4}	Surface polie Présence de particules cylindriques	Tribo-oxydation (éventuellement favorisée par les agents de frittage)
IV	charge > 10N (hors conditions I)	0,78	10^{-3}	Rugueuse Couverte de débris	Microfissuration

* Facteur d'usure

Tableau I-16 : Caractéristiques tribologiques des quatre domaines de friction SiC contre SiC définis par Dong & al [Dong & al, 1995]

(en dehors de ces zones, plusieurs mécanismes interviennent ; les valeurs du coefficient de frottement et l'usure sont une moyenne pondérale de celles des domaines limitrophes)

coefficient de frottement s'effondre, passant de 1 à 0,3-0,4 (valeurs typiques du frottement du graphite sous vide) [Miyoshi & al, 1983].

L'effet simultané de la **charge** (3,2-98N) et de la **température** (23–1000°C) sur le comportement tribologique du SiC a été largement étudié par Dong *et al*, en configuration bille/plan, sous air humide (HR=50-70%) [Dong & al, 1995]. La carte de friction établie à partir de ces travaux est présentée figure I-38. Elle comporte quatre zones dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau I-16. L'examen approfondi de nombreuses publications à ce sujet montre que les limites des domaines peuvent varier considérablement avec la géométrie du contact et les caractéristiques propres des matériaux SiC employés. La représentation de Dong et al a été sélectionnée car elle illustre bien les aspects mécaniques (circulation de particules dures) et tribochimiques (formation de films, particules cylindriques) récurrents dans les travaux sur le frottement du carbure de silicium. Plusieurs points méritent d'être soulignés : le coefficient est compris entre 0,2 et 0,4 lorsque la tribochimie prédomine ; il se situe entre 0,6 et 0,8 si un effet mécanique l'emporte. La microfissuration représente le mode d'endommagement le plus sévère.

Platon et Berthier avaient déjà observé des phénomènes similaires en les interprétant en termes de mécanismes d'accommodation de vitesse [Platon & Berthier, 1992]. Deux catégories de troisième corps ont été identifiées :

- $T < 350^\circ\text{C}$: des débris équiaxes circulant dans le contact (cisaillement du troisième corps S_3M_3), dont la taille correspond à celle des grains du matériau, détachés des premiers corps après microfissuration (rupture des premiers corps $S_{1,5}M_2$),
- $350^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$: des particules agglomérées en rouleaux, alignés entre eux et orientés perpendiculairement à la direction du glissement (longueur 100 μm , diamètre 1 μm environ), après cisaillement des films tribochimiques formés à la surface des premiers corps ($S_{2,4}M_3$). S'ils sont produits en quantité suffisante, ils peuvent rouler dans le contact et réduire le frottement (S_3M_4).

La formation de *débris cylindriques* est un phénomène évoqué dans de nombreuses publications où le frottement du carbure de silicium est étudié en configuration bille/plan (contact Hertzien) ; le silicium, le nitrure de silicium et l'alumine sont également concernés. Le tableau I-17 résume les conditions d'obtention de ces rouleaux (des clichés réalisés en microscopie électronique à balayage sont présentés à la figure I-39). Celles-ci sont très variées, cependant les tendances suivantes peuvent être dégagées : l'atmosphère humide, une pression locale de quelques dizaines de mégapascals et une température située entre 250 et 700°C semblent favorables. Zanoria et al montrent que les dimensions et la densité des débris cylindriques dépendent des conditions locales de pression et de température ainsi que de l'environnement [Zanoria & al, 1995]. Le Mogne et al constatent que lorsque les rouleaux sont formés, la surface est polie ($R_a < 0,1 \mu\text{m}$) et ne contient pas d'autres débris. Les auteurs précisent que ce troisième corps particulier résulte de la compaction et de l'agglomération de cristallites de petites taille (10-30 nm). La nature des forces assurant leur cohésion n'a pas été

Référence	Configuration / nature des matériaux	Vitesse (m.s ⁻¹)	Charge (N)	Température (°C)	Humidité	Taille des rouleaux (µm)
[Dong & al, 1995]	Bille SiC / plan SiC	0,0014	< à 10	250 à 1000	-	L = 10 D = 1
[Zum Gahr & al, 2001]	Bille SiC / disque SiC	1	1	-	HR = 50 %	-
[Arbabi & al, 1990]	Pion saphir / plan SiC	-	500	-	-	L = 50 à 100 D = 1
[Boch & al, 1989]	Bille SiC / disque SiC	0,1	4	350 à 700	-	L = 100 D = 1
[Boch & al, 1989]	Bille Al ₂ O ₃ / disque SiC	0,1	4	350 à 700	-	L = 100 D = 1
[Boch & al, 1989]	Bille Al ₂ O ₃ / disque SiC	0,1 à 1	4 à 10	500	-	L = 100 D = 1
[Fischer & al, 2000]	Bille Al ₂ O ₃ / plan Al ₂ O ₃	0,0115	9,8	-	-	L = 100 à 200 D = 2 à 10
[Fischer & al, 2000]	Bille Si ₃ N ₄ / plan Si ₃ N ₄	0,02	2	300	-	L = 10 D = 1
[Danyluk & al, 1994]	Bille Si ₃ N ₄ / plan Si ₃ N ₄	0,02	3,67	300 à 700	HR = 34 %	-
[Wang & Hsu, 1996]	Bille Si ₃ N ₄ / plan Si ₃ N ₄	0,023	4	150	-	-
[Zanoria & al, 1995]	Bille SiC polycristallin / plan Si (wafer)	0,015	2,04 à 5,80	200 à 600	P _{H2O} = 0,034 à 0,085 MPa	L = 2 à 8 D = 0,2 à 1

Tableau I-17 : Conditions d'existence de débris cylindriques

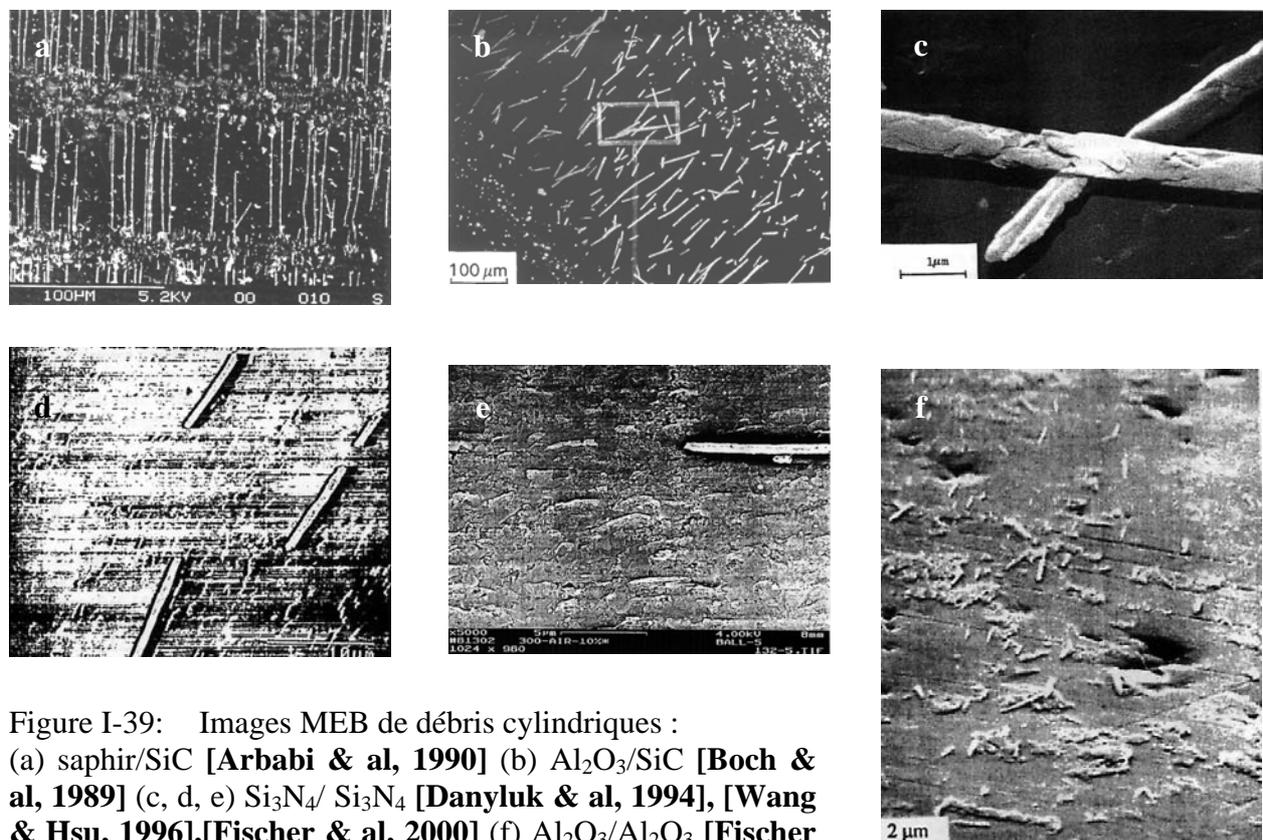


Figure I-39: Images MEB de débris cylindriques :
 (a) saphir/SiC [Arbabi & al, 1990] (b) Al₂O₃/SiC [Boch & al, 1989] (c, d, e) Si₃N₄/ Si₃N₄ [Danyluk & al, 1994], [Wang & Hsu, 1996],[Fischer & al, 2000] (f) Al₂O₃/Al₂O₃ [Fischer & al, 2000]

déterminée, plusieurs hypothèses ont été proposées : forces électrostatiques, interactions acido-basiques, existence de secondes phases [Le Mogne & al, 1992].

La *rupture* et le *détachement des grains* constitue la première étape de la formation du troisième corps, quelle que soit sa morphologie ultérieure (particules isolées, agglomérats, film de transfert...). Les débris peuvent ensuite circuler dans le contact ou être éjectés, auquel cas ils sont considérés comme débris d'usure (cf. le circuit tribologique, paragraphe 3.3.3). La dureté, la ténacité, mais aussi la taille des grains, la présence de secondes phases, la porosité du matériau sont autant de facteurs régissant l'émission des particules et par conséquent l'usure.

Sang et Jin affirment que le paramètre caractérisant la ténacité devient déterminant à partir de 600°C, température à laquelle l'usure par fatigue est le mécanisme de dégradation dominant. Bien entendu, plus la ténacité est faible, plus l'usure est élevée [Sang & Jin, 2001].

Wu et al démontrent à l'aide d'un test d'abrasion réalisé à l'air ambiant que l'inverse de l'usure $1/W$ varie avec la taille des grains G selon une loi de type Hall-Petch (en $1/\sqrt{G}$). En d'autres termes, plus les grains sont gros et plus l'usure est importante [Wu & al, 1985]. Un résultat analogue a été trouvé par Wang et al avec un test d'érosion [Wang & al, 1995].

Les matériaux SiC dont le procédé de synthèse conduit à du silicium libre présentent une usure moindre par rapport aux matériaux qui n'en contiennent pas, ainsi qu'une dépendance moins marquée vis-à-vis de la taille des grains, à température ambiante [Wu & al, 1985]. L'utilisation d'alliages de silicium durant l'élaboration renforce la ténacité du carbure, en développant une microstructure interconnectée entre les grains de SiC et les secondes phases ; cependant l'effet est modéré (K_{1c} passe de 3,5-4,5 à 5,0-5,7 MPa m^{-1/2} dans les meilleurs cas) [Hozer & al, 1995].

D'après Hokao et al, le coefficient de frottement croît (de 0,42 à 0,72) avec la porosité (de 4 à 40-45%_{vol.}) et l'effet est amplifié avec la vitesse. L'usure ne présente pas de tendance nette en fonction de la porosité [Hokao & al, 2000].

4. CONCLUSION

Le fait que les composites de type C/SiC ou C/C-SiC présentent des coefficients de frottement plus élevés que les composites C/C constitue un atout majeur pour leur application en freinage. Le problème susceptible d'être rencontré avec ce type de matériau concerne l'usure : le régime de frottement le plus intéressant serait accompagné d'un endommagement excessif des surfaces.

Les tests tribologiques sur des matériaux à matrice de composition variée (carbone et/ou carbure de silicium, avec ou non du silicium libre) sur les appareils à notre disposition

(tribomètre pion-disque de l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces à Mulhouse et banc de simulation de freinage aéronautique chez Messier-Bugatti à Villeurbanne) devraient nous permettre d'acquérir une première vue d'ensemble du comportement en friction des composites à matrice hybride évoqués. Il est évident qu'il sera difficile d'isoler l'effet de chaque paramètre dans la mesure où la plupart interagissent durant le glissement. Nous prendrons en compte à la fois les aspects mécaniques, thermiques et physico-chimiques du frottement, tout ces facteurs étant déterminants vis à vis des conditions locales supportées par les matériaux.

Un autre point essentiel consistera à éclaircir l'action du silicium libre (présent dans la matrice des matériaux élaborés par voie liquide) sur le frottement et l'usure des matériaux, notamment à haute énergie. Parmi les phases constituant les composites de l'étude, il possède le point de fusion le plus faible : $T_f = 1410^\circ\text{C}$. A priori le silicium ne constitue pas un souci en freinage terrestre, où les températures des disques ne dépassent pas quelques centaines de degrés en utilisation normale ; en revanche sa présence pourrait devenir rédhibitoire en freinage aéronautique.

Chapitre II

Présentation et caractérisation des matériaux

CHAPITRE II : PRESENTATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

1. INTRODUCTION.....	59
2. PRESENTATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE	60
2.1. TEXTURES	60
2.2. COMPOSITES DENSIFIES PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR	60
2.2.1. <i>Matériau C/C</i>	60
2.2.2. <i>Matériau C/C-SiC : « C/(PyC-SiC)₇ »</i>	60
2.2.3. <i>Matériau C/SiC</i>	61
2.3. COMPOSITES DENSIFIES PAR IMPREGNATION DE SILICIUM LIQUIDE.....	61
2.3.1. <i>Matériau pré-densifié en carbone : « C/C-SiC-Si »</i>	62
2.3.2. <i>Matériau pré-densifié en carbure de silicium : « C/SiC-Si »</i>	62
2.4. COMPOSITION DES MATERIAUX	63
3. PRESENTATION DES MOYENS DE CARACTERISATION.....	63
3.1. DIFFRACTION DE RAYONS X.....	63
3.2. CARACTERISATION THERMIQUE	65
3.3. CARACTERISATION MECANIQUE	65
3.3.1. <i>Nano-Indentation</i>	65
3.3.2. <i>Rayage</i>	66
4. CARACTERISATION DES COMPOSITES.....	67
4.1. ETUDE MORPHOLOGIQUE.....	67
4.2. ETUDE STRUCTURALE	68
4.3. PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES	70
4.3.1. <i>Propriétés thermiques</i>	70
4.3.2. <i>Propriétés mécaniques des couches superficielles</i>	71
5. CONCLUSION.....	75

1. INTRODUCTION

L'objectif initial de la thèse était d'élaborer une série de matériaux composites C/C-SiC (fibres de carbone et matrice mixte carbone – carbure de silicium) *par CVI pulsée en modulant le nombre et l'épaisseur des couches*, puis de les tester sur tribomètre pion-disque afin de déterminer *l'influence du taux et de la répartition de SiC dans la matrice* sur les propriétés de friction du matériau. Quelques préformes ont été densifiées, mais dans le cas de composites majoritairement constitués de SiC, la lenteur du procédé s'est révélée limitante par rapport à la quantité de disques nécessaire à la caractérisation tribologique. En effet, les vitesses d'infiltration du SiC, de quelques dizaines de nm/h avec cette méthode, impliquent des cycles excessivement longs avec un rendement de densification faible. A titre d'exemple, le matériau à matrice séquencée dont il sera question dans le paragraphe suivant a nécessité deux mois d'élaboration, pour deux couples de pions et disques uniquement. Très vite l'utilisation d'autres techniques s'est imposée : plusieurs tentatives ont été effectuées, en utilisant une méthode d'infiltration de poudres (graphite, diamant, carbure de silicium) combinée à la voie liquide (silicium fondu). La composition chimique des matériaux ainsi préparés n'était pas tout à fait reproductible or il était impératif de disposer de composites densifiés de manière la plus homogène possible pour la compréhension des phénomènes tribologiques. Pour toutes ces raisons, nous avons d'abord eu recours à un matériau à matrice mixte fourni par Snecma Propulsion Solide ; la première campagne d'essais tribologiques a donné des résultats très intéressants et ce composite a été retenu parmi ceux étudiés de façon systématique au cours de la thèse. En parallèle, un grand nombre de préformes a été soumis à plusieurs cycles d'infiltration SiC dans les fours CVI isotherme – isobare de Snecma Propulsion Solide, ce qui a permis d'obtenir des pions et disques en composites riches en SiC en quantité suffisante.

En optant pour des méthodes de densification utilisées à l'échelle industrielle, nous n'étions plus limités par la taille ou le nombre des éprouvettes et l'ensemble des matériaux a pu être testé à la fois sur tribomètre pion-disque et sur banc d'essai de freinage aéronautique.

La difficulté d'obtenir les composites à matrice mixte C-SiC par CVI pulsée, rencontrée dès les premiers mois, a largement perturbé la logique initiale de la thèse. Il en découle une certaine complexité liée à la diversité des matériaux de substitution. En effectuant des comparaisons judicieuses entre les résultats obtenus pour chacun d'entre eux, il a été possible de dégager plusieurs tendances concernant le comportement en friction des matériaux composites à matrice céramique à base de carbure de silicium.

2. PRESENTATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE

2.1. Textures

Les composites ont été réalisés à partir de fibres de PAN pré-oxydées agencées de manière particulière. Des milliers de fibres (diamètre 8 μm) regroupées sous forme de torons sont alignées pour former une nappe dans le plan xy. Plusieurs nappes sont ensuite empilées avec un angle de 60° les unes par rapport aux autres jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée pour la préforme. Le maintien de la texture est assuré par le transfert d'une partie des fibres dans la direction z, par aiguilletage. Ce type d'architecture 3D porte le nom de préforme Aiguilletex®. La porosité initiale est de 75% et la densité de 0,4.

2.2. Composites densifiés par infiltration chimique en phase vapeur

Parmi les matériaux de l'étude, trois d'entre eux possèdent une matrice élaborée exclusivement par la technique CVI :

- un composite à matrice 100% carbone (C/C),
- un composite à matrice 50% carbone – 50% carbure de silicium (C/C-SiC),
- un composite à matrice 100% carbure de silicium.

Ils sont décrits dans cet ordre.

2.2.1. Matériau C/C

Le matériau de référence pour la thèse est un composite C/C couramment utilisé pour les disques de frein d'avions. Depuis quelques années, les mécanismes gouvernant le frottement et l'usure de ce matériau sont étudiés par plusieurs laboratoires ; les connaissances acquises constitueront une base de réflexion à nos travaux sur les composites à matrice céramique comportant du carbure de silicium dans la matrice.

Les éprouvettes nécessaires aux différentes caractérisations ont été usinées dans un disque de frein. Celui-ci a été réalisé à partir d'une préforme Aiguilletex® traitée à 2200°C puis densifiée par infiltration chimique en phase vapeur isotherme - isobare, pendant plusieurs semaines. Le précurseur utilisé est le gaz naturel et la matrice obtenue est un pyrocarbone de type laminaire rugueux. Le composite n'a pas subi de traitement thermique à haute température. La porosité finale est de l'ordre de 12% et la densité de 1,75 environ.

2.2.2. Matériau C/C-SiC : « C/(PyC-SiC)₇ »

Il s'agit d'un composite dont la matrice mixte est constituée de couches alternées de pyrocarbone et de carbure de silicium, chacune de 0,5 μm d'épaisseur environ, en débutant par un dépôt de pyrocarbone.

Ce matériau a été réalisé dans un réacteur de CVI pulsée construit au Laboratoire (figure II-1). Les conditions d'élaboration ont été définies à partir de celles établies par Fillion pour la densification de matériaux C/C-SiC à très faibles taux de SiC dans la matrice [Fillion, 2000]. Elles sont reportées au tableau II-1. Le précurseur du pyrocarbone est le toluène. Le carbure de silicium a été obtenu à partir du méthyltrichlorosilane dilué dans l'hydrogène. La densification d'une préforme a requis sept séquences de 3000 pulses de toluène et 30 000 pulses de MTS+H₂. Au final la porosité est de 13,2% et la densité de 1,90. Pour la suite de l'étude, ce matériau sera désigné par « C/(PyC-SiC)₇ ».

Conditions expérimentales	PyC	SiC
Précurseur	Toluène	MTS + H ₂ ($\alpha=H_2/MTS=6$)
Température (°C)	1020	1020
Pression (kPa)	1,2 à 2	6,9 à 7,2
Durée d'admission (s)	0,2	0,2
Durée de dépôt (s)	2	1
Durée de pompage (s)	0,5	0,5
Durée de post-admission (s)	0,3	0,3

Tableau II-1 : Conditions d'élaboration de la matrice du composite C/(PyC-SiC)₇

2.2.3. Matériau C/SiC

Dans la continuité du matériau C/(PyC-SiC)₇, il aurait été préférable de réaliser un composite à matrice constituée uniquement de carbure de silicium par P-CVI, or le réacteur ne permet pas la densification de plusieurs préformes et l'infiltration de SiC est très lente avec cette technique. Afin de disposer d'une quantité suffisante de matériau pour les nombreuses caractérisations, plusieurs dizaines de préformes de texture Aiguilletex® ont été confiées à Snecma Propulsion Solide pour l'infiltration par CVI isotherme – isobare d'une interphase en pyrocarbone (0,1 µm d'épaisseur) puis de la matrice en carbure de silicium jusqu'à saturation. La porosité finale est de l'ordre de 12 à 18% (il existe des gradients de densification) et la densité de 2,34 environ.

2.3. Composites densifiés par imprégnation de silicium liquide

D'une manière générale, les composites dont le carbure de silicium de la matrice est obtenu par le procédé LSI contiennent une certaine quantité de silicium libre ; sa température de fusion de 1410°C peut être rédhibitoire pour une application en freinage à haute énergie.

L'étude du comportement tribologique de deux matériaux contenant du silicium libre nous permettra de nous positionner par rapport aux diverses interrogations quant à son influence sur les performances en friction. La matrice du premier composite que nous allons présenter

comporte – outre du silicium libre - essentiellement du carbone, celle du second est majoritairement constituée de carbure de silicium.

2.3.1. Matériau pré-densifié en carbone : « C/C-SiC-Si »

Il s'agit d'un matériau à matrice mixte élaboré par Snecma Propulsion Solide. Sa composition est très complexe. Le renfort fibreux utilisé est de type Aiguilletex[®] cependant la densité d'aiguilletage et la température de traitement des fibres sont différentes de celles des quatre autres composites. Afin de conserver l'intégrité des fibres durant les étapes ultérieures d'élaboration de la matrice, le composite a été partiellement densifié par infiltration de pyrocarbone (I-CVI) jusqu'à atteindre une densité de 1,4. Ensuite, la voie liquide a été utilisée, en procédant en deux étapes (i) imprégnation / carbonisation d'une résine ; la densité atteinte à ce stade est alors de 1,5 (ii) imprégnation de silicium à l'état fondu. Une partie du silicium réagit avec le coke de résine pour former du carbure de silicium. Ainsi, la matrice de ce matériau comporte du pyrocarbone, du coke de résine, du carbure de silicium et du silicium libre. La porosité résiduelle est de l'ordre de 6%, la densité de 2,06.

2.3.2. Matériau pré-densifié en carbure de silicium : « C/SiC-Si »

Il s'agit de préformes Aiguilletex[®] partiellement densifiées, comportant une interphase en pyrocarbone (0,1 μm d'épaisseur) et une matrice en carbure de silicium infiltrée par I-CVI (Snecma Propulsion Solide). A ce stade la porosité était de 21% et la densité de 2,24 (excepté pour les ébauches destinées aux essais sur banc de freinage, pour lesquelles la porosité était de 31% et la densité de 1,93).

La densification a été poursuivie à l'aide du procédé d'imprégnation par du silicium liquide. Cette étape a été réalisée au LCTS (schéma du four à la figure II-2) pour les pièces de petites dimensions et à Snecma Propulsion Solide pour celles de grandes dimensions. Un protocole identique a été utilisé dans les deux cas : une couche de nitrure de bore¹ est vaporisée sur les parois d'un creuset en graphite puis séchée à l'air ambiant pendant 15 minutes avant d'être placée à l'étuve (100°C) durant également 15 minutes. Cette étape est nécessaire afin d'éviter la siliciuration du creuset qui le rendrait inutilisable. De la poudre de silicium² est alors versée au fond du creuset, la quantité nécessaire étant déterminée par rapport au volume poreux à infiltrer. La préforme est ensuite placée sur un feutre de carbone posé lui-même sur le lit de poudre. Le montage est illustré à la figure II-3. L'ensemble est traité à 1400°C sous vide durant 30 minutes (étape de dégazage) puis porté à 1430°C pendant également 30 minutes (imprégnation du silicium). La porosité résiduelle est de l'ordre de 3-4% et la densité de 2,60.

¹ Pulvérisateur BN fourni par Acheson

² Poudre de Silicium fournie par Chempur

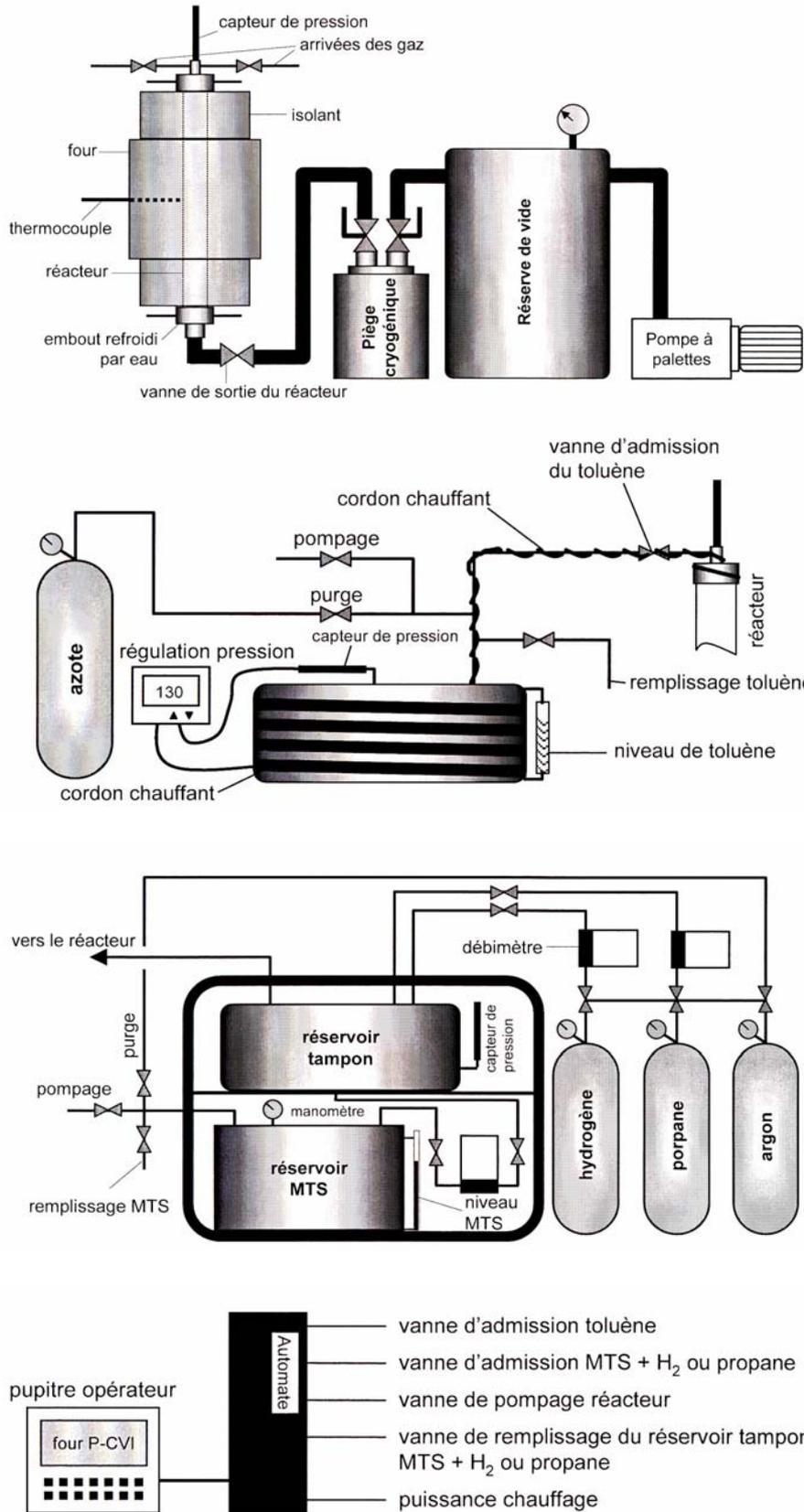


Figure II-1 : Schémas de l'installation P-CVI, des circuits d'alimentation en précurseurs et du système de commande [Fillion, 2000]

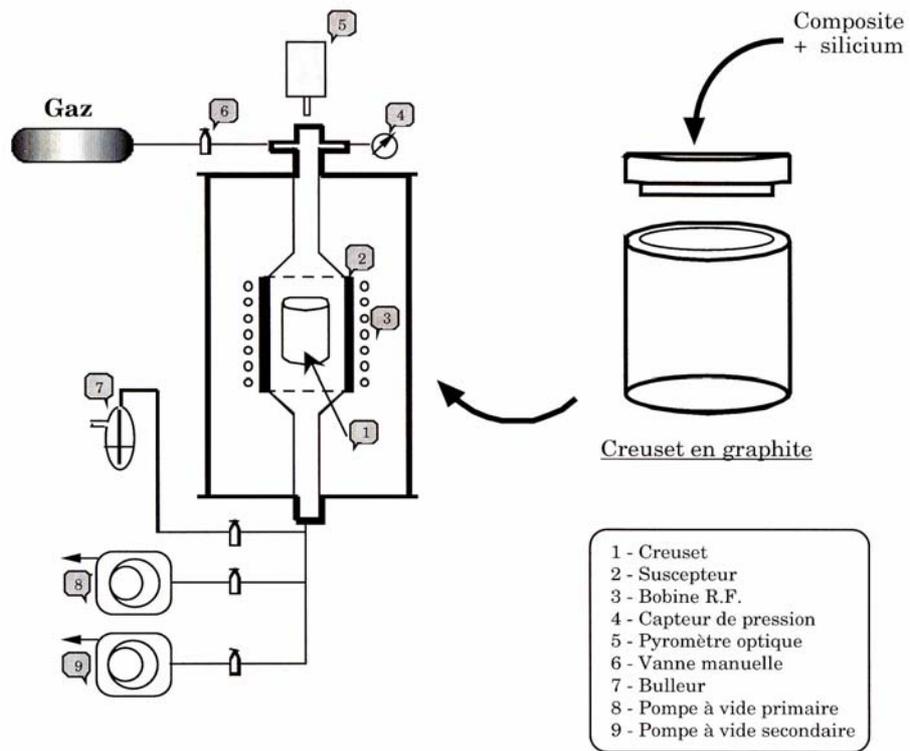


Figure II-2 : Schéma du four d'imprégnation par du silicium liquide [Ichard, 2002]

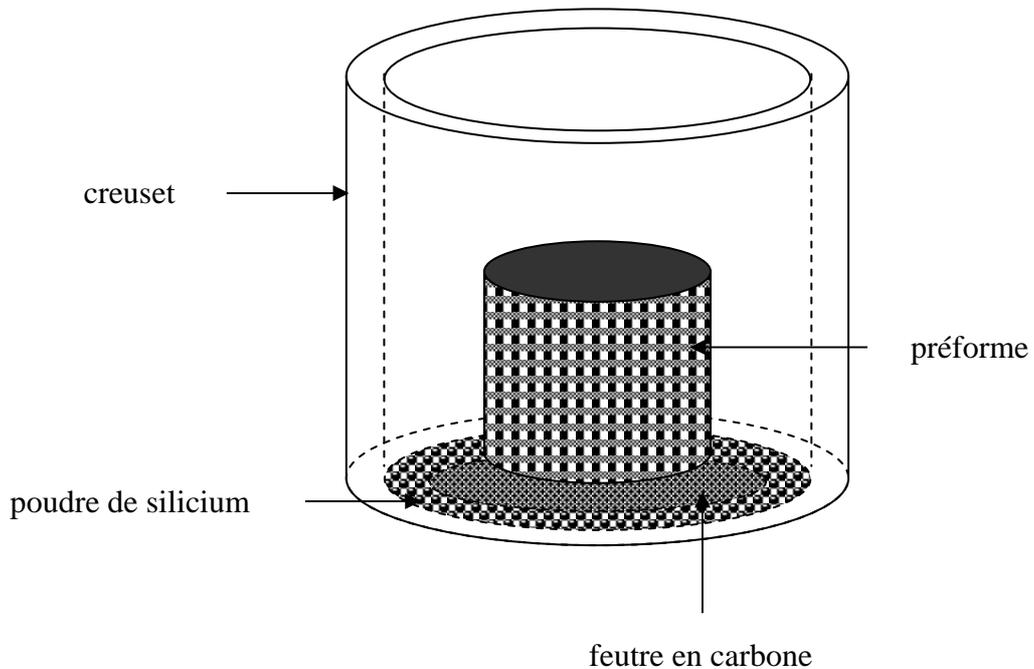


Figure II-3 : Montage pour l'imprégnation d'une préforme par du silicium

2.4. Composition des matériaux

Les compositions des éprouvettes destinées aux différentes caractérisations (études morphologiques et structurales, mesures thermiques, essais mécaniques, tests tribologiques) sont précisées au tableau II-2.

Matériau	Mode d'élaboration de la matrice	% volumiques					Porosité résiduelle
		Fibres de carbone	Matrice				
			Pyro-carbone	Coke de résine	Carbure de silicium	Silicium libre	
M370	I-CVI	25	63	-	-	-	12
C/(PyC-SiC) ₇	P-CVI	25	31	-	31	-	13
C/SiC	I-CVI	25	-	-	57-63	-	12-18
C/C-SiC-Si	PIP + LSI	25	39		10	20	6
C/SiC-Si	I-CVI + LSI	25	-	-	54	17-18	3-4
C/SiC-Si (*)	I-CVI + LSI	25	-	-	44	27-28	3-4

Tableau II-2 : Composition des matériaux
(*) éprouvettes testées sur banc d'essai de freinage

3. PRESENTATION DES MOYENS DE CARACTERISATION

L'analyse d'un système tribologique exige entre autres la connaissance des propriétés des matériaux et des surfaces frottantes. Les paragraphes suivants décrivent les techniques utilisées pour l'étude préalable des composites sélectionnés. Leurs caractéristiques morphologiques et structurales ont été déterminées au LCTS. Les propriétés thermiques et mécaniques (macroscopiques) ont été mesurées par Snecma Propulsion Solide. Des travaux de nano-indentation / rayure ont été conduits au Laboratoire Génie de Production à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes.

3.1. Diffraction de rayons X

Les différents constituants cristallisés au sein des composites (pyrocarbone, carbure de silicium, silicium) ont été analysés par diffraction de rayons X. C'est une méthode universellement utilisée pour identifier la structure de produits cristallins. En effet, ces corps peuvent être considérés comme un agencement plus ou moins dense de plans atomiques. Ces plans sont espacés les uns des autres d'une longueur caractéristique du matériau, appelée distance interréticulaire d_{hkl} , de l'ordre de l'angström. Les indices h, k, l (indices de Miller) représentent les coordonnées des plans dans l'espace. La diffraction se produit lorsque l'angle d'incidence satisfait la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

λ	longueur d'onde du rayonnement incident
d_{hkl}	distance interréticulaire de la famille de plans hkl qui diffracte
θ	angle de diffraction

L'appareil utilisé dans le cas présent est un diffractomètre Siemens D5000 en géométrie Bragg-Brentano muni d'un berceau d'Euler. Ce dernier sert à faire tourner l'échantillon à la fois dans son propre plan (angle ϕ) mais aussi suivant un axe horizontal (angle χ) en même temps que l'on fait varier l'angle d'incidence du rayonnement X (angle θ). Le dispositif est équipé d'un tube à rayons X avec une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde caractéristique de la transition K_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) est sélectionnée grâce à un filtre de nickel qui absorbe la radiation K_β . L'échantillon est bombardé par le faisceau de rayons X à travers un diaphragme d'ouverture (fente de divergence). Afin d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans, l'échantillon, placé sur un goniomètre, tourne autour d'un axe situé dans le plan de sa largeur et décrit durant l'expérience une rotation d'au maximum 180° . On recueille le faisceau diffracté sur un compteur à scintillations devant lequel on a placé un diaphragme (fente de résolution). Des fentes de Sollers de $2,3^\circ$ d'ouverture sont également montées devant le diaphragme détecteur afin de limiter la divergence verticale. On notera que lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne d'un angle double car, bien que leur rotation se fasse autour du même axe, le détecteur est animé d'une vitesse angulaire égale à deux fois celle de l'échantillon (figure II-4).

L'analyse a été réalisée directement sur les matériaux massifs polis, à l'aide d'un porte-échantillon spécifique (substitué au système de plaque et de ressort sur lequel on dépose habituellement la lame pour l'étude des poudres). L'échantillon est fixé sur son support à l'aide d'une pâte mastique, puis l'ensemble est nivelé. L'installation doit être opérée avec le plus grand soin. En effet, un positionnement incorrect (hauteur, parallélisme) de la face analysée par rapport au cercle de focalisation entraîne un déplacement des pics de diffraction, donc une incertitude sur les distances interréticulaires.

Pour l'ensemble des matériaux, les spectres ont été enregistrés avec un pas de $0,1^\circ$ et un temps de comptage de 20 secondes par pas, et cela de 10 à 90° . Dans le cas du composite C/C, nous avons utilisé un étalon interne, le silicium, dont on connaît précisément la position de plusieurs pics significatifs. Pour ce faire, nous avons mélangé du silicium sous forme de poudre à de la gomme arabique. La pâte ainsi préparée a alors rapidement été étalée sur la surface polie de l'échantillon puis séchée quelques minutes (après les mesures, il suffit de nettoyer à l'eau). L'utilisation d'un étalon interne est une méthode fréquemment employée dans le cas des composites C/C, pour la détermination précise des paramètres structuraux : le diagramme de diffraction est recalé en considérant l'écart entre les positions expérimentales et théoriques des pics les plus intenses du silicium.

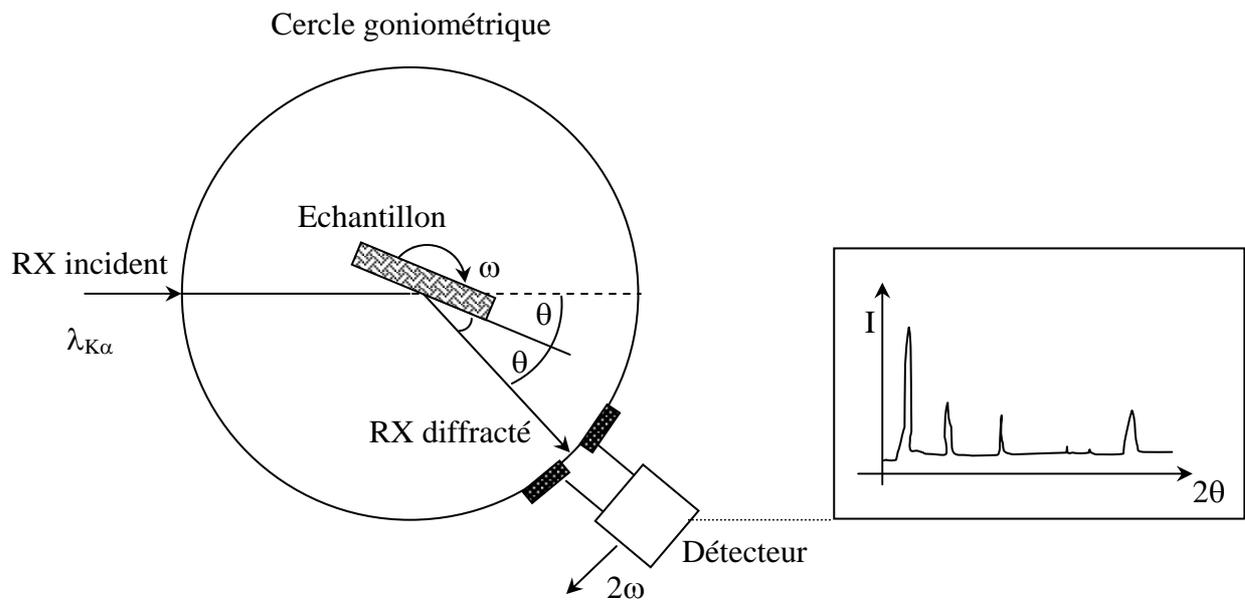


Figure II-4 : Principe de la diffraction de rayons X

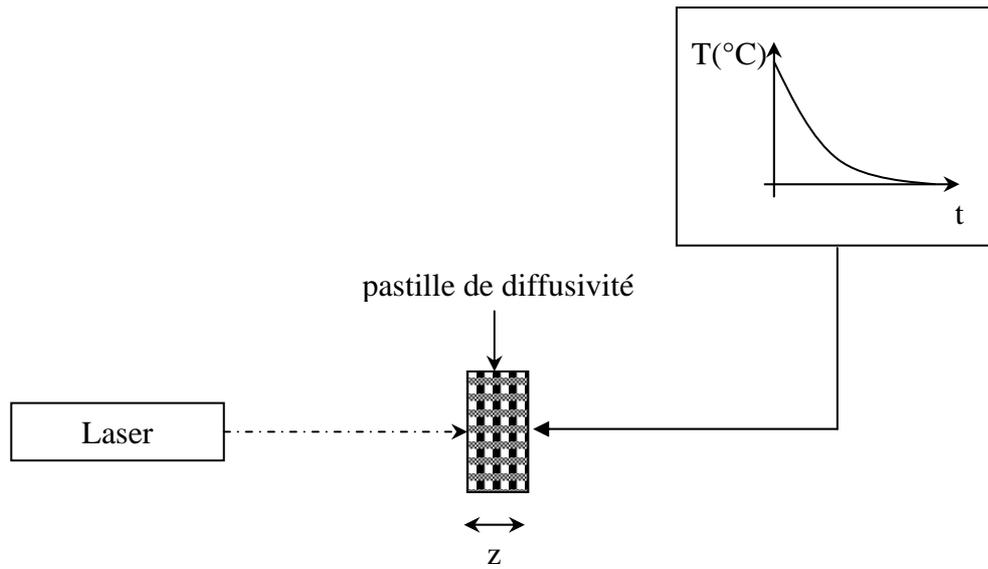


Figure II-5 : Schéma du montage employé pour la mesure de la diffusivité thermique à température ambiante

3.2. Caractérisation thermique

Les propriétés thermiques des matériaux sont déterminantes vis-à-vis de leur comportement tribologique. Les qualités recherchées en freinage sont une conductivité thermique et une capacité calorifique élevées afin de supporter des flux de chaleur importants et de les évacuer efficacement depuis l'interface vers le volume du matériau.

Ces propriétés sont liées par la relation :

$$K = \alpha \rho c_p$$

K	conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
α	diffusivité thermique (m ² .s ⁻¹)
ρ	masse volumique (kg.m ⁻³)
C _p	capacité calorifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)

Les diffusivités thermiques des différents composites ont été déterminées par la méthode « flash ». Cela consiste à envoyer un flux de chaleur grâce à un laser pulsé sur une face de l'échantillon, puis à enregistrer l'élévation de température produite en fonction du temps sur l'autre face (figure II-5). La diffusivité du matériau est calculée à partir de la formule suivante :

$$\alpha = \frac{0,139e^2}{t_{1/2}}$$

α	diffusivité (mm ² .s ⁻¹)
e	épaisseur de l'échantillon (mm)
t _{1/2}	temps mis pour que la température atteigne la moitié de sa valeur maximale (s)

L'appareil de mesure est un diffusimètre SOPRA ; la longueur d'onde du laser est de 1,06 μ m et la durée d'un pulse est de 350 μ s. Les éprouvettes sont des cylindres de dimensions $\phi = 10$ mm \times e = 5 mm. Les mesures ont été effectuées à température ambiante, dans la direction de l'aiguilletage des composites (sens z).

Les capacités calorifiques ont été mesurées à l'aide d'un calorimètre SETARAM de type DSC 111. Un étalonnage a été effectué par rapport à l'alumine alpha. Les essais ont été réalisés sur des pastilles cylindriques de dimensions $\phi = 6$ mm \times e = 5 mm.

3.3. Caractérisation mécanique

3.3.1. Nano-Indentation

La nano-indentation est une méthode particulièrement adaptée à l'étude des propriétés mécaniques locales des matériaux composites. Nous l'avons utilisée pour déterminer les caractéristiques du SiC et du silicium.

Les principaux paramètres d'essai sont la force normale appliquée F_n , la profondeur de pénétration h et la vitesse de pénétration v (figure II-6). Il est possible de travailler à charge imposée ($F_n = \text{constante}$) ou de programmer la profondeur souhaitée (Δh fixée). Les pénétrateurs de type Vickers, Knoop et Berkovitch sont les plus utilisés ; les empreintes correspondantes sont illustrées à la figure II-7.

A partir de la courbe d'indentation (enregistrement de la force appliquée au cours d'un cycle charge et décharge en fonction de la profondeur de pénétration – figure II-8), il est possible d'évaluer la dureté H et le module élastique E de la zone sollicitée, éventuellement sa ténacité K_{Ic} . Les méthodes sont présentées à l'annexe A1.

Le dispositif d'essai est un nano-indenteur MTS modèle XP équipé d'une pointe Berkovitch (pyramide à trois faces) en diamant. Les tests ont été effectués en mode dynamique (mesure continue du module et de la dureté, la pointe étant animée d'oscillations de fréquence 45 Hz) et à déplacement imposé (500 nm), la vitesse de pénétration étant fixée à $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Sur cinq indentations programmées pour chaque phase étudiée, trois ou quatre ont réellement été opérées par l'indenteur, sensible à l'état de la surface (elle doit être parfaitement polie). La morphologie des empreintes a été observée au microscope électronique à balayage, la surface de l'échantillon étant orientée perpendiculairement au faisceau ou bien inclinée à 45° .

3.3.2. Rayage

Le test de rayage est généralement utilisé afin d'évaluer la résistance à l'abrasion et mettre en évidence les modes de déformation et d'enlèvement de matière. Cette méthode a été appliquée pour analyser le comportement spécifique des divers constituants des composites de l'étude (fibres de carbone, matrice en carbone, carbure de silicium et silicium) vis à vis d'une sollicitation abrasive.

Le dispositif d'essai est celui que nous avons décrit pour la nano-indentation, équipé d'un pénétrateur Berkovitch en diamant. Pour chacun des matériaux (échantillons polis), deux rayures de $500 \mu\text{m}$ de longueur ont été réalisées, la pointe étant orientée face en avant. Une charge constante F_n de 100 mN et une vitesse v de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ont été imposées (figure II-9). La procédure du test peut être décomposée en trois étapes : 1) un premier passage sert à identifier l'état de surface de référence 2) après retour de l'indenteur à la position initiale, la rayure est effectuée 3) enfin la pointe relève la topographie finale. Les courbes correspondantes (position de la pointe h en fonction de la distance parcourue x) pour chacune de ces opérations sont intitulées "topographie initiale", "scratch" et "topographie finale". Elles donnent accès à :

- la profondeur atteinte lors de l'essai (courbe "scratch"),
- l'endommagement de la surface (courbe "topographie finale"),
- la relaxation élastique du matériau après le passage de l'indenteur, par comparaison entre les courbes "scratch" et "topographie finale".

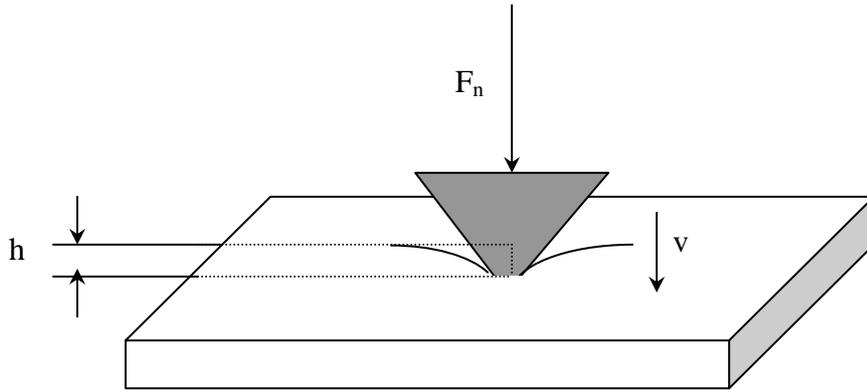


Figure II-6 : Essai d'indentation

F_n = force normale ; h = profondeur de pénétration ; v = vitesse de pénétration

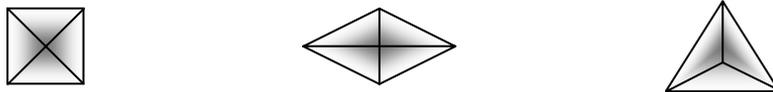


Figure II-7 : Empreintes avec indenteurs de types Vickers / Knoop / Berkovitch

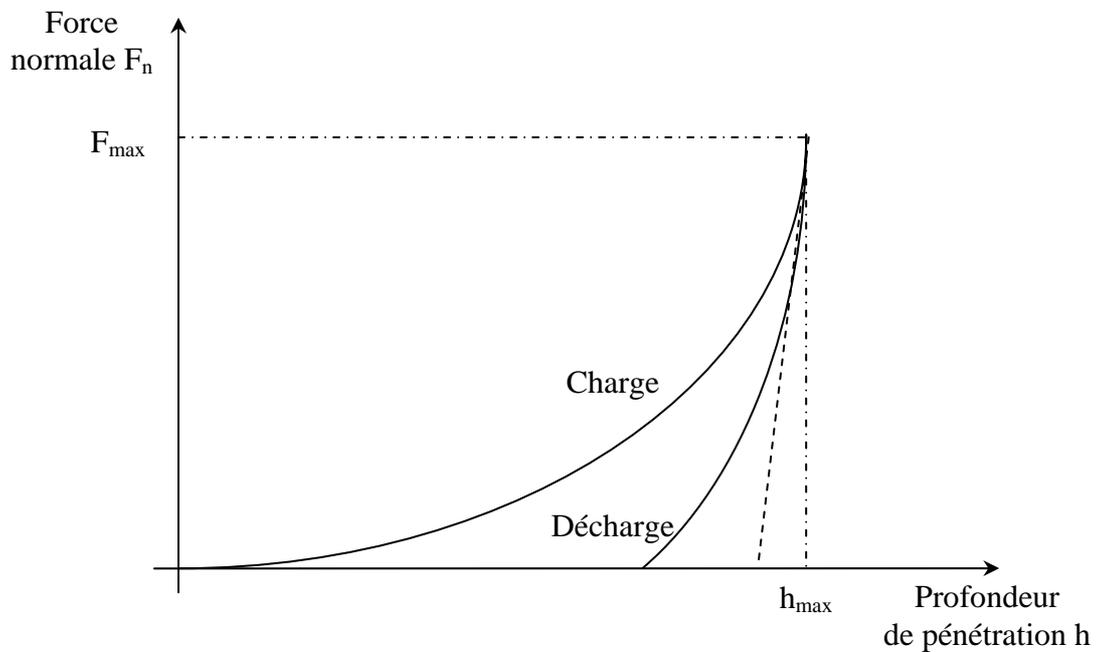


Figure II-8 : Courbe d'indentation charge – décharge en fonction de la pénétration

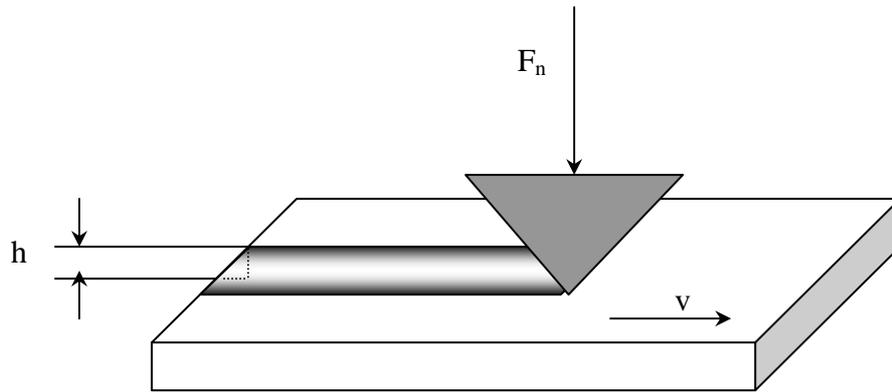


Figure II-9 : Essai de rayage

F_n = force normale ; h = profondeur de pénétration ; v = vitesse de rayage

En parallèle, l'aspect des rayures et les débris formés ont été observés au microscope électronique à balayage, la surface de l'échantillon étant inclinée à 45°.

4. CARACTERISATION DES COMPOSITES

Les matériaux C/C, C/SiC, C/C-SiC-Si et C/SiC-Si ont fait l'objet d'une étude complète (morphologie, structure ; propriétés thermiques, mécaniques et tribologiques). Faute de quantité, les caractéristiques thermiques et mécaniques du composite à matrice séquencée C/(PyC-SiC)₇ n'ont pu être déterminées.

4.1. Etude morphologique

Les surfaces polies des composites C/C, C/SiC, C/C-SiC-Si et C/SiC-Si observées au microscope optique sont présentées à la figure II-10 (a-d). Nous avons veillé à photographier des zones représentatives de l'ensemble de l'échantillon. Les fibres « longitudinales » ou « transverses », et les différentes phases constituant les matrices sont précisées.

Concernant les spécificités de chaque matériau, certains points méritent d'être soulignés.

Le matériau C/C (référence) possède une matrice en pyrocarbone laminaire rugueux. Parmi les différentes catégories de pyrocarbone, il est celui qui conduit aux meilleures performances en freinage.

Le matériau C/SiC constitue un second appui pour l'étude, dans la mesure où sa composition est simple et les données de la littérature portant sur la friction du carbure de silicium sont nombreuses.

Le matériau C/C-SiC-Si est de nature très complexe ; retenons que la matrice contient une proportion équivalente de carbone (pyrocarbone et coke de résine) et de phases plus dures (silicium et carbure de silicium). Cela constitue un point commun avec le matériau C/(PyC/SiC)₇. En ce sens, il sera intéressant de comparer les résultats des tests de friction obtenus pour l'un et l'autre.

Le matériau C/SiC-Si a été préparé dans le but de comprendre l'influence du silicium libre sur les propriétés tribologiques, en se référant à celles que nous avons obtenues avec le matériau C/SiC. Lors des interprétations, il faudra tenir compte du fait que *l'espace occupé par le silicium réduit le volume poreux, avec les conséquences que cela peut avoir sur le comportement en friction*. Enfin, il est intéressant de noter que la matrice de carbure de silicium du matériau C/SiC-Si conserve son intégrité malgré l'imprégnation par du silicium fondu. En effet, pour certaines conditions d'élaboration, il n'est pas rare d'observer la formation de gros cristaux de SiC au sein de la matrice en silicium. Ce phénomène est illustré à la figure II-11 : il s'agit d'un composite également pré-densifié en carbure de silicium, la

densification ayant été poursuivie par la synthèse in-situ d'un aérogel de carbone, préalablement à l'infiltration de silicium liquide. Dans ce cas une partie de la matrice SiC-CVI est dissoute par le silicium fondu, et des polygones de SiC sont visibles à proximité des figures d'attaques de la matrice CVI. Cela n'a pas été clairement compris et les éprouvettes élaborées selon cet autre procédé, trop fragiles à l'usinage, n'ont pas pu être testées en friction.

La microscopie électronique à balayage a été préférée à la méthode optique pour observer le matériau C/(PyC-SiC)₇, dont l'épaisseur des couches séquencées est inférieure au micromètre. L'image correspondante est présentée à la figure II-12. On distingue des fibres transverses et les dépôts concentriques alternés de pyrocarbone (en sombre) et de carbure de silicium (en clair). Le tableau II-3 indique les valeurs moyennes des mesures de l'épaisseur des couches sur trois fibres différentes. Elles sont assez proches de l'objectif que nous nous étions fixé (0,5 µm) ; la possibilité de maîtriser le séquençage constitue l'un des atouts majeurs de la technique de CVI pulsée. L'étude de ce matériau sur un tribomètre permettra de préciser l'action des couches de SiC sur le frottement et l'usure ; pour cela les résultats obtenus par A. Fillion [Fillion, 2000] avec des composites du même type mais à faible taux de SiC dans la matrice (couches très fines) serviront de référence.

4.2. Etude structurale

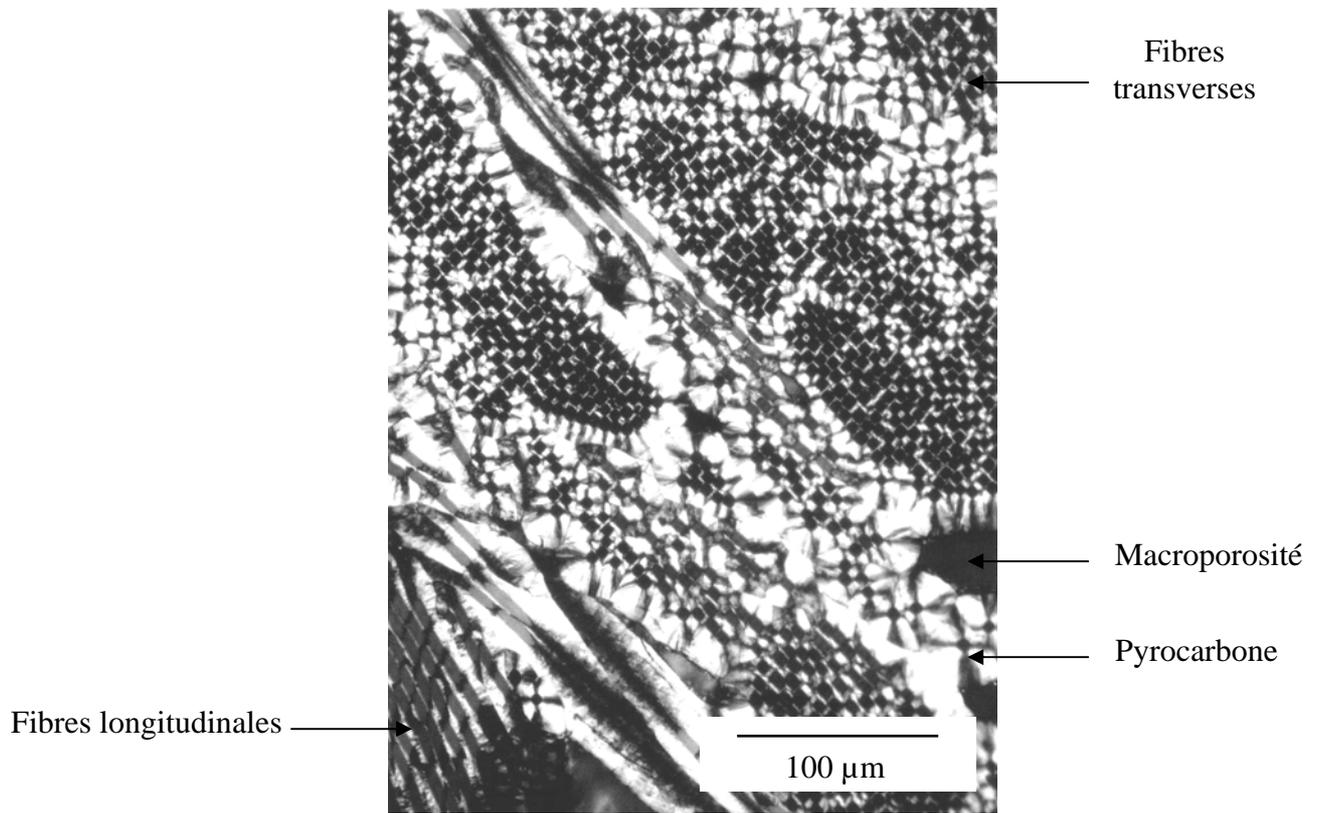
Les matériaux C/C, C/SiC, C/C-SiC-Si et C/SiC-Si ont été analysés par diffraction de rayons X. Les diagrammes sont présentés à la figure II-13 (a-d). Les éventuels décalages liés aux effets de texture des composites et/ou au positionnement des échantillons sur le diffractomètre ont été corrigés à partir des pics de diffraction du silicium contenu dans la matrice ou bien ajouté comme étalon. La contribution des fibres est négligeable, ces dernières étant moins organisées que la matrice et en quantité beaucoup plus faible.

Parmi les matériaux étudiés, trois d'entre eux comportent du pyrocarbone, de type laminaire rugueux (caractérisé par une forte anisotropie des plans de graphène). Il s'agit des composites C/C, C/(PyC-SiC)₇, C/C-SiC-Si. Les paramètres structuraux correspondant au pic le plus intense (002) sont inscrits au tableau II-4.

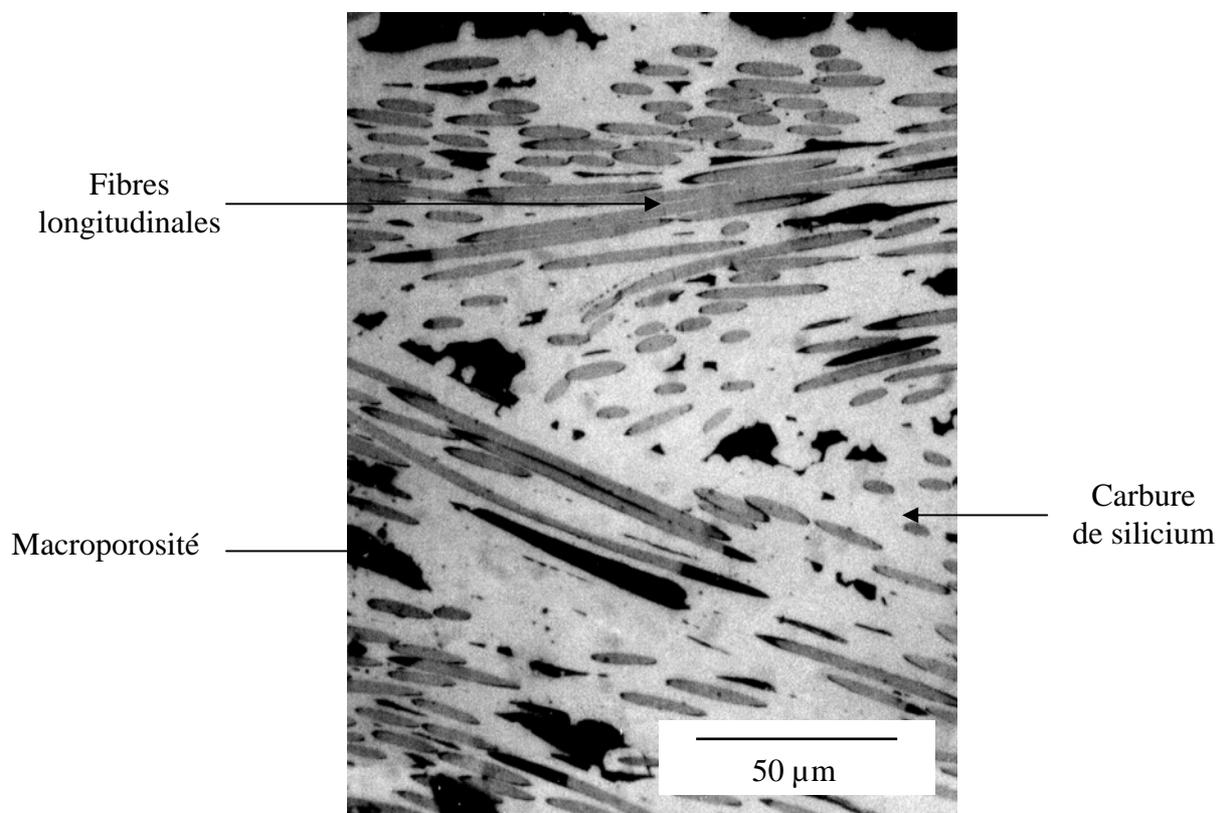
Tableau II-4 :
Distances interréticulaires des empilements de plans (002)
des différents pyrocarbones
(*) d'après A. Fillion

Echantillon	d ₀₀₂ (pm)
C/C	346
C/(PyC/SiC) ₇ (*)	347
C/C-SiC-Si	343
Graphite 2H	335

Les pyrocarbones des composites C/C (élaboré par CVI isotherme-isobare) et C/(PyC-SiC)₇ (méthode pulsée) possèdent des distances interréticulaires d₀₀₂ proches : l'écart entre les valeurs est inférieur au millième de nanomètre. Elles sont également voisines de celles

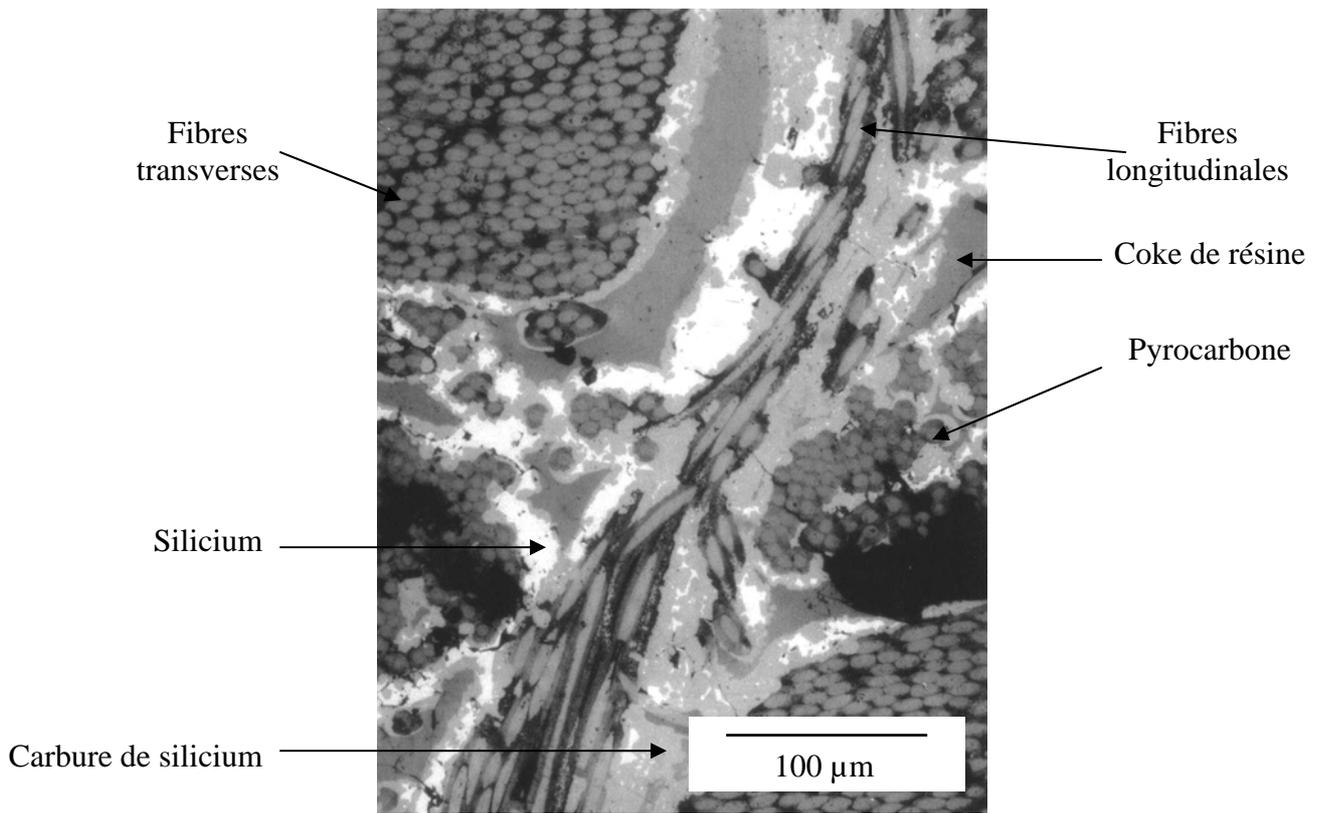


(a) composite C/C

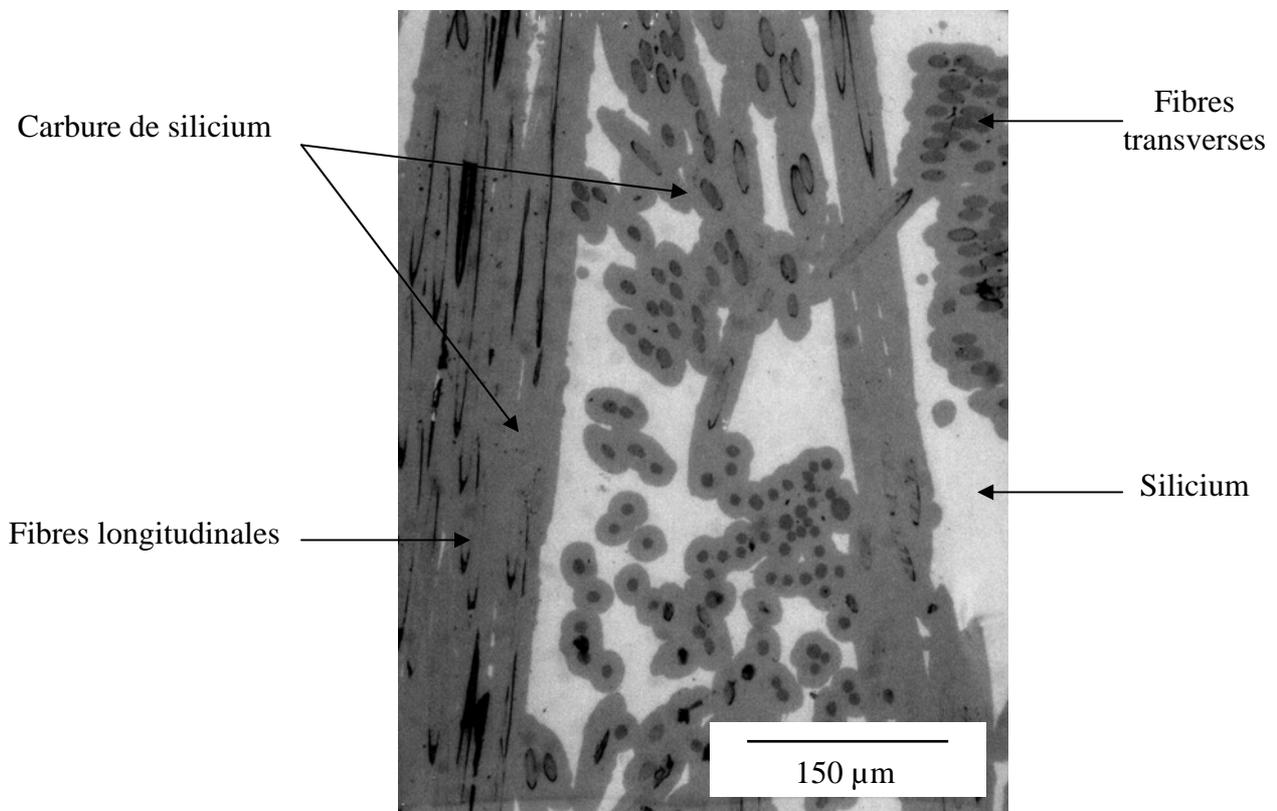


(b) composite C/SiC

Figure II-10 : Surfaces polies des différents composites (images en microscopie optique)



(c) composite C/C-SiC-Si



(d) composite C/SiC-Si

Figure II-10 : Surfaces polies des différents composites (images en microscopie optique)

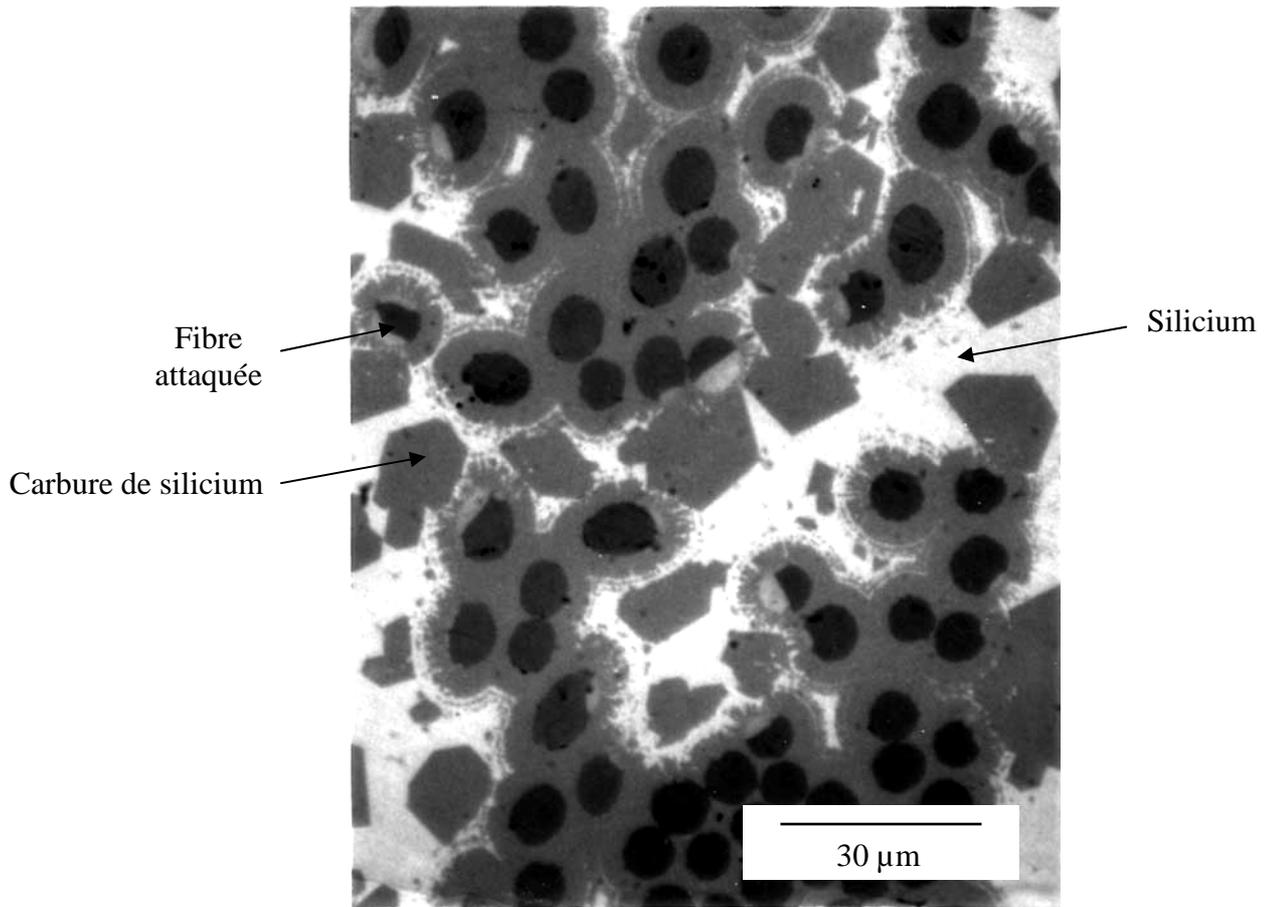


Figure II-11 : Surface polie d'un composite C/SiC-Si (image en microscopie optique) élaboré par voie mixte CVI / synthèse d'aérogel de carbone / siliciuration

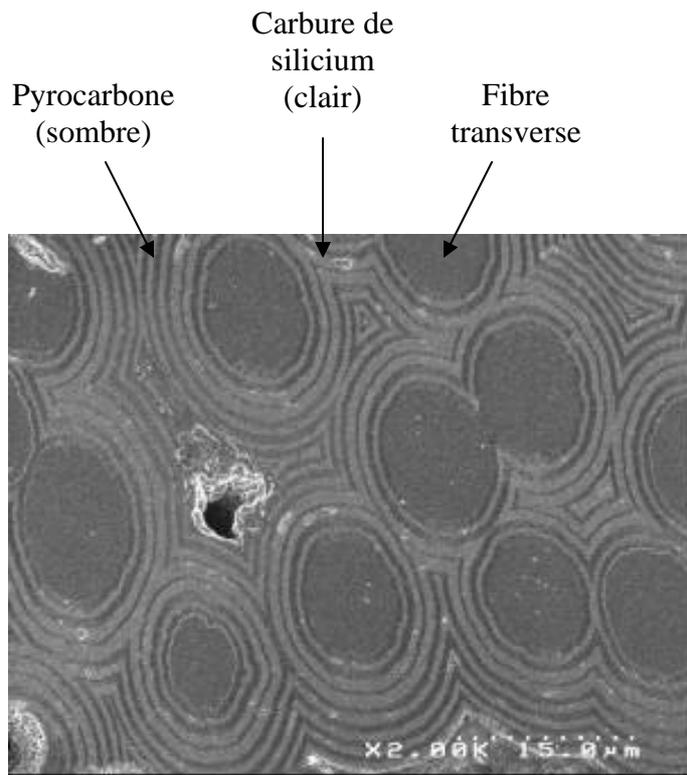


Figure II-12 :
Image MEB du composite C/(PyC-SiC)₇

N°couche	Nature	Epaisseur moyenne (nm)
1	PyC	790
2	SiC	442
3	PyC	691
4	SiC	666
5	PyC	403
6	SiC	1000
7	PyC	566
8	SiC	503
9	PyC	605
10	SiC	467
11	PyC	476
12	SiC	352

Tableau II-3 :
Epaisseur moyenne des couches
dans le composite C/(PyC-SiC)₇

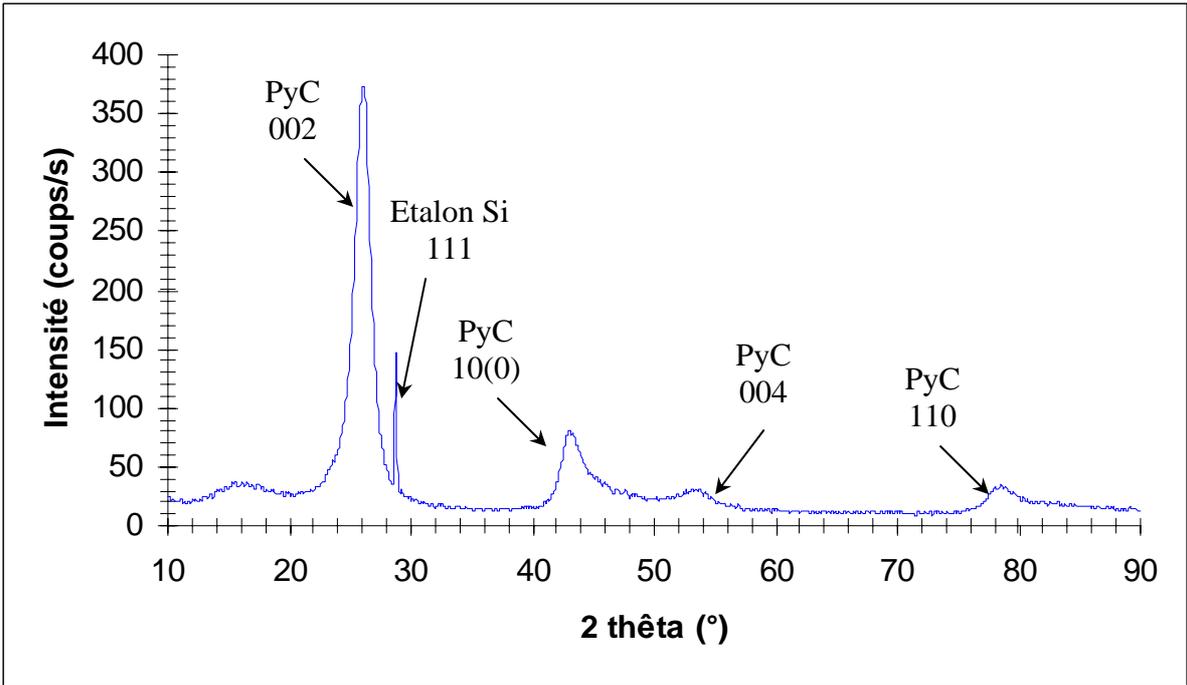


Figure II-13a : Diagramme de diffraction du matériau C/C

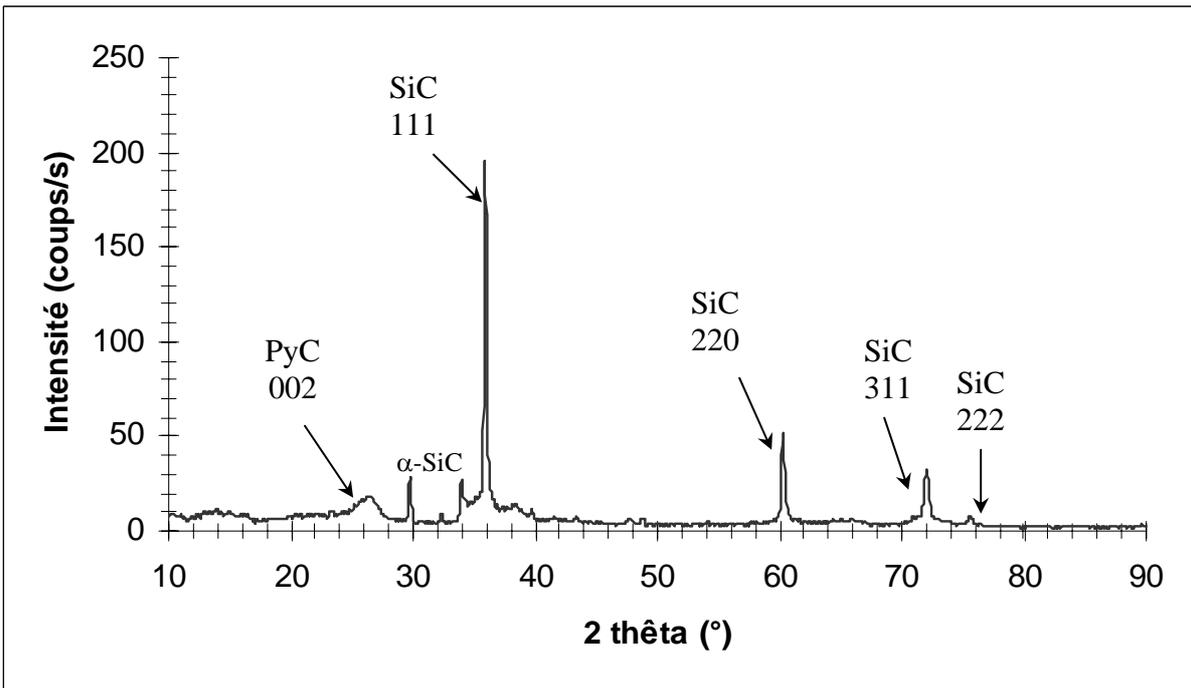


Figure II-13b : Diagramme de diffraction du matériau C/SiC

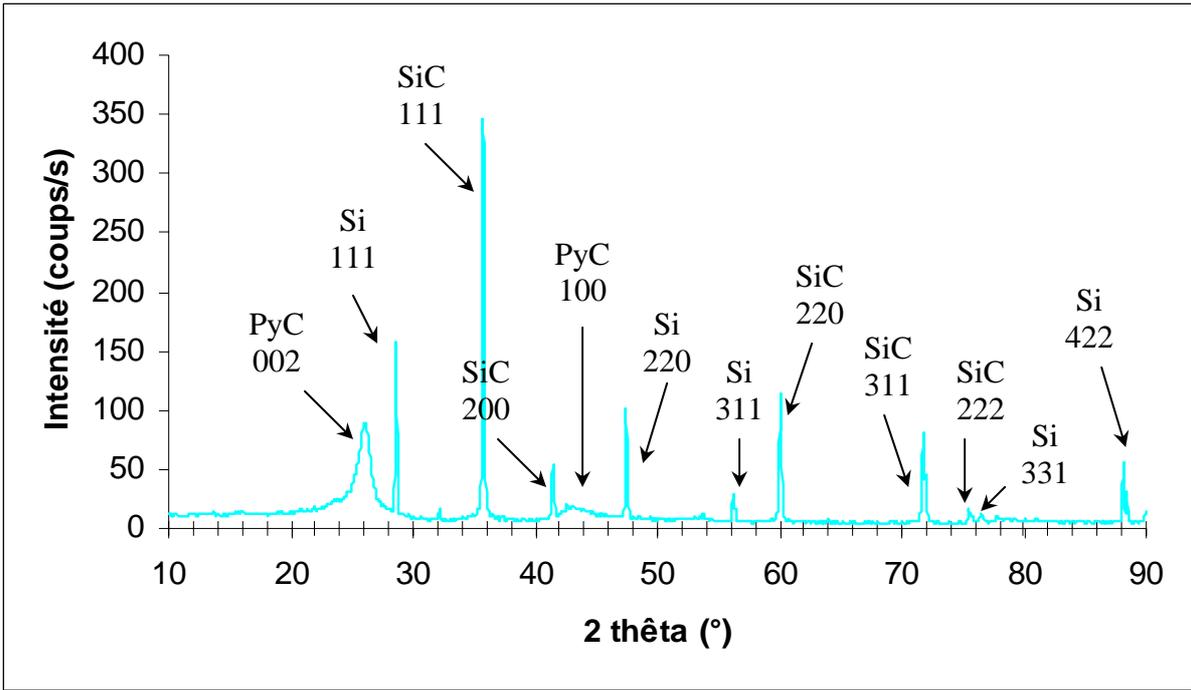


Figure II-13c : Diagramme de diffraction du matériau C/C-SiC-Si

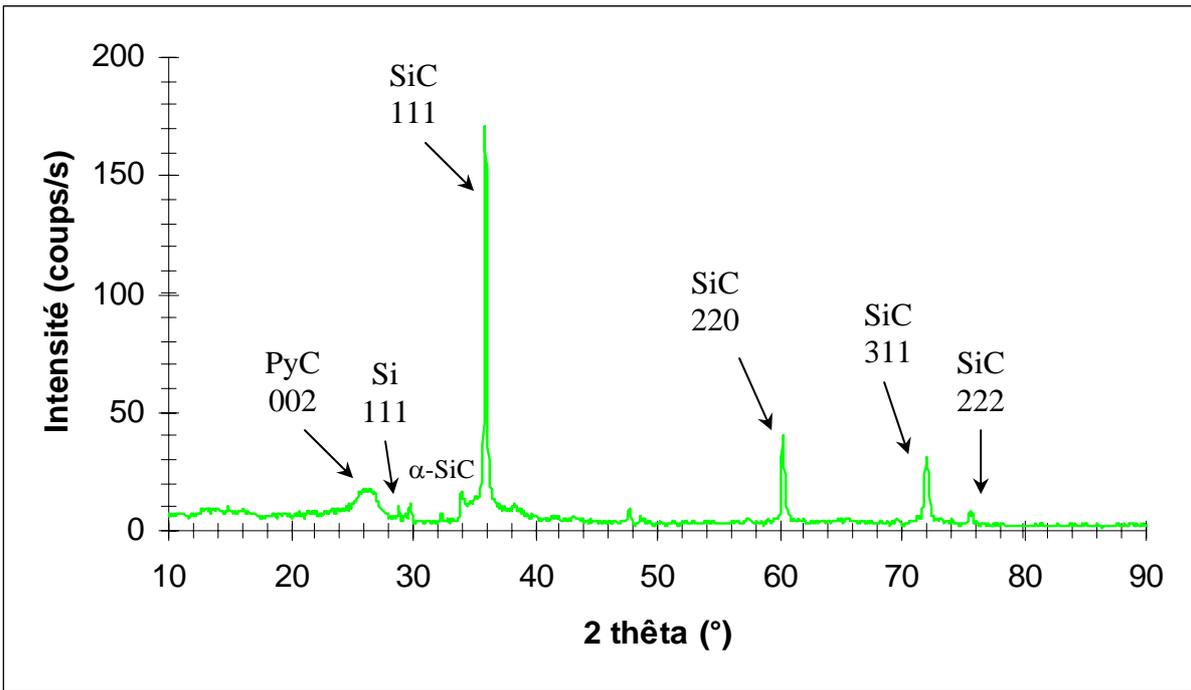


Figure II-13d : Diagramme de diffraction du matériau C/SiC-Si

indiquées pour d'autres pyrocarbones bruts d'infiltration (élaborés à 1000°C environ, sans traitement thermique additionnel) [Fillion, 2000]. Le matériau C/C-SiC-Si se démarque des précédents avec une distance interréticulaire d_{002} nettement inférieure. Ce meilleur empilement des plans de graphène est dû à l'annihilation d'une partie des défauts grâce au traitement thermique effectué pour la fusion du silicium lors de la densification. Cette étape étant réalisée à une température de l'ordre de 1400-1500°C, le pyrocarbone laminaire rugueux - graphitisable - s'organise et l'espacement entre les plans (002) diminue.

Le carbure de silicium est présent dans la matrice de quatre composites : C(PyC-SiC)₇, C/SiC, C/SiC-Si et C/C-SiC-Si. Pour les trois premiers, le SiC a été élaboré par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) à partir de méthyltrichorosilane (méthode pulsée pour C/(PyC-SiC)₇ et isotherme-isobare pour C/C-SiC et C/SiC-Si). Le SiC de C/C-SiC-Si provient de la réaction de silicium fondu (LSI) avec une matrice en carbone (pyrocarbone et coke de résine). Comme le montrent les diagrammes de diffraction (figures II-13b et II-13d), le SiC-CVI cristallise majoritairement sous forme cubique (variété β , polytype 3C) mais présente également des raies de diffraction de faible intensité pour un angle 2θ compris entre 30° et 35°, caractéristiques des variétés α du SiC. D'après Schamm et al, il s'agit de SiC cubique mâclé (très fortement fauté), que les auteurs désignent par PDU, « Polytype à Désordre Unidimensionnel » [Schamm & al, 1991]. Quant au SiC-LSI (figure II-13c), celui-ci est très bien cristallisé, exclusivement sous forme cubique. Les états cristallins des deux types de SiC (CVI et LSI) ont été confirmés par spectroscopie Raman. Pour l'ensemble des composites, les distances interréticulaires correspondant aux pics de diffraction les plus intenses du SiC, 111, 220 et 311, sont très proches de celles de la littérature (tableau II-5).

Echantillon	d_{111} (pm)	d_{220} (pm)	d_{311} (pm)
C/C-SiC-Si	252,0	154,2	131,4
C/(PyC/SiC) ₇	252,0	154,1	131,3
C/SiC et C/SiC-Si	251,7	154,2	131,5
SiC-3C	252,0	154,1	131,4

Tableau II-5 : Distances interréticulaires du SiC cubique des différents composites

Les éventuels effets de telles nuances structurales de PyC et de SiC sur les propriétés tribologiques des matériaux sont a priori insignifiantes par rapport à d'autres spécificités, comme la proportion de chacune des phases de la matrice. Pour cette raison, la caractérisation des composites par DRX n'a pas été plus approfondie.

4.3. Propriétés thermiques et mécaniques

4.3.1. Propriétés thermiques

L'objectif est d'évaluer l'aptitude des matériaux C/C, C/C-SiC-Si, C/SiC et C/SiC-Si à absorber puis à évacuer la chaleur produite par friction.

Les mesures de capacités calorifiques ont été réalisées entre 25°C et 800°C. Les résultats correspondants sont illustrés par les courbes de la figure II-14.

Pour l'ensemble des composites, la capacité calorifique augmente avec la température, dans la gamme étudiée³. La croissance est très marquée dans le cas du C/C. Pour les autres matériaux, les valeurs semblent se stabiliser vers 500°C.

A 25°C, les capacités calorifiques *massiques* des différents matériaux sont pratiquement identiques. A plus haute température, les composites à matrice mixte présentent des valeurs inférieures à celles du C/C, et l'écart est d'autant plus prononcé que la proportion de SiC(-Si) dans la matrice est importante (30% pour le C/C-SiC-Si ; 57-63% pour le C/SiC ; 71-72% pour le C/SiC-Si). En termes de capacités calorifiques *volumiques*, cette tendance est neutralisée, voire inversée à basse température, du fait de l'évolution opposée de la densité des matériaux.

Les diffusivités thermiques ont été déterminées pour la direction z (sens de l'aiguilletage) et à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés au tableau II-6. Les valeurs indiquées pour chaque éprouvette (1, 2 et 3) sont elles-mêmes la moyenne de trois mesures. On note une dispersion non négligeable dans le cas des matériaux C/SiC et C/SiC-Si, attribuée à l'existence de gradients de densification.

Les résultats sont regroupés au tableau II-7.

³ Pour les éprouvettes en C/SiC et en C/SiC-Si, on constate que la capacité calorifique décroît à 800°C : il faut considérer cette diminution comme un artéfact et ne pas tenir compte des valeurs obtenues à cette température.

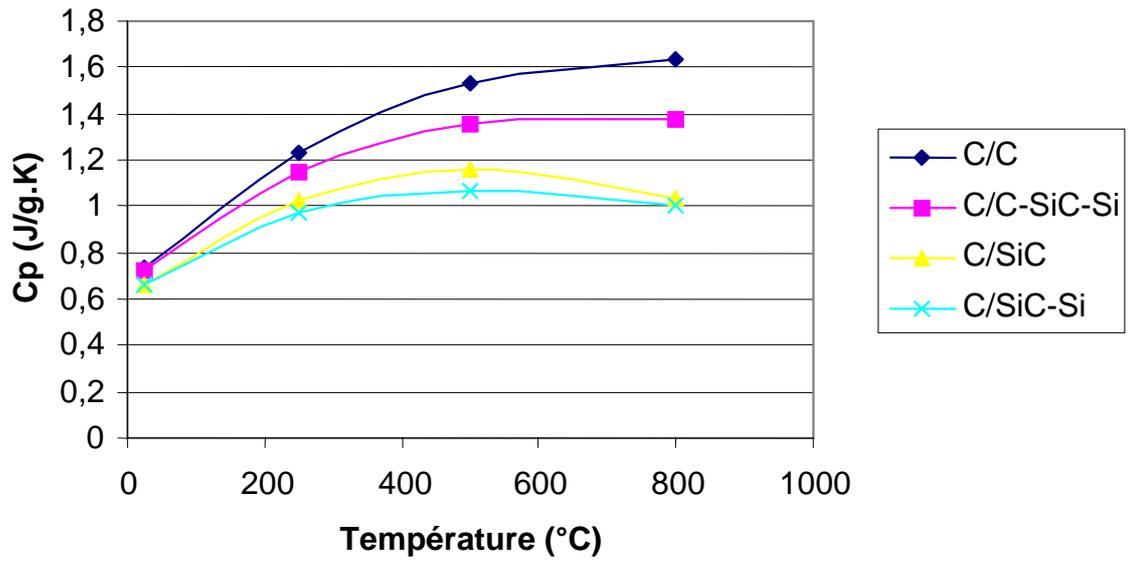


Figure II-14 : Mesures de capacité thermique massique entre 25°C et 800°C pour les différents matériaux

Le C/C présente la conductivité thermique la plus faible. On rappelle que celui-ci n'a pas subi de traitement à haute température durant son élaboration (à titre indicatif, la diffusivité α_z d'un C/C graphité est de 40-50 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$). La substitution du carbone de la matrice par du carbure de silicium et du silicium accroît de manière significative la conductivité thermique. La densification d'un matériau C/SiC par du silicium libre produit le même effet. Une étude de composites SiC/Si-B-C densifiés par du silicium liquide montre que la conductivité thermique est une fonction linéaire décroissante de la porosité finale [Ichard, 2002].

Matériau	Densité	Diffusivité α ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)			
		Eprouvette 1	Eprouvette 2	Eprouvette 3	Moyenne
C/C	1,75	6,47	6,75	6,95	6,72
C/C-SiC-Si	2,06	13,25	16,17	15,24	14,88
C/SiC	2,34	24,99	21,93	17,20	21,37
C/SiC-Si	2,60	26,68	34,55	29,50	30,24

Tableau II-6 : Diffusivités thermiques (sens z) des matériaux

Matériau	Densité	Porosité (%)	Capacité calorifique ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Diffusivité thermique (z) ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	Conductivité thermique (z) ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
C/C	1,75	12	730	6,72	8,58
C/C-SiC-Si	2,06	6	720	14,88	22,07
C/SiC	2,34	12-18	660	21,37	33,00
C/SiC-Si	2,60	3-4	660	30,24	51,89

Tableau II-7 : Propriétés des matériaux à température ambiante

En conclusion, il existe pour les composites étudiés une compétition entre leur capacité à absorber l'énergie dégagée (capacité calorifique volumique), cette énergie étant proportionnelle au coefficient de frottement, et à l'évacuer loin de la zone frottante (conductivité thermique).

4.3.2. Propriétés mécaniques des couches superficielles

Parmi les propriétés qui gouvernent les interactions entre les surfaces frottantes, on distingue généralement celles de nature mécanique et celles liées à la physico-chimie. Dans le cas des composites de l'étude, il est probable que la présence d'une phase dure (SiC) dans la matrice renforce la composante abrasive du frottement, comparé au cas des matériaux C/C pour lesquels la physico-chimie joue un rôle majeur sur le comportement tribologique. Afin d'éclaircir ce point, des tests d'indentation et de rayure ont été conduits sur deux composites contenant du SiC (et du silicium) ; il s'agit de C/C-SiC-Si et C/SiC-Si.

Nano-Indentation

Le but de l'étude est la détermination sélective des propriétés mécaniques superficielles du carbure de silicium et du silicium. Les résultats sont présentés dans cet ordre.

Essais sur carbure de silicium

Les courbes d'indentation (charge-décharge, module, dureté) relatives au SiC du composite C/C-SiC-Si sont présentées à la figure II-15, celles du composite C/SiC-Si à la figure II-16. Très sensible à l'état de surface, l'appareil a invalidé un à deux indents sur les cinq programmés. On rappelle que les deux carbures de silicium analysés se distinguent par leur mode d'élaboration, la voie liquide dans le premier cas (SiC voie liquide, noté SiC-LSI) et la voie gazeuse dans le second (SiC voie gazeuse, noté SiC-CVI). En comparant les résultats obtenus pour l'un et l'autre, plusieurs différences peuvent être constatées.

Premièrement, la force normale exercée par l'indenteur pour obtenir un déplacement vertical de la pointe de 500 nm dans le SiC-CVI est de l'ordre de 130 mN ; avec le SiC-LSI, elle n'est que de 90 mN environ. Les courbes relatives au SiC-CVI sont parfaitement reproductibles d'un indent à l'autre. Les valeurs de module d'élasticité et de dureté sont typiques d'un carbure de silicium élaboré en phase vapeur : $E_{\text{SiC-CVI}} = 450 \text{ GPa}$ et $H_{\text{SiC-CVI}} = 38 \text{ GPa}$. Le SiC-LSI présente des valeurs beaucoup plus dispersées (test 003 en particulier) ; de surcroît celles-ci sont beaucoup plus faibles et chutent de manière nette (de 360 à 250 GPa pour le module et de 35 à 28 GPa pour la dureté) au fur et à mesure que la pointe de l'indenteur s'enfonce dans le matériau. Le caractère élastique du SiC-LSI est plus marqué que celui du SiC-CVI (les profondeurs des empreintes résiduelles sont respectivement de 250 nm et 300 nm). Ces singularités sont vraisemblablement liées à l'inhomogénéité de la phase SiC-LSI, en réalité très riche en silicium libre (vérifié par spectroscopie Raman). *Le silicium enveloppant les grains du carbure résultant de la siliciuration confère à ce dernier des propriétés mécaniques inférieures à celles du SiC-CVI.*

Les images des empreintes prises au microscope électronique à balayage sont présentées aux figures II-17 et II-18. Des fissures émanent de chaque sommet de l'empreinte, caractéristiques d'un matériau fragile. Celles-ci sont mieux discernables dans le SiC-CVI. On constate que celles-ci se sont propagées de manière déviée par rapport au prolongement des axes médians de la pyramide. Cela peut être un effet des joints de grains [Wang & al, 1995 ; Li & Bhushan, 1999].

L'analyse par spectroscopie Raman d'une empreinte réalisée à 500 mN avec le même indenteur sur un wafer de SiC-CVD de très grande pureté montre que le carbure de silicium subit une désorganisation structurale qui se traduit essentiellement par la diminution de la taille des cristallites [Moreau, 2002].

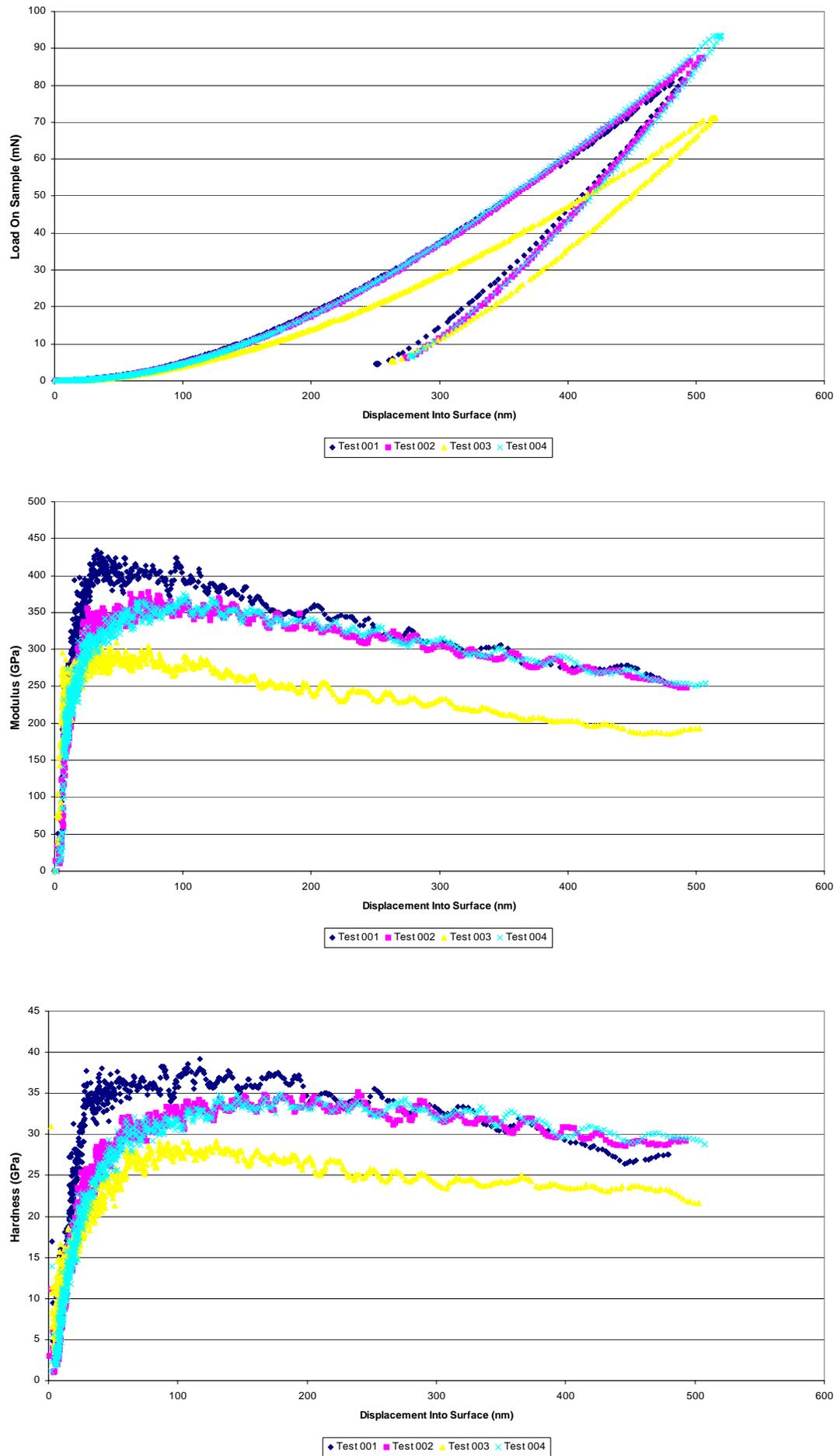


Figure II-15 : Indentation de la phase SiC du matériau C/C-SiC-Si
 Courbe charge-décharge (en haut), mesure continue du module (milieu) et de la dureté (en bas)

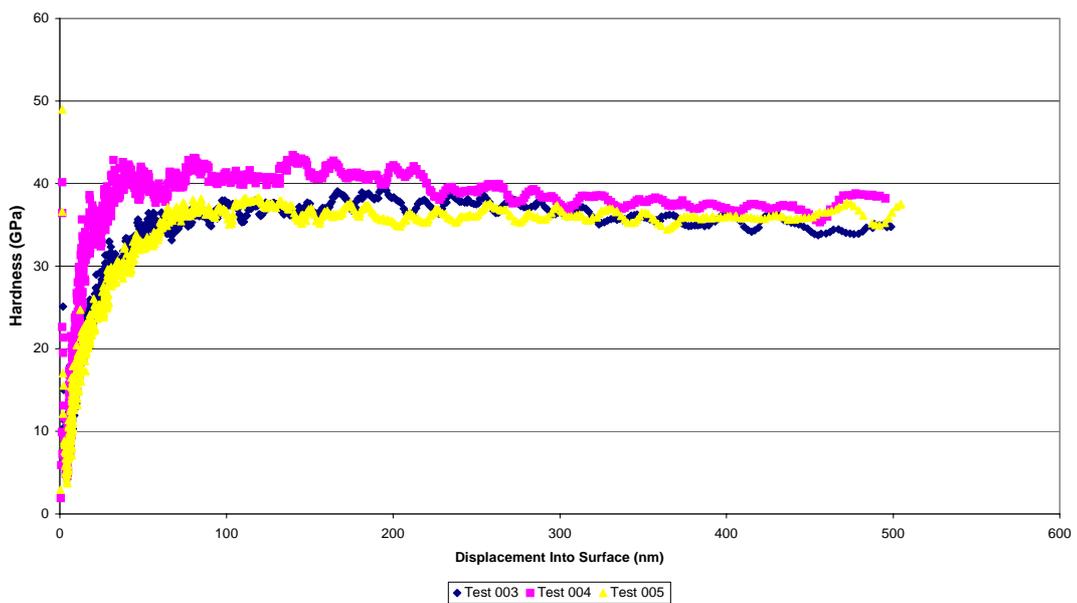
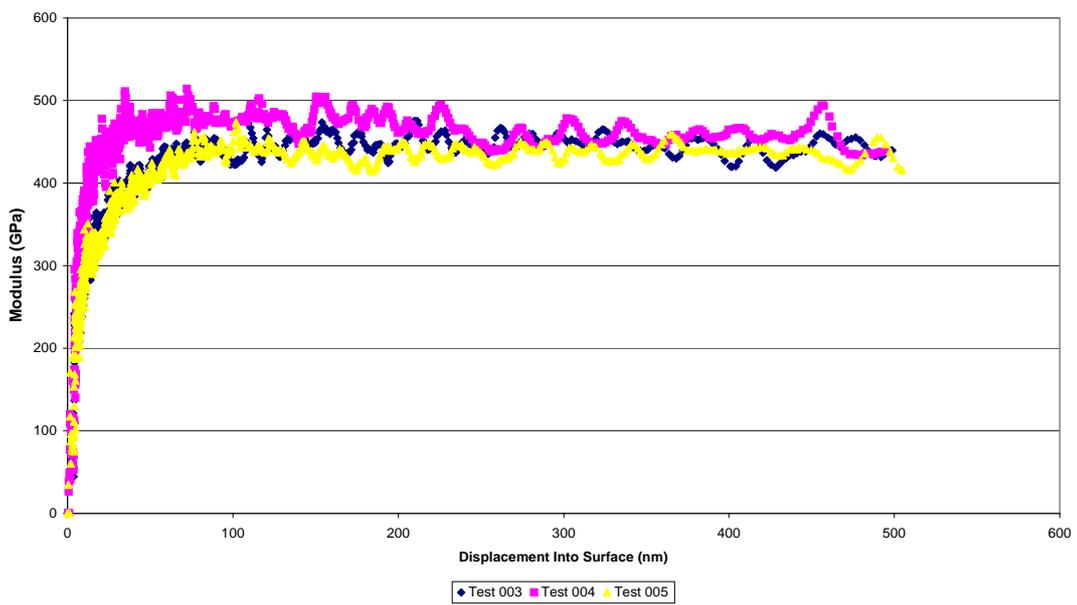
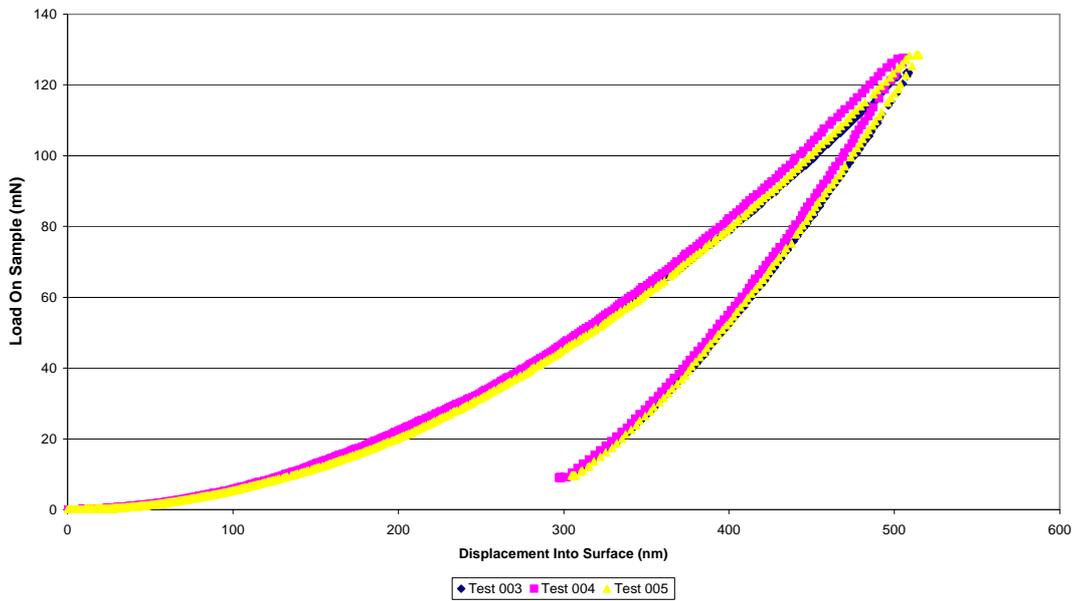


Figure II-16 : Indentation de la phase SiC du matériau C/SiC-Si
 Courbe charge-décharge (en haut), mesure continue du module (milieu) et de la dureté (en bas)

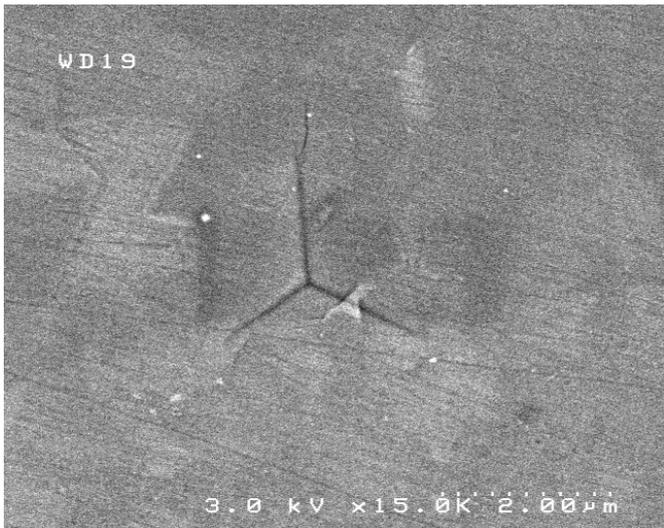


Figure II-17 : Empreinte d'indentation dans la phase SiC du matériau C/C-SiC-Si (l'image de droite est tiltée à 45°)

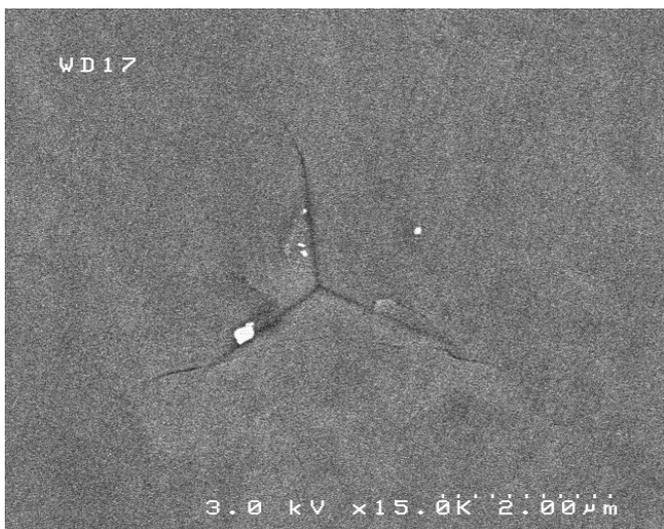


Figure II-18 : Empreinte d'indentation dans la phase SiC du matériau C/SiC-Si (l'image de droite est tiltée à 45°)

Essais sur silicium

Les courbes d'indentation (charge-décharge, module, dureté) relatives au silicium du composite C/C-SiC-Si sont présentées à la figure II-19, celles du composite C/SiC-Si à la figure II-20. Pour les deux matériaux, un test manque parmi les cinq initialement prévus.

Le silicium employé pour la densification du matériau C/C-SiC-Si (pureté 98,5%) est différent de celui utilisé pour le composite C/C-SiC-Si (pureté 99,9%, granulométrie < 160 μm), cependant les courbes d'indentation sont comparables et reproductibles entre elles. La charge appliquée sur la pointe de l'indenteur pour atteindre une profondeur de 500 nm est de 50-52 mN environ, valeur beaucoup plus faible que celle exercée dans le cas du carbure de silicium. Le module d'élasticité est de l'ordre de 170-180 GPa, la dureté de 12 GPa. Les décrochements visibles sur la courbe de décharge sont attribués à des modifications structurales du silicium. La présence d'une discontinuité (« pop-out ») révèle l'apparition de phases métastables du silicium, accompagnée d'une expansion volumique (tests 002 et 004 pour C/C-SiC-Si ; tests 001 et 004 pour C/SiC-Si), alors qu'un changement de pente indique la formation de silicium amorphe (tests 001 et 003 pour C/C-SiC-Si ; tests 002 et 003 pour C/SiC-Si) [Domnich & al, 2000 ; Domnich & Gogotsi, 2001]. L'existence de nouvelles phases cristallisées et l'amorphisation partielle du silicium ont été confirmées par spectroscopie Raman [Moreau, 2002].

Les images des empreintes prises au microscope électronique à balayage sont présentées aux figures II-21 et II-22. Leur taille (environ 3 μm) est supérieure à celles marquées dans le carbure de silicium (2 μm), plus dur. Aucun départ de fissure n'est visible en surface mais la réponse plastique du silicium se manifeste par la formation d'un "bourrelet" : sous l'action de la pointe diamant, le matériau est repoussé vers l'extérieur du trièdre. Ce phénomène est plus prononcé avec le silicium du composite C/SiC-Si ; cette particularité n'a pas été expliquée.

Un test complémentaire réalisé à 500 mN sur un échantillon en silicium monocristallin orienté selon la direction <110> montre que pour une telle charge, celui-ci subit des ruptures fragiles qui écaillent la zone adjacente à l'indentation [Moreau, 2002].

Ce mode d'enlèvement de matière dû à la propagation de fissures a été étudié par Chiang et al [Chiang & al, 1982]. Les auteurs montrent que les fissures sont de trois types :

- les fissures *médianes*, qui se développent en profondeur sous la zone déformée par la pointe puis progressent vers la surface,
- les fissures *radiales*, superficielles,
- les fissures *latérales*, produites au cours de la décharge. Celles-ci se propagent sous la surface, de manière quasi-parallèle. Si elles s'interconnectent en rejoignant la surface, un éclat est formé, les contraintes sont relaxées.

La figure II-23 résume l'ensemble des mécanismes de déformation plastique évoqués pour le silicium.

Rayures

Il s'agit d'évaluer l'endommagement des surfaces et les caractéristiques (taille, morphologie) des débris produits par le passage d'un objet abrasif, dans l'optique de corréler les informations recueillies aux comportements tribologiques macroscopiques des matériaux.

Les figures II-24 et II-25 présentent les rayures réalisées à la surface des échantillons en C/C-SiC-Si et C/SiC-Si, respectivement. L'examen approfondi des cicatrices a permis de déterminer les mécanismes de dégradation propres à chaque constituant (fibres de carbone, matrice pyrocarbone, coke de résine, carbure de silicium et silicium). Comme le montrent les zooms de la figure II-24 (composite C/C-SiC-Si), les zones de fibres enrobées de pyrocarbone présentent des signes de déchaussement et de rupture ; elles génèrent une grande quantité de fragments. Les fibres longitudinales sont plus affectées que les fibres transverses. Le coke de résine est peu endommagé : le sillon est à peine discernable et aucun débris n'est visible ; ce type de matrice possède un comportement élastique. La zone de matrice mixte SiC-Si résultant de la siliciuration présente une trace d'abrasion de largeur moindre dans les zones riches en SiC (à proximité du coke de résine), par rapport à celles riches en silicium libre. Les bords du sillon sont irréguliers du fait de l'écaillage de la matrice, fortement endommagée par fissuration et rupture fragile. Les images agrandies de la figure II-25 témoignent de la détérioration des fibres déjà évoquée et des modes de plastification de la matrice du matériau C/SiC-Si. Le carbure de silicium est écaillé ; les éclats ont tendance à rester dans le sillon. Un large trait aux arêtes bien définies et aux faces internes d'aspect plissé est dessiné au sein du silicium ; les débris disséminés de part et d'autre de la rayure sont relativement fins.

Les topographies de surface relevées avant, pendant et après le rayage sont présentées aux figures II-26 et II-27. En corrélant attentivement les images et l'évolution des profils, on remarque que dans les zones riches en carbone (fibres enrobées de pyrocarbone, matrice en coke de résine), la profondeur atteinte par la pointe est de deux micromètres ; elle est de l'ordre du micromètre dans les zones riches en silicium, et inférieure dans les zones riches en SiC. Cette différence de comportement s'explique par la dureté des différentes phases. Les irrégularités de la topographie en fin d'essai sont attribuées à la présence de débris, en particulier dans les zones de fibres longitudinales.

Zhang et Zarudi ont étudié l'effet du glissement de particules dures sur la surface d'un échantillon de silicium monocristallin. Ils constatent deux modes d'endommagement selon la profondeur du sillon engendré par les grains : jusqu'à 1 μm , la plastification du silicium résulte du mouvement de dislocations ; des fissures sont éventuellement initiées. Au delà du micromètre, le mécanisme de rupture fragile se produit et conduit à l'écaillage du matériau. L'observation par microscopie électronique en transmission indique l'amorphisation du silicium avec une zone de transition établie sur trois couches atomiques. L'épaisseur de la couche amorphe est de l'ordre de quelques nanomètres et croît avec la force appliquée sur le contact abrasif (quelques centaines de mN). Enfin, l'analyse par EELS (Electron Energy Loss

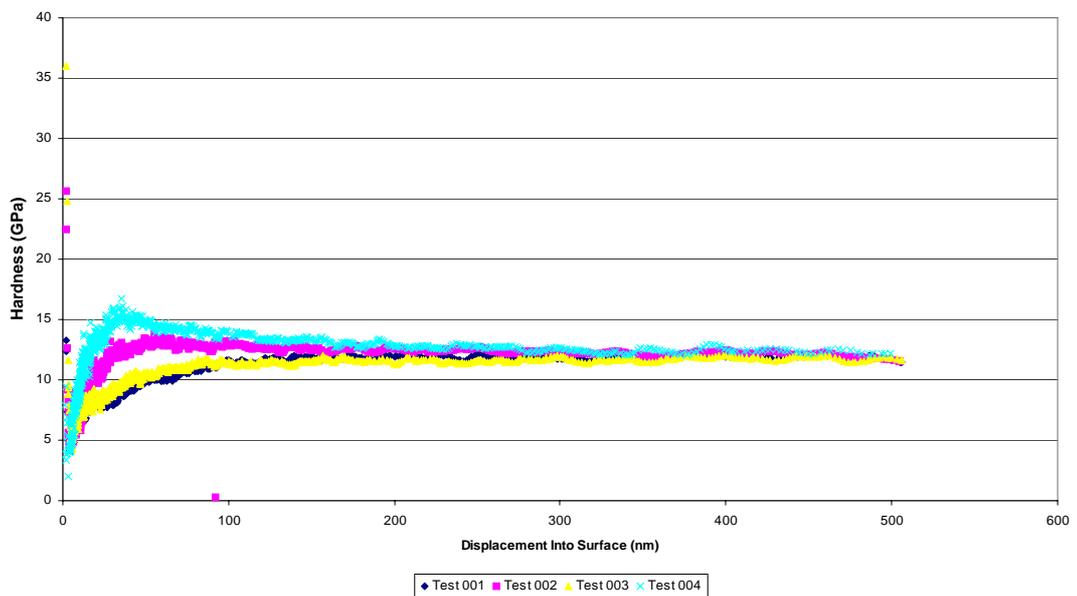
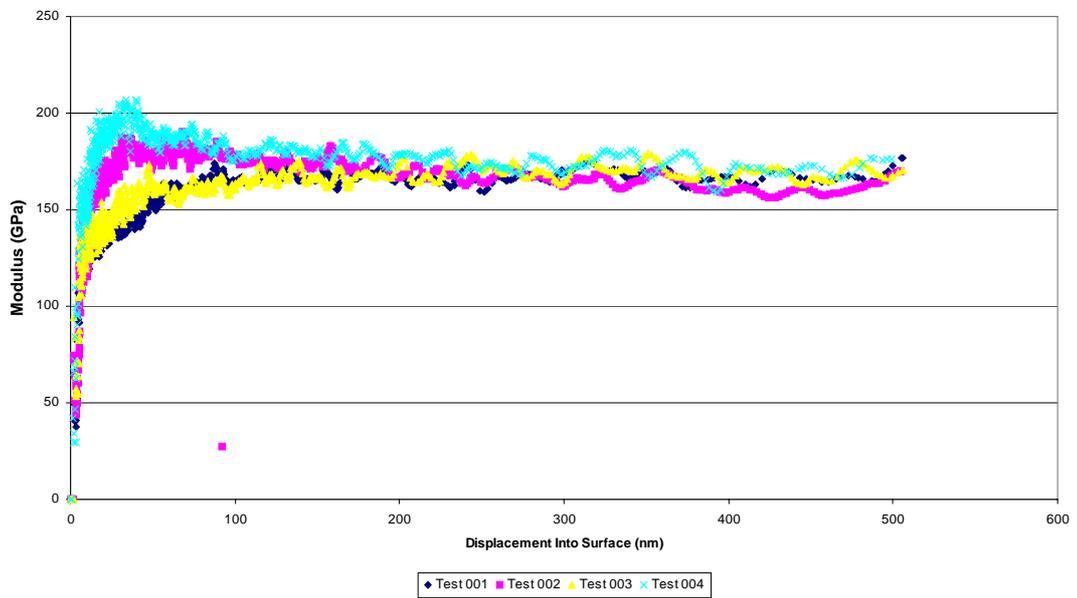
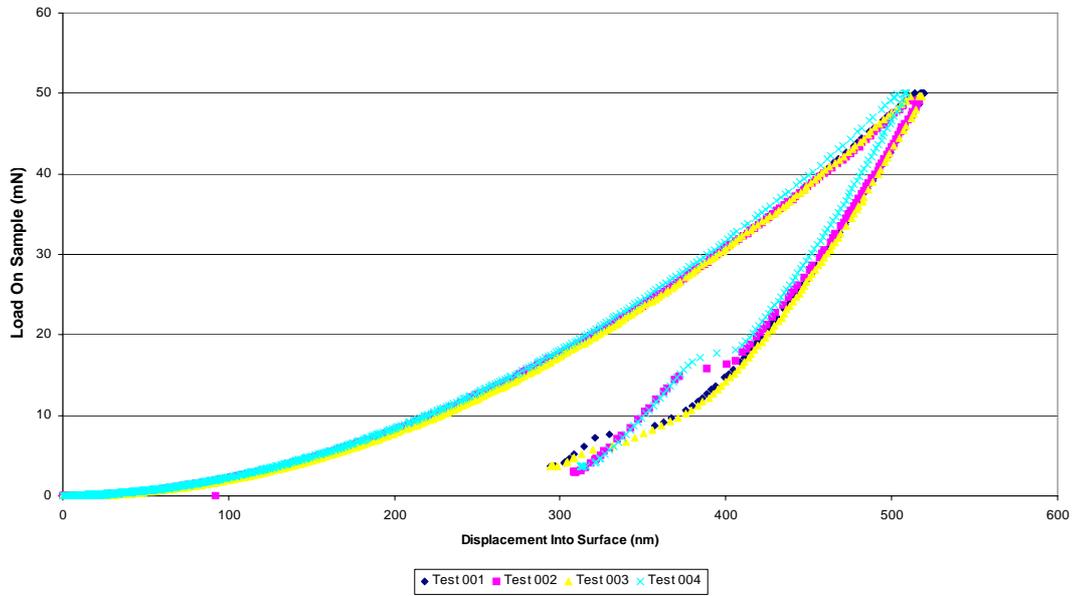


Figure II-19 : Indentation de la phase Si du matériau C/C-SiC-Si
 Courbe charge-décharge (en haut), mesure continue du module (milieu) et de la dureté (en bas)

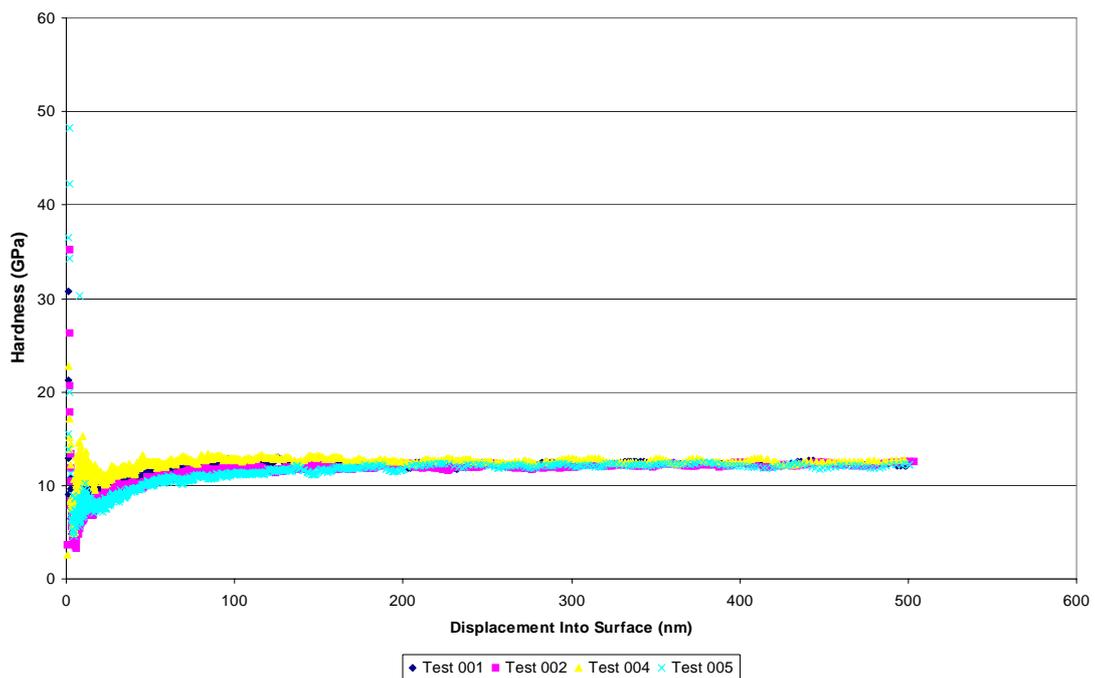
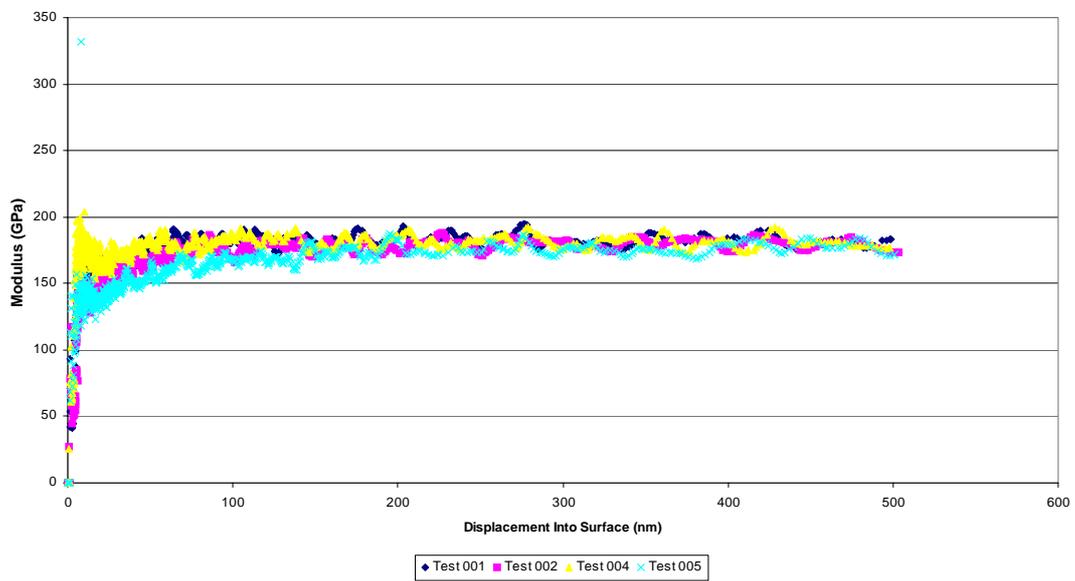
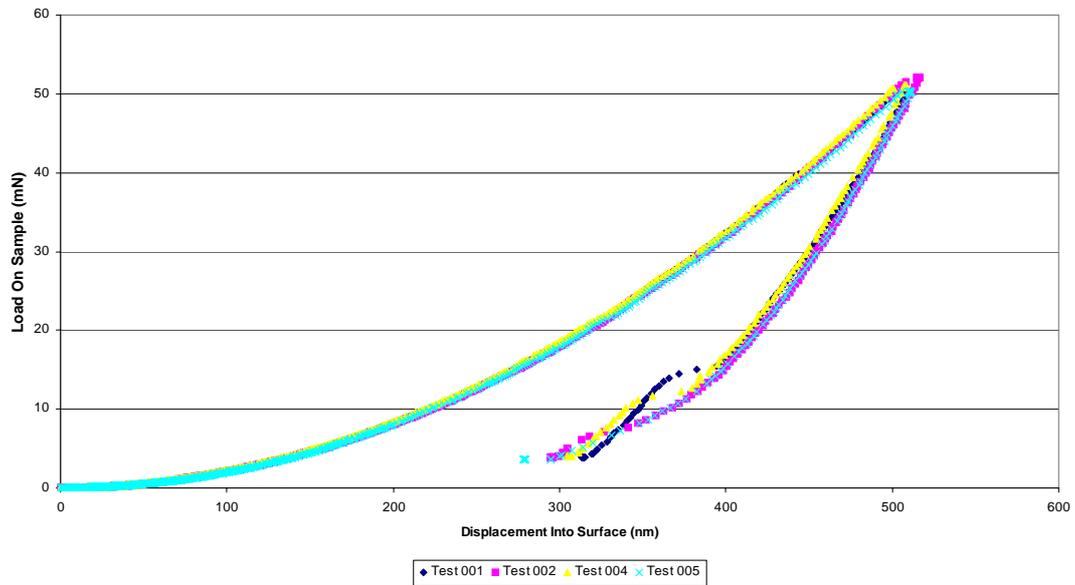


Figure II-20 : Indentation de la phase Si du matériau C/SiC-Si
 Courbe charge-décharge (en haut), mesure continue du module (milieu) et de la dureté (en bas)

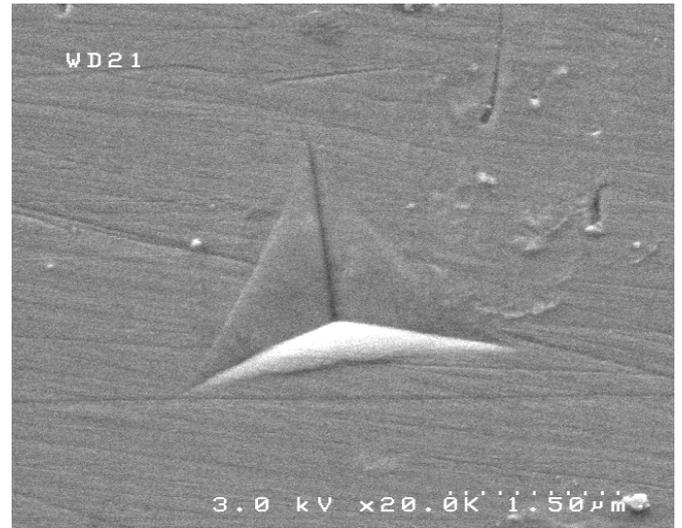
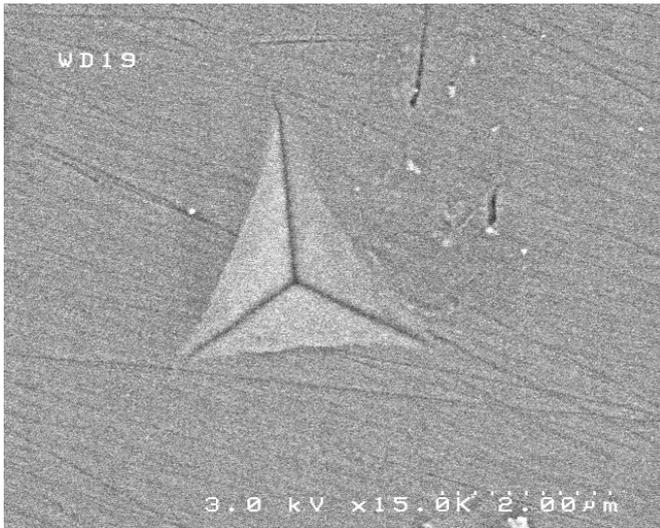


Figure II-21 : Empreinte d'indentation dans la phase Si du matériau C/C-SiC-Si
(l'image de droite est tiltée à 45°)

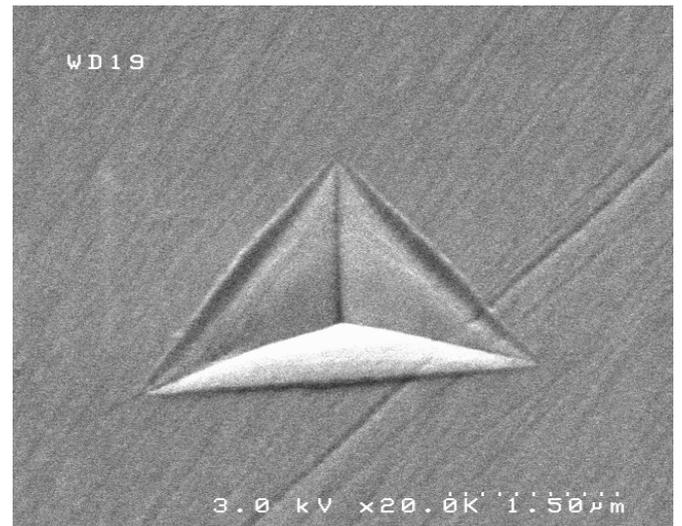
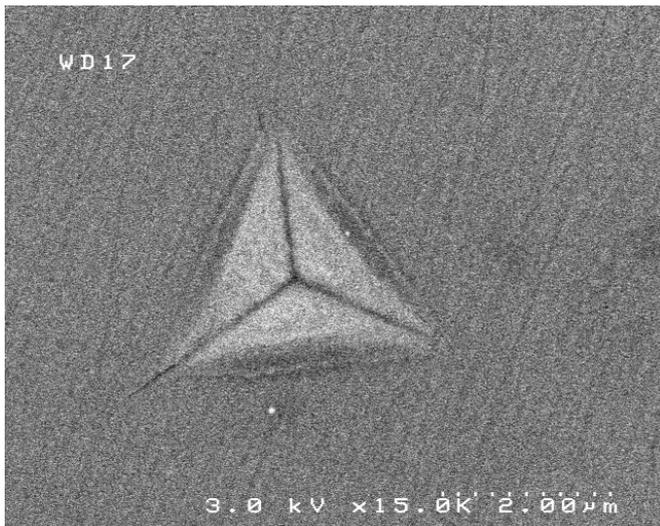


Figure II-22 : Empreinte d'indentation dans la phase Si du matériau C/SiC-Si
(l'image de droite est tiltée à 45°)

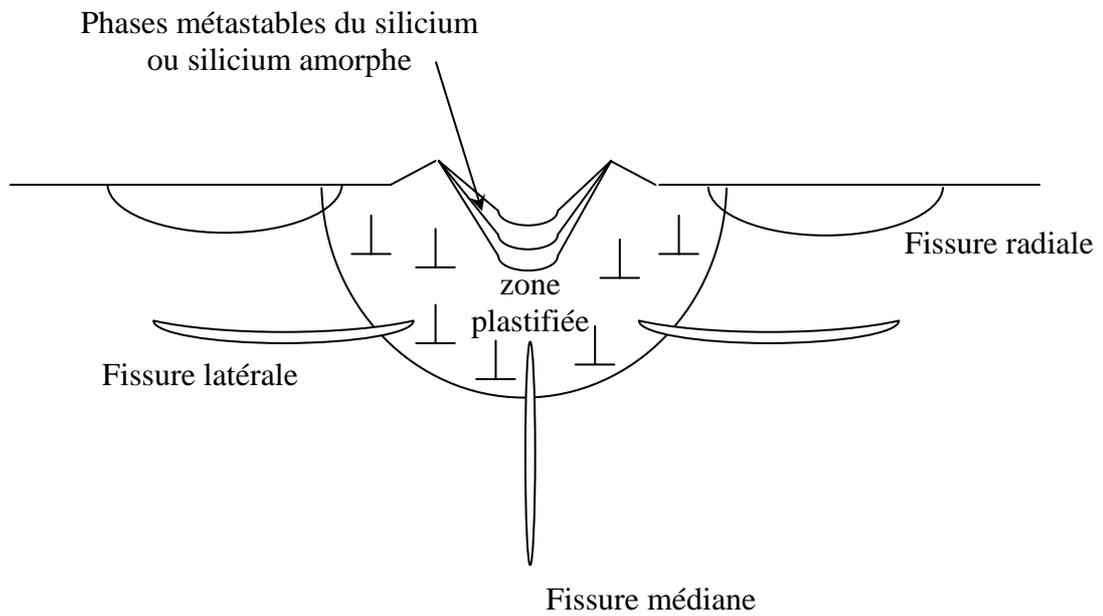


Figure II-23 : Différents types de fissures initiées par indentation du silicium
[Chiang & al, 1982]

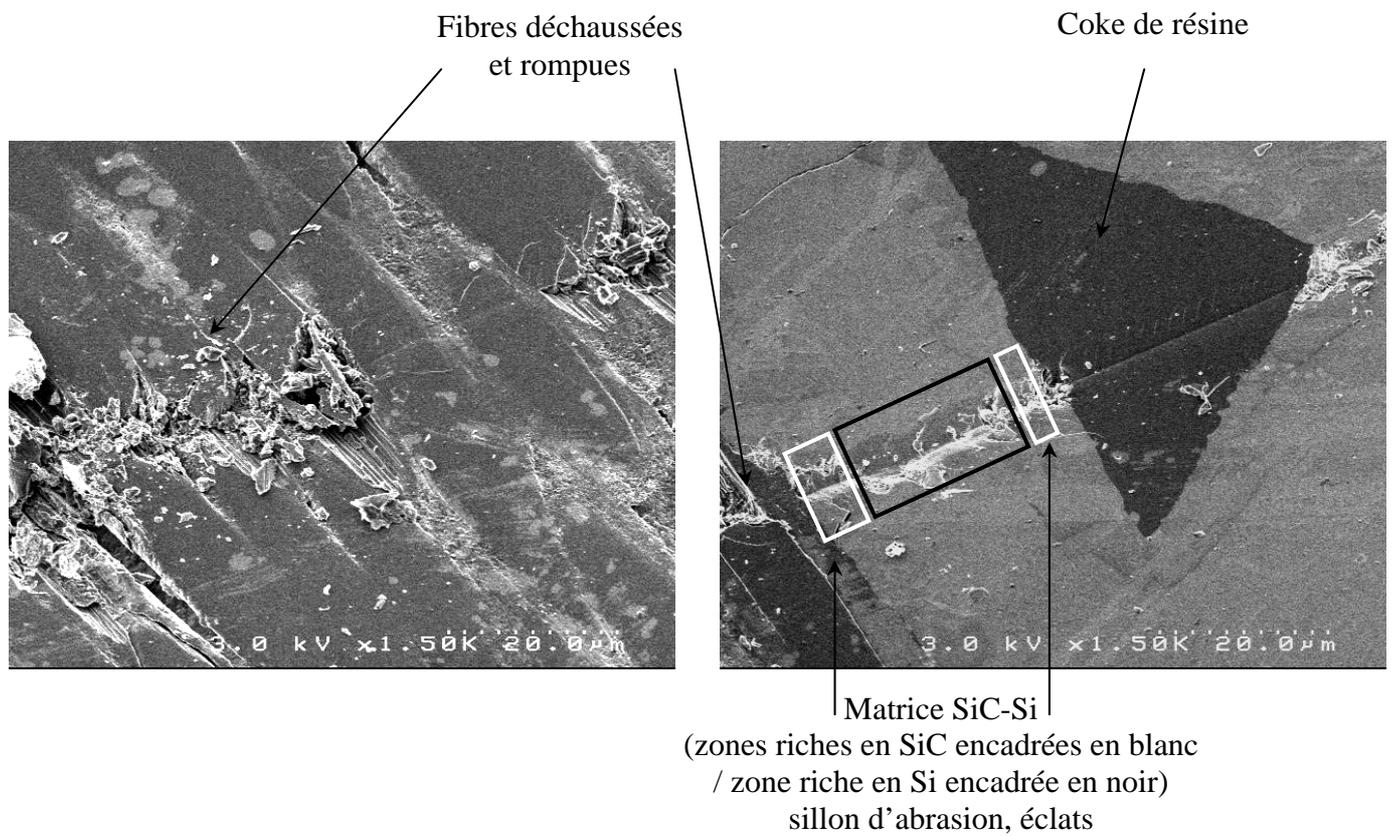
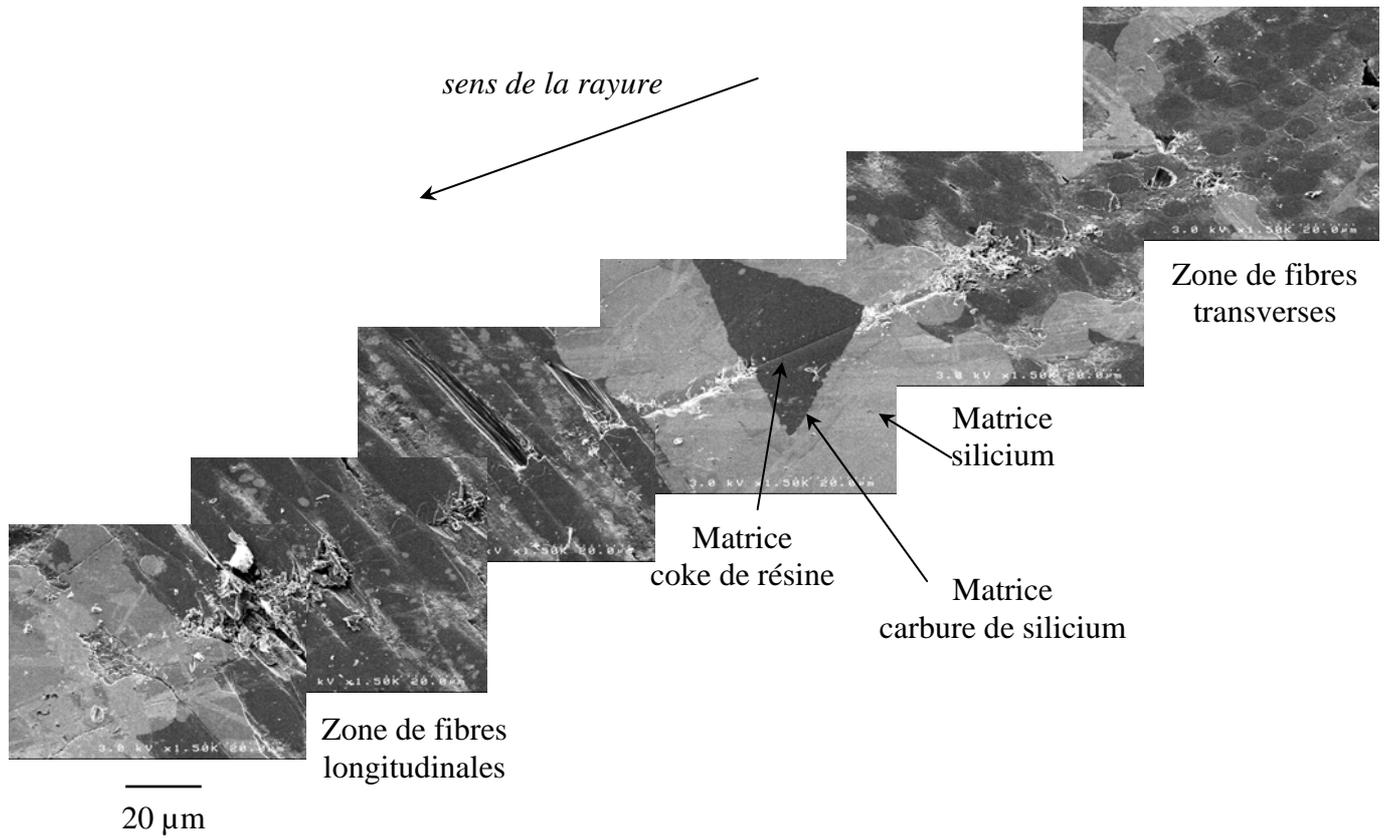


Figure II-24 : Rayure dans le matériau C/C-SiC-Si
(images prises au microscope électronique à balayage, l'échantillon étant incliné à 45°)

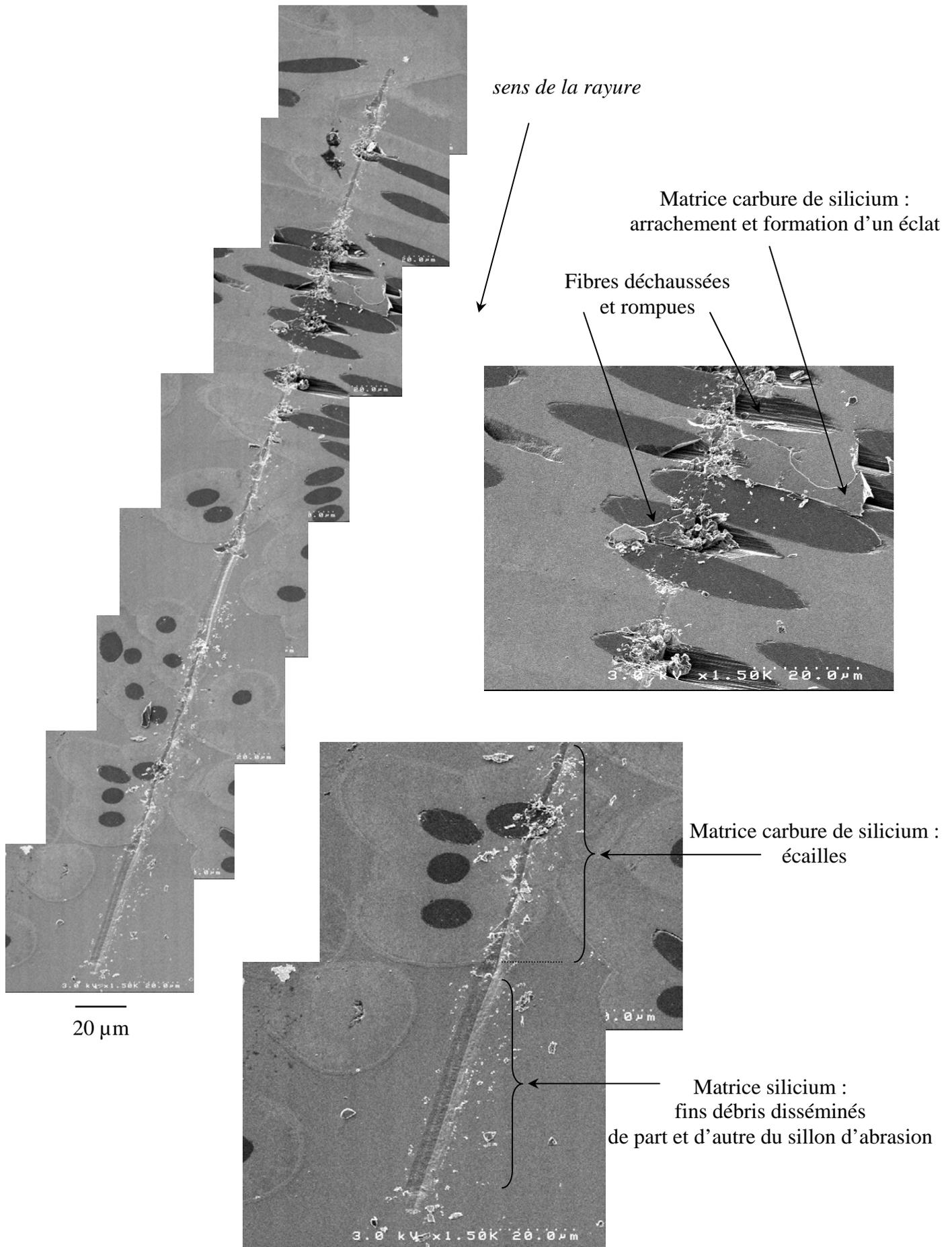


Figure II-25 : Rayure dans le matériau C/SiC-Si
(images prises au microscope électronique à balayage, l'échantillon étant incliné à 45°)

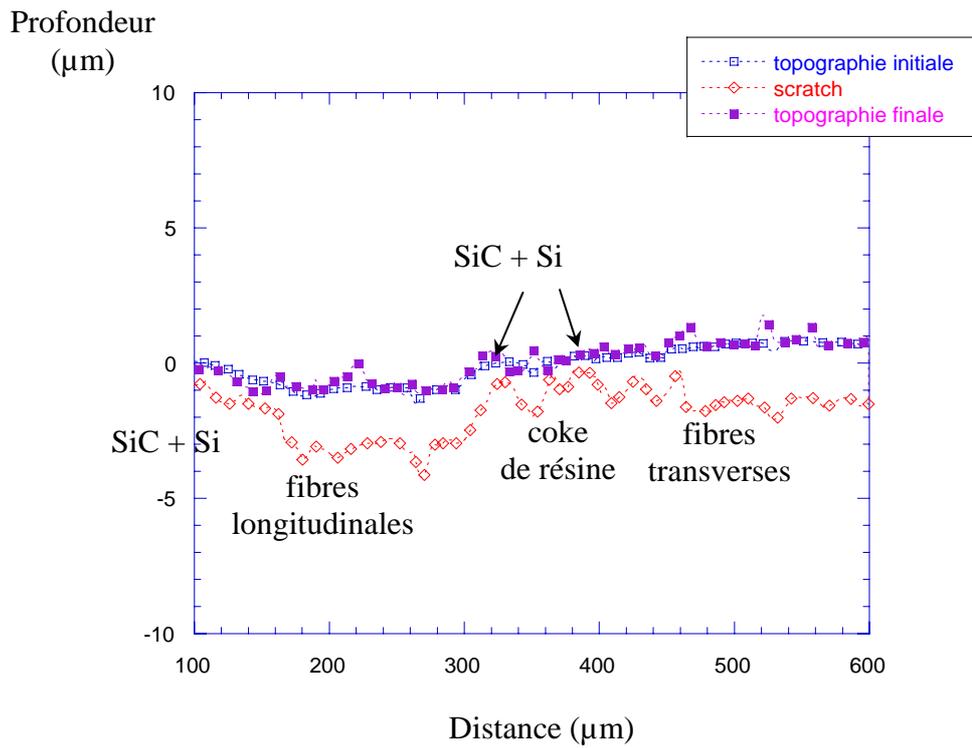


Figure II-26 : Profil de rayure pour le matériau C/C-SiC-Si

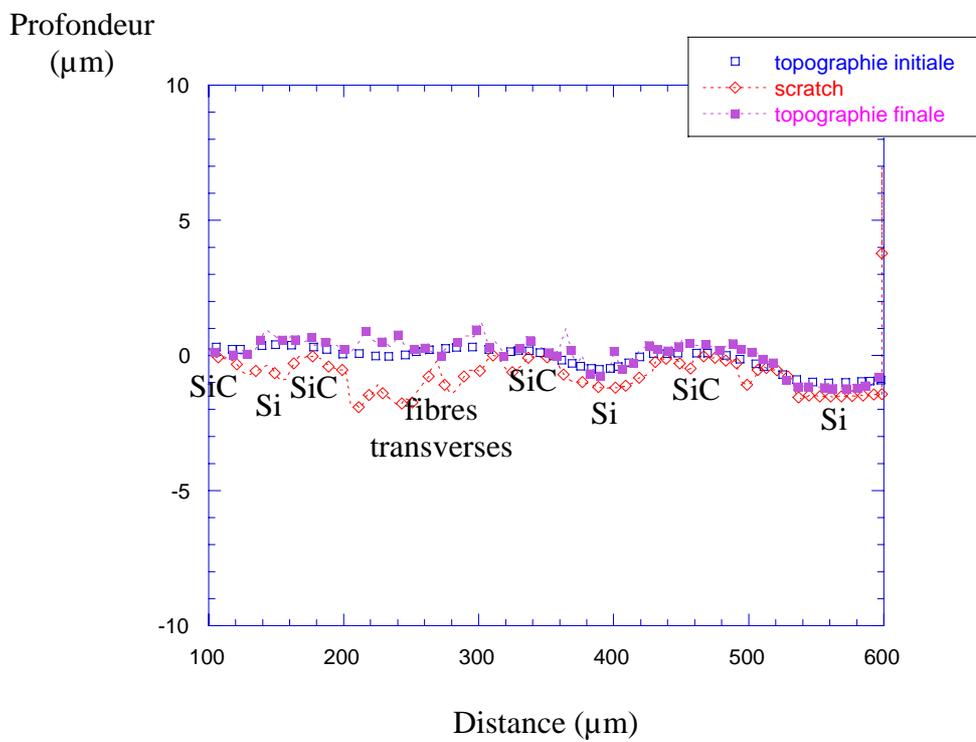


Figure II-27 : Profil de rayure pour le matériau C/SiC-Si

Spectroscopy) révèle la présence de silice couvrant le silicium amorphe [Zhang & Zarudi, 1999].

Bilan de l'étude

Les propriétés et les mécanismes déterminés contribuent à la compréhension du comportement tribologique des matériaux : les conditions de sollicitations (force, vitesse, température, atmosphère) sont certes très éloignées de celles rencontrées dans un contact glissant (pion-disque ou disque-disque). Néanmoins, il est évident que l'abrasion joue un rôle important dans le frottement des composites dont la matrice contient du carbure de silicium et cette première approche a permis de cerner la nature du troisième corps susceptible d'être créé à l'interface de surfaces frottantes. Les tests sur tribomètre pion-disque devraient nous permettre de connaître l'évolution et l'action de ces débris.

5. CONCLUSION

La compréhension des propriétés tribologiques requiert une bonne connaissance des matériaux considérés. Au cours du travail de caractérisation réalisé sur les composites élaborés pour l'étude, plusieurs aspects ont été traités :

- la composition : il est indispensable de connaître les proportions de phase rigide et de phase souple, ainsi que le taux de porosité, ces facteurs étant déterminants vis-à-vis du frottement et de l'usure.
- la morphologie : ce point est essentiel pour la détermination de l'influence de la répartition du carbure de silicium sur le comportement tribologique.
- les caractéristiques structurales des différents constituants des matériaux. Toutefois, cet élément n'est pas primordial pour la présente étude, focalisée sur l'influence du taux et de la répartition du carbure de silicium dans la matrice.
- les propriétés thermiques : par rapport à un C/C non graphité, la substitution (partielle ou totale) de la matrice en carbone par du carbure de silicium, bon conducteur, améliore la capacité à évacuer la chaleur. En achevant la densification du composite par l'infiltration de silicium fondu, le fait de combler la porosité améliore la continuité de la matrice et donc les propriétés thermiques du matériau.
- les propriétés mécaniques locales : la représentativité de la sollicitation de rayure par rapport au frottement continu sur tribomètre ou par rapport au freinage est discutable. Cette approche permet cependant d'appréhender les modes de détachement des débris et l'endommagement des surfaces sous l'action d'un corps dur tel un débris circulant dans le contact.

Ces éléments sont à garder à l'esprit pour la suite du mémoire, consacré à la caractérisation tribologique des matériaux présentés dans ce deuxième chapitre.

Chapitre III

Etude des matériaux sur tribomètre pion-disque

CHAPITRE III : ETUDE DES MATERIAUX SUR TRIBOMETRE PION-DISQUE

1. OBJECTIFS.....	77
2. PRESENTATION DES MOYENS DE CARACTERISATION.....	77
2.1. ESSAIS TRIBOLOGIQUES.....	77
2.1.1. <i>Le tribomètre</i>	77
2.1.2. <i>Mode opératoire des essais</i>	78
2.1.3. <i>Les éprouvettes de friction</i>	79
2.2. METHODES D'ANALYSE DES DEBRIS.....	79
2.2.1. <i>Spectrométrie de rayons X</i>	79
2.2.2. <i>Spectrométrie d'électrons Auger</i>	80
2.2.3. <i>Spectrométrie de photoélectrons X</i>	80
2.2.4. <i>Microscopie électronique en transmission</i>	80
2.2.5. <i>Désorption et combustion thermo-programmées</i>	81
3. ETUDE DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DES DIFFERENTS COMPOSITES	82
3.1. RESULTATS : REGIMES DE FROTTEMENT, TAUX D'USURE ET ASPECT DES SURFACES.....	82
3.1.1. <i>Matériau C/C</i>	83
3.1.2. <i>Matériau C/(PyC-SiC)₇</i>	85
3.1.3. <i>Matériau C/C-SiC-Si</i>	88
3.1.4. <i>Matériau C/SiC</i>	91
3.1.5. <i>Matériau C/SiC-Si</i>	94
3.1.6. <i>Bilan des essais sur tribomètre pion-disque</i>	97
3.2. ETUDE DES DEBRIS	98
3.2.1. <i>Débris formés par réactions tribochimiques</i>	98
3.2.2. <i>Etude des débris en frottement haut</i>	100
4. ETUDE DU ROLE DE L'EAU ET DE L'OXYGENE SUR LA FRICTION DES COMPOSITES A MATRICE MIXTE	104
4.1. TESTS DE FROTTEMENT ET D'USURE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE	105
4.1.1. <i>Protocole expérimental</i>	105
4.1.2. <i>Résultats</i>	105
4.2. ANALYSE PAR DESORPTION ET COMBUSTION THERMO-PROGRAMMEES	107
4.2.1. <i>Protocoles expérimentaux</i>	107
4.2.2. <i>Résultats de l'analyse par Désorption Thermique Programmée</i>	108
4.2.3. <i>Résultats de l'analyse par Combustion Thermique Programmée</i>	109
5. CONCLUSION.....	110

1. OBJECTIFS

L'examen de la littérature concernant la friction des composites de type C/SiC et C/C-SiC a montré que les connaissances à ce sujet demeurent rudimentaires. *L'objectif initial de la thèse était d'évaluer l'influence de la présence, de la quantité et de la répartition du carbure de silicium dans la matrice sur le comportement tribologique des matériaux.* Pour cela nous nous sommes appuyés sur les études antérieures réalisées sur les composites C/C par plusieurs groupes de recherches, et sur les travaux d'Arnaud Fillion sur les composites C/C-SiC à faibles taux de SiC [Fillion, 2000]. Ne disposant que d'un nombre très limité d'échantillons C/C-SiC, l'étude a été élargie aux matériaux à matrice SiC élaborée par voie liquide, ce qui nous a amené à nous intéresser au rôle joué par le *silicium libre* sur les propriétés de friction. Enfin, *l'influence de l'environnement* sur le comportement tribologique des composites à matrice mixte n'ayant pratiquement jamais été abordée dans la littérature, ce dernier point fera partie de nos investigations.

Ce chapitre est divisé en quatre parties. La première décrit les dispositifs utilisés pour les essais tribologiques et la caractérisation des débris. La deuxième partie concerne l'étude exploratoire conduite sur les différents matériaux. Les phénomènes observés lors de cette étude ont mis en évidence l'importance de la physico-chimie sur le frottement de l'ensemble des composites étudiés. Cet aspect a été approfondi à l'aide de tests tribologiques complémentaires et d'une analyse par désorption et combustion thermo-programmées, dont les résultats sont discutés dans la troisième partie de ce chapitre. Enfin, la quatrième partie souligne les faits marquants de l'étude du comportement des divers matériaux sur le tribomètre pion-disque.

2. PRESENTATION DES MOYENS DE CARACTERISATION

2.1. Essais tribologiques

Les tests de friction ont été réalisés en collaboration avec le groupe Tribologie de l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de l'Université de Haute-Alsace à Mulhouse.

2.1.1. Le tribomètre

Le schéma du dispositif utilisé est présenté à la figure III-1 (a et b). La configuration d'essais est de type pion-disque. Un pion stationnaire est fixé dans un porte-échantillon, lui-même monté dans un mors lié au bâti par deux lames ressorts parallèles. La charge normale appliquée sur le pion est imposée par le poids de la partie supérieure du tribomètre ; des masses de 1 kg chacune peuvent être cumulées. L'ensemble vient en appui sur le disque, vissé dans un four rotatif. Un variateur électronique permet de contrôler la vitesse du moteur. Le chauffage est géré par un régulateur et un thermocouple fiché dans la vis maintenant le disque. La température mesurée par ce dernier correspond à la température de masse et non de

surface. Un montage sous cloche permet de travailler sous atmosphère contrôlée (figure III-1c). La force tangentielle induite par le frottement est déterminée à l'aide d'un capteur de déplacement relatif en appui sur l'une des lames ressorts (de raideur 151 kN.m^{-1}).

Les caractéristiques du tribomètre sont les suivantes :

- la force normale peut varier de 20,6 N à 81,7 N, ce qui correspond à des pressions comprises entre 1,7 et 7,1 MPa,
- la vitesse de rotation du disque est comprise entre 1 et 400 tr.min^{-1} , soit une vitesse linéaire de 0,001 à $0,6 \text{ ms}^{-1}$, le rayon moyen de la piste de frottement étant de 15 mm,
- la température minimale de travail est l'ambiante (aucun dispositif de refroidissement n'est inclus) et le four rotatif assure le chauffage du disque jusqu'à 500°C ,
- l'atmosphère du tribo-contact est continuellement renouvelée par circulation d'air sec (ou d'autres gaz) sous la cloche de carbone. La teneur en humidité¹ est imposée à l'aide de solutions aqueuses saturées et mesurée avec un hygromètre (figure III-1d). En contrôlant la température des solutions par un bain thermostaté, il est possible de faire varier progressivement l'humidité relative de 0,2% à 100%. Les taux de 30% et 60% utilisés pour l'étude ont été obtenus en utilisant respectivement des solutions aqueuses saturées de sels de CaCl_2 et NH_4NO_3 .

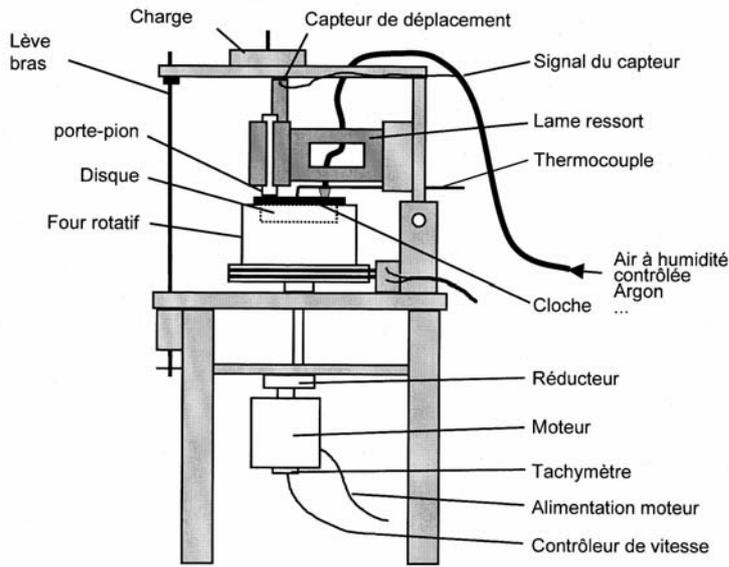
2.1.2. Mode opératoire des essais

En toute rigueur chaque expérience requiert l'utilisation de nouveaux échantillons et il est préférable de répéter l'opération au moins trois fois pour s'assurer de l'exactitude des résultats. La courte durée des missions et le nombre limité de pions et disques disponibles n'ont pas permis l'étude de la reproductibilité, cependant quelques vérifications ponctuelles n'ont pas révélé de différences notables.

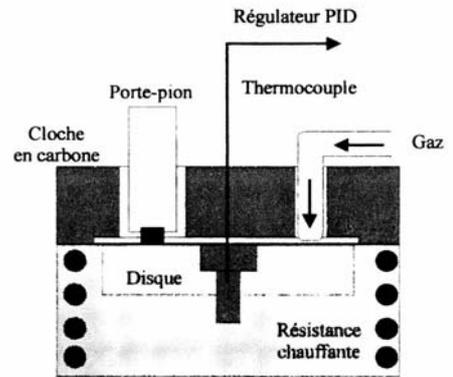
Quelques précautions doivent être prises pour la conduite des tests. Il est primordial de veiller à la coplanéité entre le pion et le disque lors de leur installation sur le dispositif. De surcroît, un rodage est effectué préalablement aux essais, pour la mise en conformité des surfaces. Les conditions expérimentales (charge appliquée, vitesse de rotation du disque, température de chauffe, nature des gaz circulant à proximité du contact) sont imposées puis stabilisées avant de commencer ; durant cette phase de préparation, le pion n'est pas en appui sur le disque, mais maintenu à très courte distance de celui-ci.

L'acquisition de la force de frottement est réalisée en continu grâce à une centrale Eurotherm 4100G. Elle échantillonne les informations des capteurs tous les centièmes de seconde puis calcule les moyennes sur une seconde. Lors des essais en température, la dilatation thermique de certains éléments peut fausser les mesures. Les données brutes sont recalées en tenant compte des écarts relevés puis traitées sous Excel.

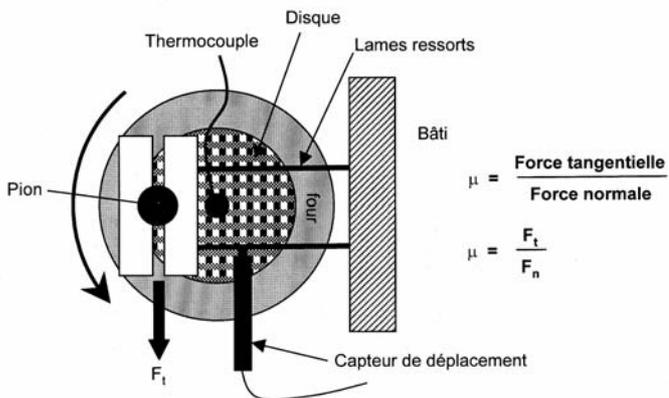
¹ La pression de vapeur p de l'eau présente dans l'atmosphère est donnée par $p = p_0 (HR/100)$, où p_0 est la pression de vapeur saturante de l'eau pure à la température considérée.



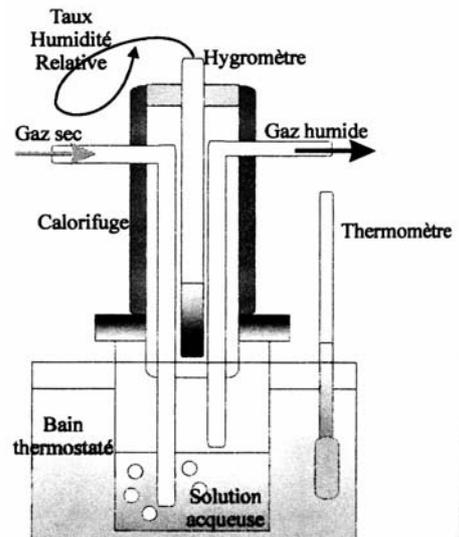
(a) vue d'ensemble



(c) dispositif de contrôle de la température et de l'atmosphère



(b) vue de dessus



(d) montage pour le contrôle de l'humidité relative

Figure III-1 : Schéma du tribomètre pion-disque et de l'instrumentation [Fillion, 2000], [Stempflé, 2001]

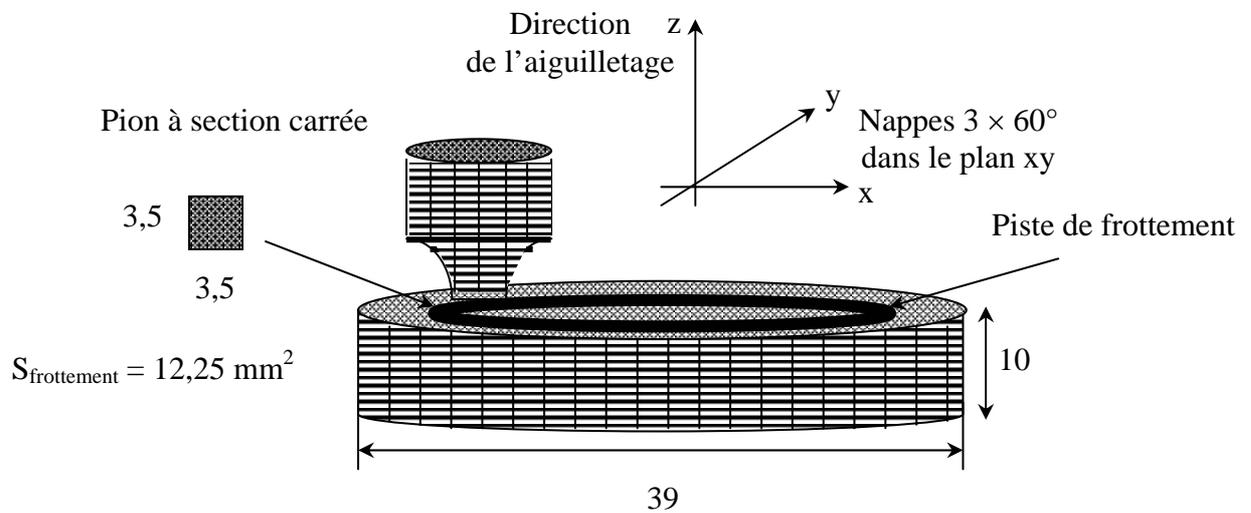
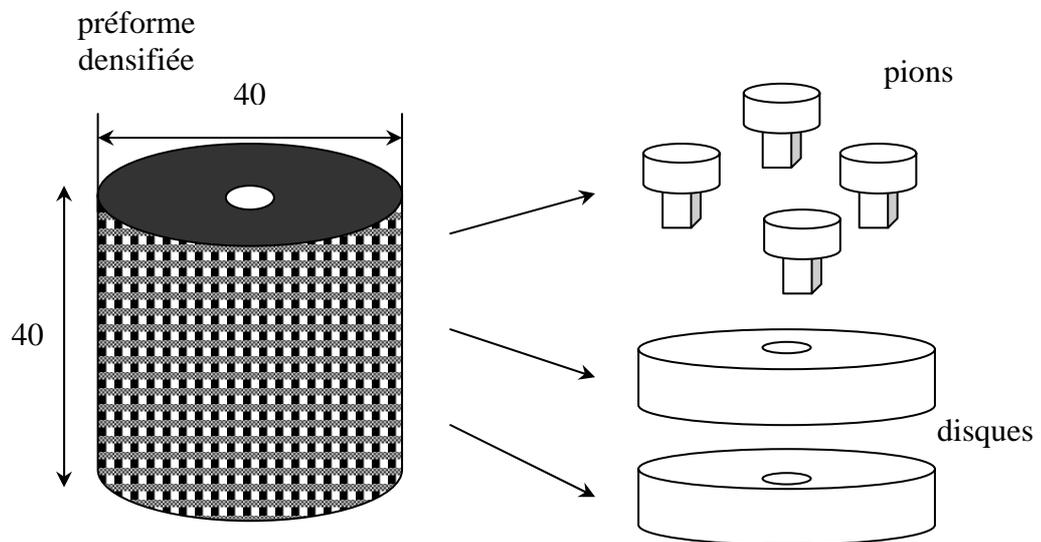


Figure III-2 : Géométrie des éprouvettes pour le tribomètre pion – disque.
Orientation du renfort du composite par rapport au plan de glissement

2.1.3. Les éprouvettes de friction

Le schéma de la figure III-2 illustre la géométrie et l'orientation des éprouvettes prélevées dans les pièces densifiées. Chaque pion possède une extrémité cylindrique de 10 mm de diamètre pour la partie solidaire du porte-pion, et une section carrée de 3,5 mm de côté (soit une surface de 12,25 mm²) venant frotter sur un disque de 39 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur. L'orientation des fibres par rapport à la surface de frottement est la suivante : parallèle pour les nappes xy, orthogonale pour l'aiguilletage. Le renfort fibreux des composites étudiés est constitué de strates orientées à 0±60° dans le plan xy et de fibres aiguilletées dans la direction z (texture Aiguilletex®). La surface frottante correspond à des fibres normales (transverses), des fibres parallèles (longitudinales), de la matrice et des porosités. Le tableau III-1 présente les compositions des différents matériaux.

Matériau	Mode d'élaboration de la matrice	Fibres de carbone	% volumiques				Porosité résiduelle
			Matrice				
			Pyro-carbone	Coke de résine	Carbure de silicium	Silicium libre	
C/C	I-CVI	25	63	-	-	-	12
C/(PyC-SiC) ₇	P-CVI	25	31	-	31	-	13
C/SiC	I-CVI	25	-	-	57-63	-	12-18
C/C-SiC-Si	PIP + LSI	25	39		10	20	6
C/SiC-Si	I-CVI + LSI	25	-	-	54	17-18	3-4

Tableau III-1 : Matériaux testés sur le tribomètre pion-disque

2.2. Méthodes d'analyse des débris

Dans notre étude, les débris recueillis sur les bords de la piste de frottement ainsi que les particules adhérentes aux surfaces après ouverture du contact possèdent des morphologies et des compositions chimiques variées. Les différentes techniques de caractérisation auxquelles nous avons eu recours sont détaillées aux paragraphes suivants. Les analyses chimiques ont été réalisées au CeCaMA (Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés) de l'Université de Bordeaux 1. Les observations par microscopie électronique en transmission ont été conduites à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de l'Université de Haute-Alsace à Mulhouse.

2.2.1. Spectrométrie de rayons X

Le principe de la spectrométrie de rayons X ou EPMA (Electron Probe Micro Analysis) est présenté à la figure III-3. L'excitation des électrons des couches atomiques profondes par un faisceau électronique produit un rayonnement X. L'énergie correspondante est caractéristique

des niveaux impliqués dans la transition électronique, donc de l'atome bombardé. Cette méthode permet l'analyse qualitative et quantitative (précise) des éléments chimiques à l'échelle du micromètre cube. L'appareil utilisé dans le cadre de l'étude est un spectromètre Cameca SX 100.

2.2.2. Spectrométrie d'électrons Auger

La spectrométrie d'électrons Auger (AES) repose sur la mesure de l'énergie cinétique d'un électron (appelé électron Auger) émis suite à l'excitation d'un corps par un faisceau électronique (figure III-4). Seuls les électrons des couches superficielles possèdent des énergies suffisantes pour être détectés (quelques électronvolts) ; la profondeur analysée est de 5 nm. La résolution latérale de cette technique est excellente (diamètre de sonde 20 nm). La précision de dosage des éléments chimiques est inférieure à celle de la spectrométrie de rayons X (il est intéressant de confronter les deux méthodes). L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Microlab VG 310-F.

2.2.3. Spectrométrie de photoélectrons X

L'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est basée sur l'excitation des électrons de cœur des atomes par des rayons X (figure III-5). Elle permet l'analyse qualitative et semi-quantitative des premières couches atomiques de la surface d'un matériau. Elle donne également accès aux liaisons chimiques engagées par les atomes en présence. La résolution de cette technique est de 5 nm en profondeur et 20 μm en largeur. Un spectromètre Escalab VG 220i-XL avec une source monochromatique Mg $K\alpha$ a été utilisé.

2.2.4. Microscopie électronique en transmission

Les débris recueillis à l'issue du frottement des matériaux C/C et C/C-SiC-Si ont été mis en suspension dans le toluène puis déposés sur une grille prévue pour l'observation au microscope électronique en transmission. Les clichés ont été réalisés selon un protocole déjà utilisé dans le cadre d'une thèse portant sur la friction du graphite [Stempflé, 2001]. Le contexte et l'intérêt de cette étude sont présentés au paragraphe consacré aux résultats.

Parmi les différents modes classiques en microscopie électronique en transmission (images en champ clair ou en champ sombre, haute résolution, diffraction à aire sélectionnée...), nous décrivons le mode image ainsi que le mode diffraction.

Le mode image

Le système de projection est mis au point sur le plan image de l'objectif, appelé plan de Gauss (figure III-6). On a alors le choix entre une image en *champ clair* contrasté ou une image en *champ sombre* suivant la position du diaphragme objectif par rapport au diagramme de

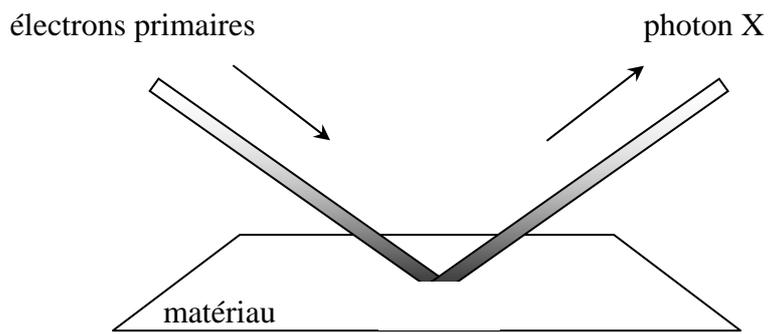


Figure III-3 : Principe de la microanalyse par spectrométrie de rayons X

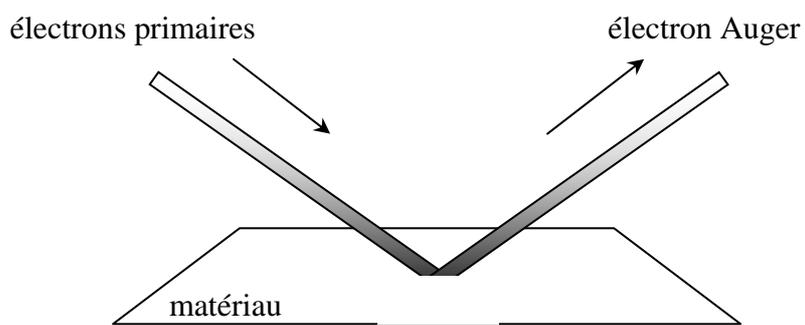


Figure III-4 : Principe de la microanalyse par spectrométrie d'électrons Auger

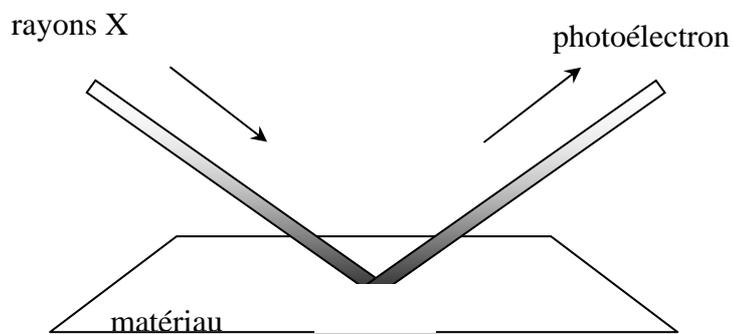


Figure III-5 : Principe de la microanalyse par spectrométrie de photoélectrons X

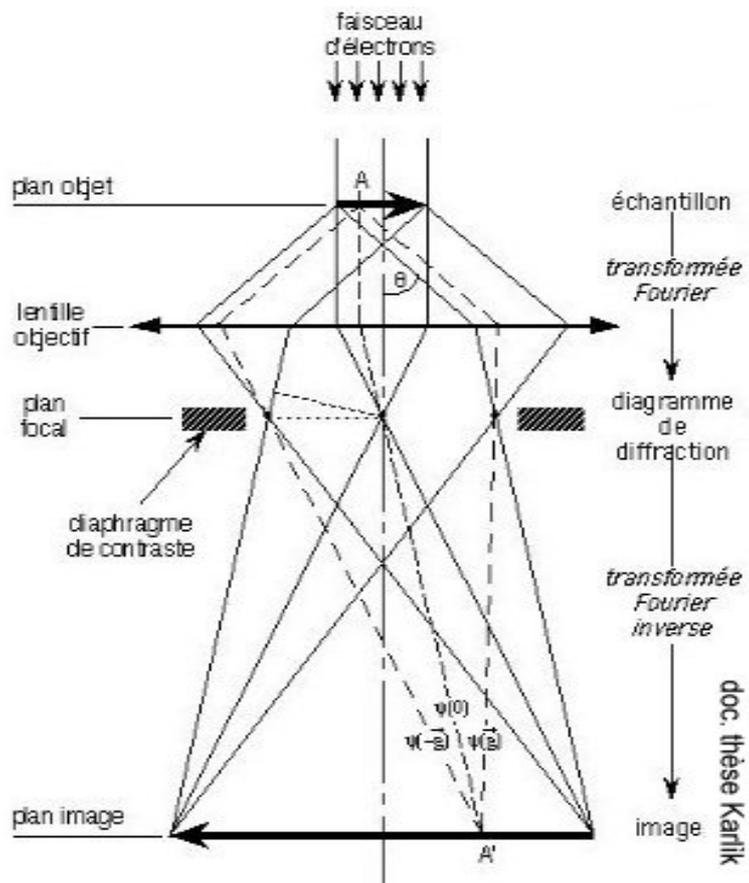


Figure III-6 : Principe de formation d'une image en MET

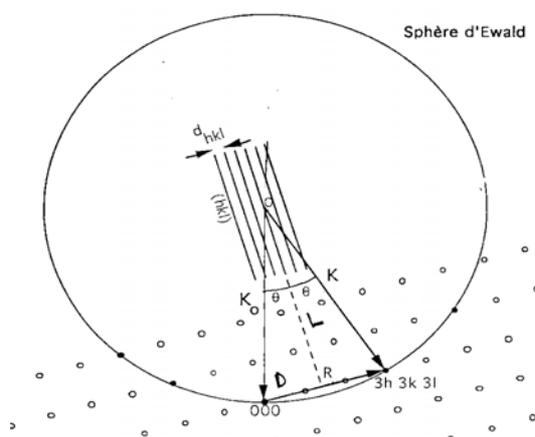


Figure III-7 :
Formation d'un cliché de diffraction en MET

diffraction. Pour les images en champ clair contrasté, le diaphragme de contraste est centré sur le faisceau direct : seuls les rayons transmis sans diffraction contribuent à la formation de l'image. Toutes les parties cristallines de la préparation apparaissent sombres sur un fond clair : c'est l'image dite en champ clair. Pour les images en champ sombre, le diaphragme objectif est centré sur le faisceau diffracté : seuls les rayons qui correspondent à une réflexion sélective contribuent à la formation de l'image. Le cristal apparaît donc clair sur un fond sombre : c'est l'image dite en champ sombre.

Le mode diffraction

Dans ce cas le système de projection est mis au point sur le plan focal de l'objectif (ou plan d'Abbe) et il n'y a pas de diaphragme de contraste. Les plans qui diffractent sont les plans dont l'axe de zone est parallèle au faisceau d'électrons. La loi de Bragg est utilisée pour indexer le cliché de diffraction ainsi obtenu. La longueur d'onde étant très petite (λ de l'ordre du picomètre), le plan focal de l'objectif est assimilable à la sphère d'Ewald dont le rayon est $1/\lambda$ (figure III-7). Pour un monocristal, on obtient un plan de Bragg, qui est une section du réseau réciproque, et pour un polycristal on obtient des anneaux de Debye Scherrer (diagramme de poudre).

2.2.5. Désorption et combustion thermo-programmées

Les composites C/C et C/C-SiC-Si ont été analysés par *désorption et combustion thermo-programmées* (DTP/CTP) au LACE (Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement, Université Claude Bernard Lyon 1).

Principe

La technique de désorption thermo-programmée est basée sur le phénomène suivant : les espèces superficielles peuvent se désorber lors de l'échauffement d'un matériau (par un faisceau laser ou d'électrons, chauffage résistif du substrat, friction...). Cela est lié à la dépendance exponentielle vis-à-vis de la température de leur temps de séjour sur la surface ($\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/RT)$). Si d'autres molécules ne s'adsorbent pas à partir de la phase gazeuse, la concentration superficielle en espèces adsorbées diminue rapidement lorsque la température croît. Le maximum de désorption apparaît à une température spécifique [Somorjai & Delplancke, 1995].

Appareils d'analyse et protocoles expérimentaux

La perte de masse associée à la désorption est évaluée par ATG (analyse thermogravimétrique), grâce à une microbalance électronique de haute sensibilité, la nacelle contenant l'échantillon étant disposée dans un four résistif (sous flux d'argon).

Le dispositif de thermogravimétrie est couplé à un spectromètre de masse afin de déterminer la nature des espèces thermodésorbées. Le spectre de masse est obtenu par détection des ions formés par fragmentation des molécules bombardées par un faisceau électronique ($E = 70$ eV). La connaissance des masses molaires des gaz dégagés alliée à celle de la composition chimique de l'échantillon permet d'identifier les espèces superficielles désorbées (en évitant les gaz porteurs de masse molaire proche, par exemple N_2 et CO). Un essai "à blanc" est effectué (programme de température identique avec une nacelle vide) afin de nettoyer l'appareil (suppression de traces d'eau condensée...) et d'enregistrer la ligne de base - décrivant l'évolution du gaz vecteur (masse volumique, viscosité) en fonction de la température - que l'on soustrait aux expériences réalisées avec les échantillons étudiés.

3. ETUDE DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DES DIFFERENTS COMPOSITES

Nous avons procédé à l'étude comparative des valeurs de coefficients de frottement et de taux d'usure, des surfaces frottées et des débris pour l'ensemble des matériaux. Des tendances de comportement, en fonction de la composition de la matrice ou des conditions de frottement, ont été mises en évidence. Des interprétations sont proposées pour les expliquer.

3.1. Résultats : régimes de frottement, taux d'usure et aspect des surfaces

Le tribomètre pion-disque à notre disposition offre une large gamme d'utilisation. Le choix des paramètres pour les premiers tests tribologiques a reposé sur les données bibliographiques sur la friction des composites de type C/SiC et du SiC monolithique. Sur cette base, nous nous sommes intéressés en priorité aux conséquences des variations de température ($20^{\circ}C$ - $500^{\circ}C$) et d'humidité ($HR = 0\%$, 30% et 60%) en fixant la pression ($3,5$ MPa) et la vitesse ($0,3$ m.s⁻¹). Dans certains cas, nous avons dû déroger à ce protocole. Les conditions employées sont indiquées et justifiées avant de présenter les résultats propres à chaque matériau. Enfin, les durées des essais ont été adaptées à la vitesse d'érosion des pions.

Concernant l'usure et le taux d'usure, il existe plusieurs manières de les quantifier. Très souvent, l'usure est définie comme étant la perte de masse (en mg) ou de cote (en μm), déterminées par pesée ou mesure dimensionnelle avant et après essai. Le taux d'usure est fréquemment exprimé en masse perdue rapportée à la distance parcourue (mg.m⁻¹) ou en volume usé rapporté à la force appliquée et à la distance parcourue (mm³.N⁻¹.m⁻¹). Notons que le taux d'usure n'a de sens que pour un régime donné. Pour cette étude, nous avons choisi de quantifier le taux d'usure en $\mu g.m^{-1}$. Nous faisons la distinction entre le taux d'usure du pion W_p et le taux d'usure du disque W_d , et nous considérons l'usure totale W_t du couple pion-disque.

Les surfaces frottées ont été observées au microscope électronique à balayage. Les images présentées ont été prises sur la section carrée des pions (les pistes de frottement sur les disques possèdent un aspect semblable).

3.1.1. Matériau C/C

Le matériau C/C de référence (non graphité) a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études tribologiques. Nous nous référerons fréquemment à celles de F. Spano (étude sur tribomètre en configuration pion-disque) [**Spano & Brendlé, 2002**] et de M. François (étude sur banc d'essai de freinage en géométrie disque-disque) [**François, 2003**].

En configuration pion-disque, ce composite présente un comportement tout à fait classique : un régime de *frottement bas* ($\mu = 0,05-0,1$) et un régime de *frottement haut* ($\mu = 0,3-0,4$). L'apparition de la transition est liée aux conditions de friction locales suite à la modification d'un ou plusieurs paramètres tels la pression, la vitesse et l'environnement. La plupart des études effectuées sous air indiquent une *température de transition comprise entre 150°C et 200°C*. L'accroissement du coefficient de frottement, accompagné d'une hausse de l'usure, serait une conséquence de l'évolution des liaisons chimiques interfaciales suite à la désorption de molécules d'eau physisorbées : les forces d'adhésion sont accrues en raison de la disparition de l'effet lubrifiant de l'eau [**Lancaster & Pritchard, 1981**].

En géométrie disque-disque, M. François montre que les différents régimes de frottement et d'usure ne sont pas associés à des surfaces frottantes et des débris d'usure spécifiques. Les différentes sollicitations conduisent toutes à un *polissage* des surfaces. Au début du frottement, des particules pulvérulentes micrométriques sont générées. Elles sont progressivement compactées dans les macro-porosités de surface du matériau, jusqu'à former un *film stratifié*. Celui-ci se rompt sous forme de plaquettes. Tous les débris d'usure (particules et plaquettes) sont composés d'*unités élémentaires nanométriques* (10-20 nm) [**Stempflé, 2001 ; François, 2003**].

Afin de vérifier l'obtention de tels régimes de frottement et de disposer de nos propres valeurs de références, nous avons testé le matériau C/C en utilisant des conditions spécifiques. Une première série d'essais a eu lieu sous air à 20°C, en faisant varier le taux d'humidité relative (air sec, HR = 30% et HR = 60%). Un essai supplémentaire a été réalisé à 400°C (avec HR = 30%). Pour l'ensemble des tests, la pression était de 3,5 MPa et la vitesse de glissement de 0,3 m.s⁻¹.

A 20°C, sous atmosphère sèche ou humide, nous avons observé un coefficient de frottement de 0,09 (frottement bas). A 400°C, sous air humide à 30%, nous avons mesuré une valeur de μ de 0,31 (frottement haut).

Le taux d'usure a été déterminé dans chaque cas. Les résultats sont présentés au tableau III-2.

Sous air sec, en frottement bas, le taux d'usure est extrêmement faible. Il l'est encore plus sous air humide, à tel point que la perte de masse mesurée était à la limite de la précision de la microbalance (le dixième de mg). En frottement haut, le taux d'usure est largement accru. Dans tous les cas, le taux d'usure du disque est supérieur à celui du pion. Cela a déjà été constaté par F. Spano [**Spano & Brendlé, 2002**], qui a attribué cet effet à une interaction surface frottante – atmosphère environnante plus forte dans le cas du disque, périodiquement exposé.

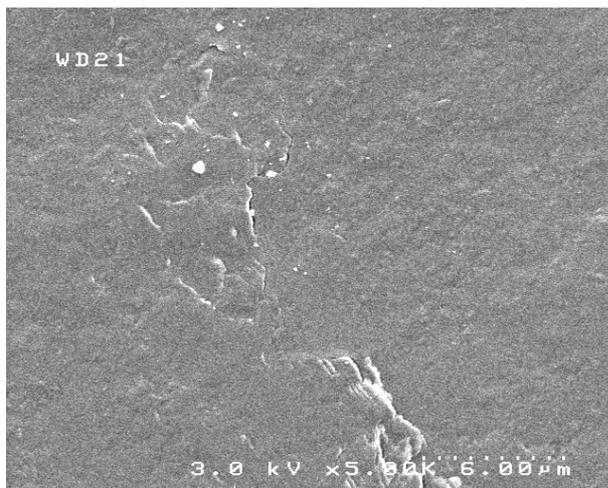
L'ensemble des coefficients de frottement et des taux d'usure mesurés sont en accord avec les données indiquées par les études antérieures menées sur ce même matériau.

Paramètres d'essais	W_p ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_d ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_t ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air sec (frottement bas)	0,9	1,8	2,7
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air HR = 30% (frottement bas)	-	-	<1
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air HR = 60% (frottement bas)	-	-	<1
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 400°C / air HR = 30% (frottement haut)	5,6	36,1	41,7

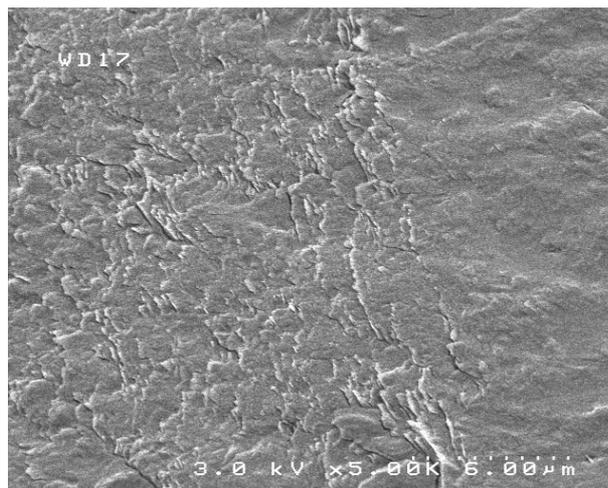
Tableau III-2 : Taux d'usure du matériau C/C

Les images de la figure III-8 montrent les surfaces des pions frottés pour différentes conditions. A 20°C sous air, un film couvrant uniformément la surface, formé de particules compactées, est observé. En présence d'humidité, cette couche présente un aspect feuilleté. A 400°C, la surface est particulièrement polie et le troisième corps est peu présent sur les surfaces. Il est surtout localisé dans les cavités, par exemple celles laissées par la rupture de fibres longitudinales, comme on peut le voir sur le cliché correspondant. Ainsi les débris formés par dégradation des premiers corps sont soit piégés dans les porosités de la surface, soit éjectés du contact. Cela rejoint les observations de M. François à propos d'éprouvettes testées sur banc d'essai de freinage en régime de frottement haut. A de telles températures, l'eau désorbée ne permettrait plus la formation et le maintien d'un film à l'interface. L'action abrasive des débris peu cohésifs circulant dans le contact avant leur éjection contribuerait au polissage des surfaces. Il est difficile de se positionner par rapport à l'action éventuelle de l'oxygène à partir de ces quelques essais.

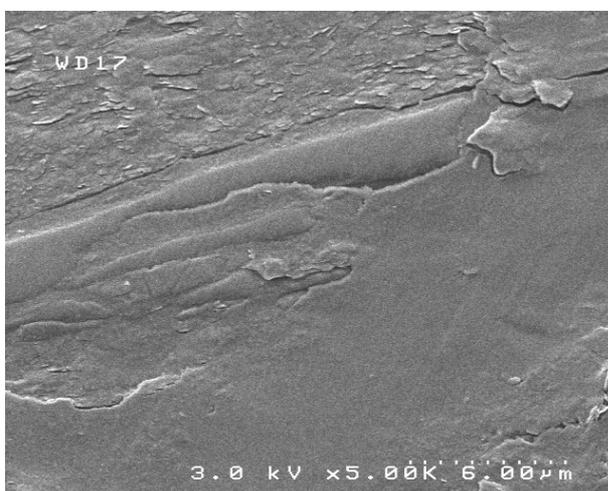
Les mécanismes exacts mis en jeu lors des différents régimes de frottement du matériau C/C sont encore mal compris. Plusieurs études en cours visent à affiner le scénario décrit ci-dessus. Le comportement décrit constitue une base de réflexion pour la compréhension des propriétés tribologiques des composites contenant du carbure de silicium dans la matrice. La présence de cette phase dure, va bien sûr bouleverser les mécanismes de frottement et d'usure habituellement rencontrés avec les C/C.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III-8 : Surface frottante des pions en C/C
(a) à 20°C sous air sec (b) sous air humide HR = 30% (c) sous air humide HR = 60%
(d) à 400°C sous air humide HR = 30%
(pression 3,5 MPa ; vitesse 0,3 ms⁻¹)

3.1.2. Matériau C/(PyC-SiC)₇

Le matériau à matrice séquencée C/(PyC-SiC)₇ a fait l'objet d'un protocole d'essai simplifié puisque nous ne disposons que de deux couples d'éprouvettes pion-disque. Les tests ont été réalisés à température variable, entre 20°C et 50°C. Les autres paramètres ont été maintenus à des valeurs constantes : la pression appliquée sur le pion était de 3,1 MPa (les tests ayant été effectués sur un second tribomètre, identique à celui décrit au paragraphe 2.1.1 de ce chapitre, à l'exception du poids de la partie supérieure) et la vitesse de glissement de 0,3 m.s⁻¹. L'atmosphère de travail était l'air à 30% d'humidité relative.

La figure III-9 montre l'évolution du coefficient de frottement à 20°C. A la mise en contact, μ prend aussitôt une valeur élevée (0,5) puis diminue rapidement jusqu'à 0,24 environ, valeur à laquelle il se stabilise. Le pic de frottement observé durant les premières secondes du test correspond au délai d'établissement de la pression stationnaire. Lors de la phase stable du frottement, on peut discerner des pics périodiques de très faible amplitude ($\pm 0,05$) dont l'origine n'est pas identifiée avec certitude (parmi les hypothèses possibles : phénomène de stick-slip, modification de la topographie du troisième corps...).

La consigne de température ayant été fixée à 50°C, nous avons pu observer, au cours de la chauffe, une transition de frottement lorsque la température de masse du disque atteint 40°C environ. Le coefficient de frottement prend instantanément une valeur de 0,7 puis tend progressivement vers 0,65 au fur et à mesure de l'élévation de température jusqu'à la valeur de consigne.

La figure III-10 montre la courbe de frottement à 50°C, le disque étant chauffé préalablement au chargement. Après quelques secondes, le coefficient de frottement oscille autour d'une moyenne de 0,62 ; la période et l'amplitude ($\pm 0,2$) des variations sont supérieures à celles constatées à 20°C.

Le taux d'usure a été déterminé à 20°C et à 50°C (en régime établi). Les résultats sont présentés au tableau III-3. Dans les deux cas, le taux d'usure du pion et celui du disque sont du même ordre. A 20°C, les valeurs obtenues sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour un composite C/C testé dans des conditions semblables (W_t de l'ordre de 10-20 $\mu\text{g.m}^{-1}$). A 50°C, le taux d'usure est multiplié par cinquante (le pion s'use de manière catastrophique). Pour un matériau C/C, W_t n'excède pas 80 $\mu\text{g.m}^{-1}$ en régime de frottement haut.

Paramètres d'essais	W_p ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_d ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_t ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)
3,1 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / HR = 30%	18	14	32
3,1 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 50°C / HR = 30%	750	806	1556

Tableau III-3 : Taux d'usure du matériau C/(PyC-SiC)

L'état de surface correspondant à l'essai réalisé à 20°C est présenté à la figure III-11. Sur l'image III-11a on distingue trois zones caractéristiques de l'ensemble de la section carrée du pion :

- des zones polies, où les fibres et la matrice séquencée sont parfaitement reconnaissables,
- un film pulvérulent couvrant partiellement les fibres, longitudinales et transverses,
- des macroporosités, plus ou moins comblées par des débris de morphologie et de taille variables.

L'image III-11b montre que le film pulvérulent résulte du broyage et de l'agglomération de débris de fibres ou de matrice en carbone (particules sombres) et de carbure de silicium (particules claires), qui lui confèrent une texture mosaïque. A certains endroits, la poudre tend à épouser les contours du séquençage de la matrice (en bas à gauche de l'image III-11b). Ce phénomène est attribué au relief formé par les couches de SiC, moins érodées que les couches de pyrocarbone plus tendres. Cela avait déjà été observé en présence de fines couches de SiC dans la matrice d'un composite C/C [Fillion, 2000]. L'image III-11a permet aussi de distinguer la présence de texture mosaïque dans les porosités intrafils. Une vue agrandie de l'une de ces zones est présentée à la figure III-11c. Celle-ci suggère le mécanisme suivant : durant le glissement, les couches du séquençage sont progressivement rompues et les éclats formés viennent alimenter les pores adjacents. Lorsque le niveau des débris accumulés atteint la surface, ceux-ci sont réduits en une poudre grisâtre compactée et étalée à la surface.

L'image III-11d (zoom sur la zone centrale de l'image III-11c) illustre les différences de comportement entre le carbone et le carbure de silicium de la matrice en frottement à température ambiante. Les couches concentriques de PyC présentent une texture feuilletée. Il semble que sous l'effet de la force tangentielle, les feuillets, initialement perpendiculaires au plan de glissement dans le cas de la zone observée, fléchissent et chacun d'entre eux se déploie dans la direction du mouvement, d'où l'aspect stratifié. Un mécanisme proche (formation de débris feuilletés) a été évoqué dans le cadre d'essais de rayures sur la matrice de matériaux C/C graphités et non graphités [Jouannigot & al, 2002]. Quant aux couches de SiC, elles se dégradent par fissuration et rupture. On constate deux types de fissures : radiales (par rapport à l'axe des fibres visibles à la figure III-11d) et perpendiculaires à la direction de glissement. L'interconnexion de fissures propagées dans ces deux directions est à l'origine d'éclats de taille variable, qui à leur tour peuvent être fragmentés en débris plus petits selon un mécanisme similaire. Les particules émises sont disséminées à proximité et viennent s'incruster dans le film formé par les couches tendres de carbone.

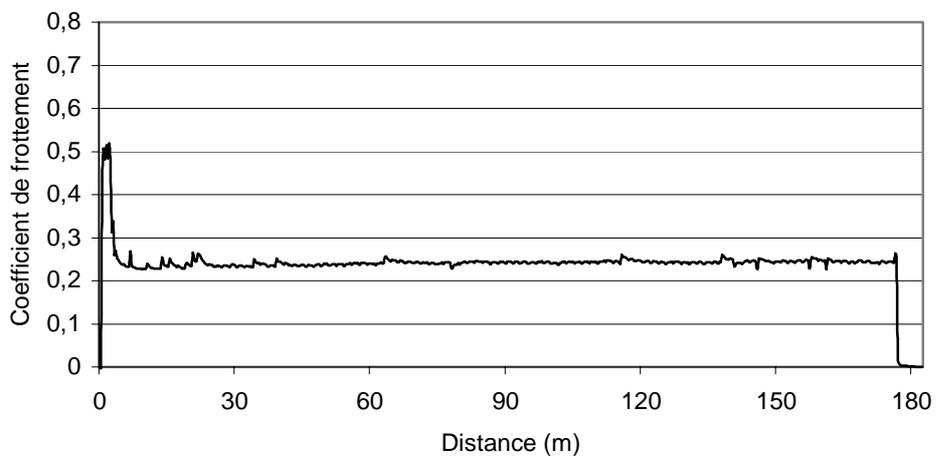


Figure III-9 : Evolution du coefficient de frottement à 20°C pour le matériau C/(PyC-SiC)₇

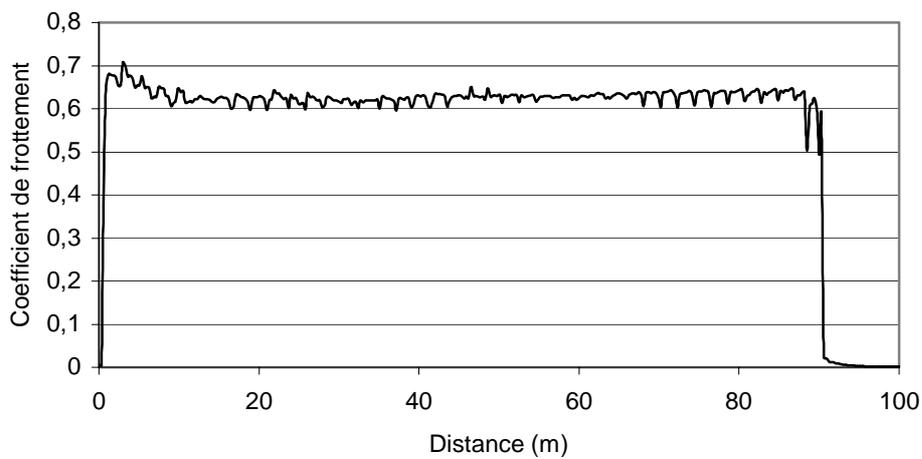


Figure III-10 : Evolution du coefficient de frottement à 50°C pour le matériau C/(PyC-SiC)₇

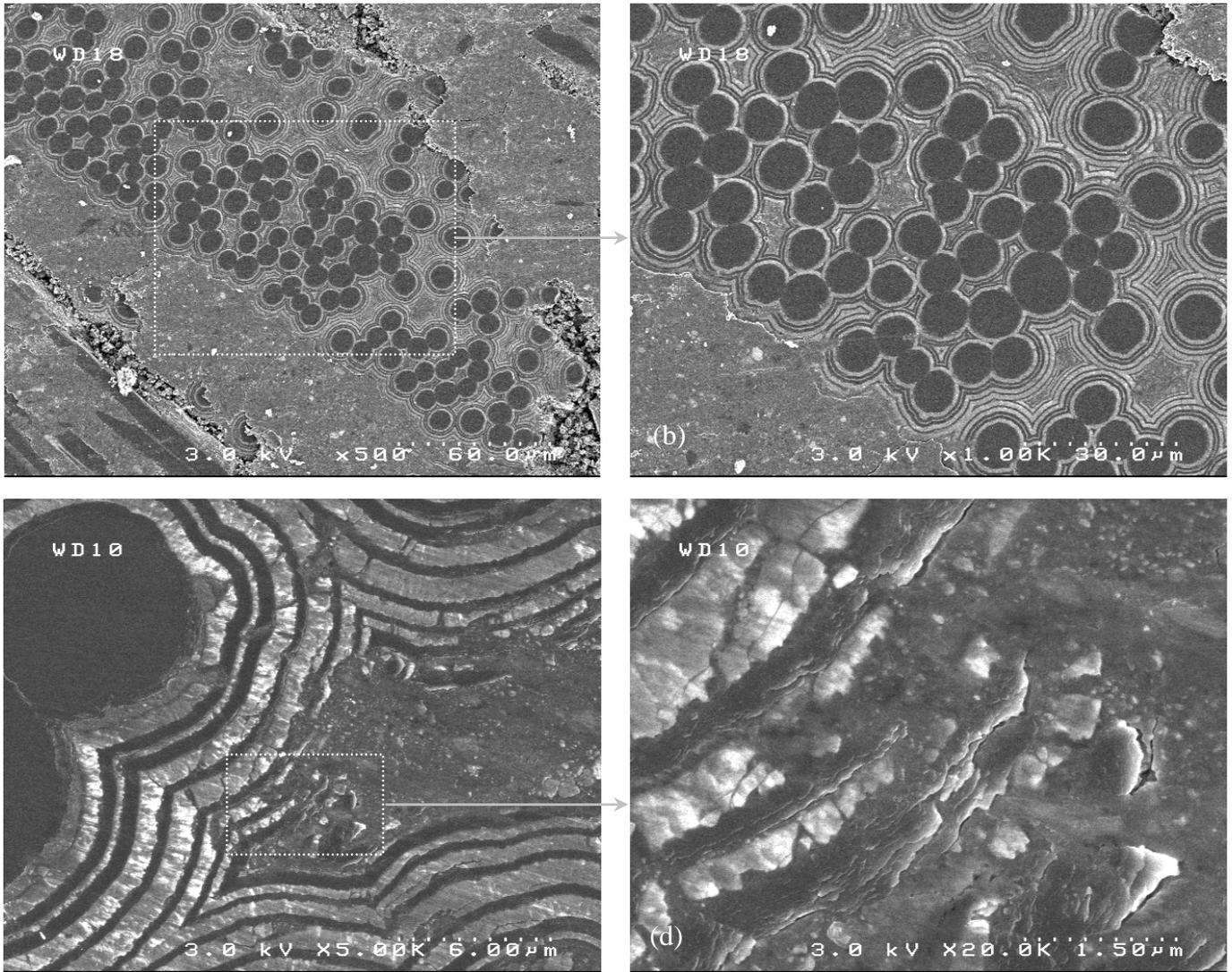


Figure III-11 : Images MEB des surfaces frottantes du matériau C/(PyC-SiC)₇ à 20°C
(vitesse 0,3 ms⁻¹ ; pression 3,1 MPa ; HR = 30%)

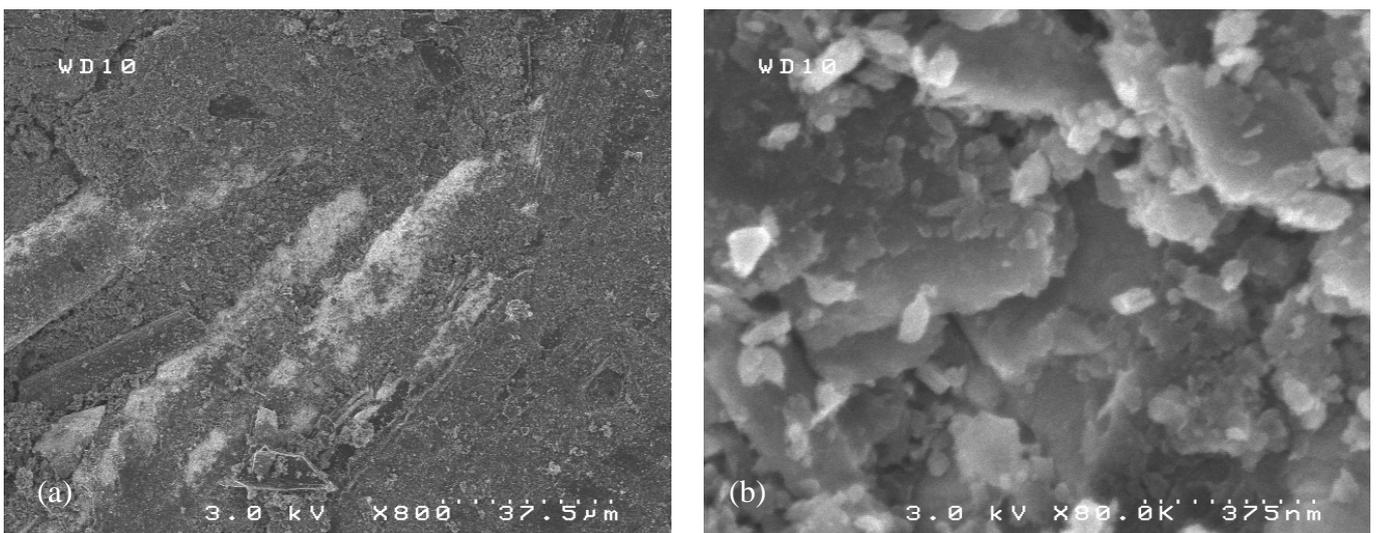


Figure III-12 : Images MEB des surfaces frottantes du matériau C/(PyC-SiC)₇ à 50°C
(vitesse 0,3 ms⁻¹ ; pression 3,1 MPa ; HR = 30%)

L'état de surface correspondant au test effectué à 50°C est présenté à la figure III-12. L'image III-12a montre l'existence d'un film pulvérulent couvrant la majeure partie de la surface frottante. Par rapport à la poudre observée pour l'essai réalisé à 20°C, celle-ci présente une couleur grise uniforme et paraît plus grossière, moins compactée. Certaines zones laissent entrevoir des couches de SiC longitudinales (teinte claire) et des fragments de fibres et/ou de PyC (teinte sombre), a priori. L'image III-12b est un zoom ($\times 80000$) effectué sur les débris pulvérulents. On distingue des particules de morphologie et de taille variées, allant de feuillets de plusieurs centaines de nanomètres à des particules élémentaires d'une dizaine de nanomètres.

Par rapport à un composite C/C, la présence de carbure de silicium dans la matrice (50%_{vol.}) est à l'origine de coefficients de frottement et de taux d'usure beaucoup plus élevés. Compte-tenu de l'ensemble des résultats (propres aux conditions utilisées), nous formulons l'hypothèse suivante.

L'action *mécanique* du SiC varie selon sa localisation dans le contact (premiers corps ou troisième corps) :

- le relief associé à sa structure en couche dans la matrice, crée un *accrochage* mécanique entre les surfaces frottantes. Cet effet est atténué lorsque le troisième corps possède une action suffisamment couvrante pour assurer la portance des premiers corps,
- les particules de SiC présentes dans le troisième corps possèdent une action *abrasive*. A 20°C, il s'agit à la fois d'abrasion à trois corps (particules circulant dans le contact) et d'abrasion à deux corps (particules enchâssées dans les phases plus tendres). A 50°C, l'abrasion à trois corps prédomine.

La transition brutale entre les deux régimes de frottement observés vers 40°C laisse supposer qu'il s'agit d'un phénomène d'origine *physico-chimique* semblable à celui identifié dans le cas des composites C/C (désorption d'eau). Partant de ce modèle, il est possible d'expliquer les spécificités de comportement du matériau étudié par rapport à un C/C. Ainsi, l'endommagement des surfaces consécutif aux chocs des couches de SiC et/ou à l'abrasion par les particules de SiC contribue à la création de liaisons insaturées. D'une part, cela renforce la composante adhésive du frottement et la probabilité d'une rupture par cisaillement dans les premiers corps ; en d'autres termes, le coefficient de frottement est accru, et l'usure adhésive l'est peut-être aussi. D'autre part, il est possible que l'action mécanique du SiC déplace l'équilibre entre la vitesse de formation et la vitesse de désactivation des sites actifs créés (sites d'adsorption pour l'eau). La température critique de transition (40°C) inférieure en présence de SiC dans le matériau tend à le prouver mais on ne doit pas perdre de vue que la température mesurée est la température de masse du disque ; la température de surface et à plus forte raison la température « flash » (au niveau des aspérités) sont plus élevées. Enfin, l'aspect du troisième corps à 20°C (compacté) et à 50°C (granuleux) suggère un effet de l'eau sur les interactions cohésives existant entre les particules d'usure.

En conclusion, le composite à matrice séquencée contenant 50%_{vol.} de carbure de silicium présente une forte analogie de comportement avec les matériaux C/C. Les dissemblances avec le système C/C (valeurs de μ , de W , de T_c) sont attribuées à l'action mécanique directe et indirecte (via la physico-chimie) du carbure de silicium, dans un troisième corps où le pyrocarbone continue à jouer un rôle important.

3.1.3. Matériau C/C-SiC-Si

Pour l'étude du matériau C/C-SiC-Si, nous disposons d'une dizaine d'éprouvettes pion-disque, ce qui a autorisé une gamme d'essais plus complète. Les tests ont été réalisés à des températures comprises entre 20°C et 500°C, la pression et la vitesse étant constantes ($P = 3,5$ MPa ; $v = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$). Plusieurs types d'atmosphère ont été utilisés : l'air à humidités relatives à 20°C de 30% et 60%, l'air sec et l'argon.

Nous avons d'abord travaillé sous air humide (HR=30%).

La figure III-13 montre la courbe de frottement à 20°C. Après un pic très bref ($\mu_{\max} = 0,35$), le coefficient prend une valeur faible ($\mu = 0,12$: frottement dit « bas ») et reste particulièrement stable pendant toute la durée de l'essai.

En chauffant le disque, nous avons constaté une transition de frottement. Celle-ci s'est produite quelques secondes après avoir lancé la chauffe ; le thermocouple fiché dans la vis de fixation du disque indiquait une température de masse de l'ordre de 30°C (afin de vérifier ce point, plusieurs essais ont été réalisés ; les valeurs de T_c étaient comprises entre 23°C et 35°C). La figure III-14 illustre l'évolution du coefficient de frottement durant l'un de ces tests ; la consigne de température imposée était de 40°C. La transition est visible pour une distance de 20 mètres (instant où T_c a été atteinte) ; celle-ci est abrupte et la valeur prise par μ est alors très élevée ($\mu = 0,55$). Progressivement, μ se stabilise à 0,59 (frottement dit « haut »). Notons que ce matériau présente de fortes similitudes de comportement avec le matériau C/(PyC-SiC)₇.

Le décrochement à 75 mètres correspond à un ajustement des charges en raison de vibrations soudaines. Ces symptômes sont révélateurs d'un comportement de *glissement saccadé* (*stick-slip*)². Afin de ne pas perturber les mesures de la composante de friction par ce processus de perte d'énergie particulier, il est impératif de veiller à la rigidité du système (fixation des masses...) et si cela ne suffit pas il faut augmenter la vitesse de glissement (cela n'a pas été nécessaire dans le cas présent) [Gao, 1995 ; Baumberger, 1996]³. Nous verrons que le phénomène de frottement saccadé est fréquent avec ce type de composite (matrice SiC).

² Le stick-slip se manifeste par la succession de phases d'adhérence (stick) et de glissement (slip). En d'autres termes, il s'agit de l'alternance entre frottements statique et dynamique.

³ Gao et Baumberger montrent qu'il existe une vitesse critique au delà de laquelle le stick-slip ne se produit plus. Baumberger précise qu'il en est de même pour la raideur du système.

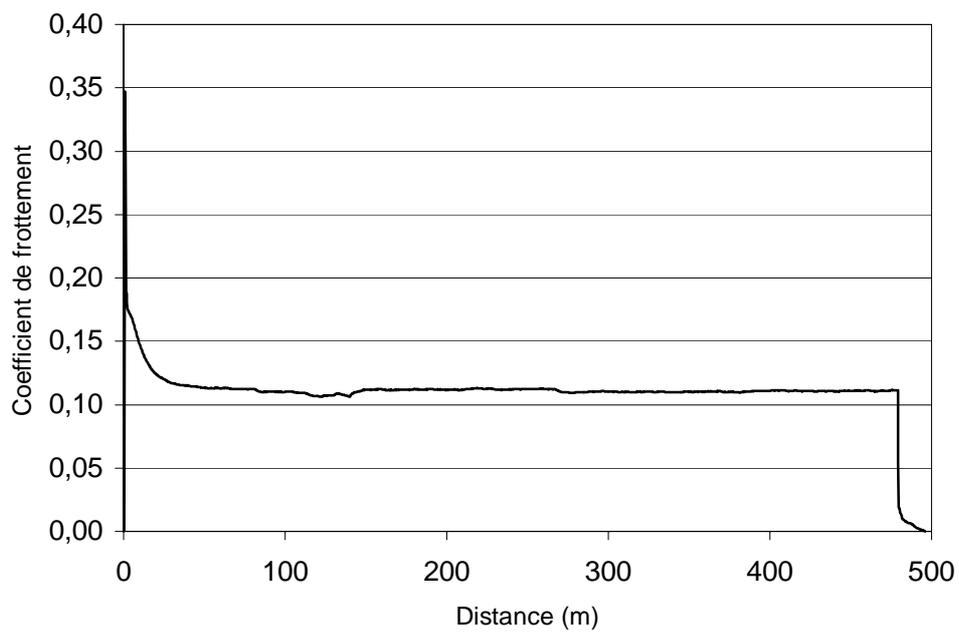


Figure III-13 : Courbe de frottement du matériau C/C-SiC-Si à 20°C
(Pression 3,5 MPa ; Vitesse 0,3 ms⁻¹ ; air HR = 30%)

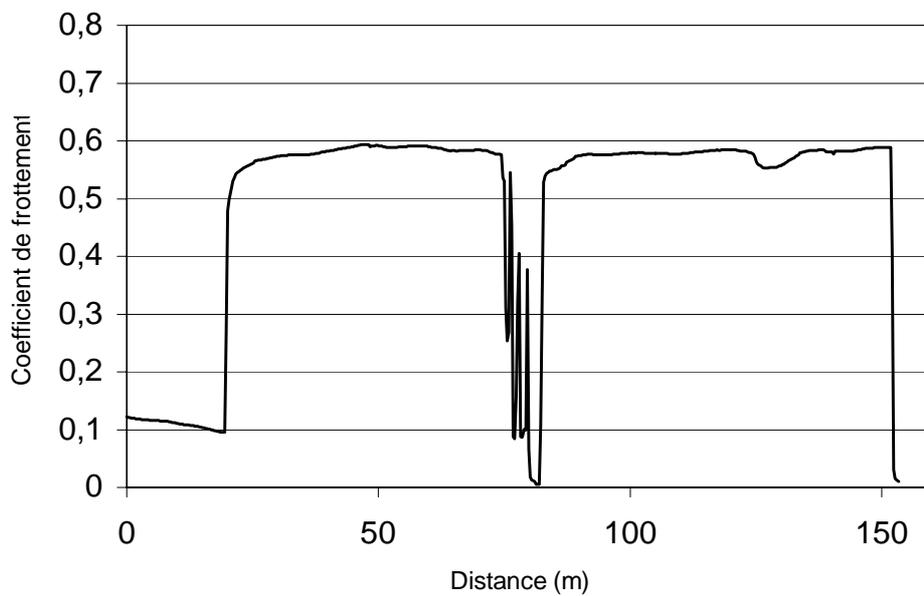


Figure III-14 : Courbe de frottement du matériau C/C-SiC-Si à 40°C
(Pression 3,5 MPa ; Vitesse 0,3 ms⁻¹ ; air HR = 30%)

En faisant varier la teneur en humidité de l'air ou bien en modifiant la nature de l'atmosphère, nous avons observé les résultats suivants :

- sous air humide avec HR = 60%, la transition se produit à 75°C (reproductible) et μ se stabilise à 0,60,
- sous air sec et sous argon, le régime de frottement « haut » existe déjà à 20°C et μ prend une valeur stable de 0,56 dans les deux cas.

L'ensemble de ces observations (transition de frottement abrupte frottement bas → frottement haut, différée en augmentant l'humidité de l'air) suggère un mécanisme identique à celui que nous avons évoqué dans le paragraphe dédié au matériau C/(PyC-SiC)₇ (rôle de l'eau physisorbée).

Le taux d'usure a été déterminé pour certains régimes de frottement. Les résultats sont présentés au tableau III-4.

Paramètres d'essais	W_p ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_d ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_t ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air HR = 30% (frottement bas)	0,6	4,5	5,1
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 200°C / air HR = 30% (frottement haut)	483	281	764
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 200°C / air HR = 60% (frottement haut)	252	53	305
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 200°C / air sec (frottement haut)	375	333	708
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 200°C / argon (frottement haut)	469	473	932

Tableau III-4 : Taux d'usure du matériau C/C-SiC-Si

Considérons les taux d'usure des couples pion-disque (W_t). Le régime de frottement bas est accompagné d'un taux d'usure totale faible, légèrement inférieur à ceux mesurés pour le matériau C/C testé dans des conditions très proches. En frottement haut, le taux d'usure totale est approximativement multiplié par cent quarante par rapport à celui mesuré en frottement bas. Par rapport aux composites C/C, il est supérieur de deux ordres de grandeur mais il faut prendre en compte le fait que le coefficient de frottement est doublé.

En comparant les valeurs obtenues pour les pions et les disques, on constate qu'en régime de frottement haut sous air, le pion s'use plus que le disque ; l'écart est moins marqué sous air sec. Sous argon la tendance est inversée, cependant un unique essai ne permet pas de statuer. Cette remarque est aussi valable en frottement bas sous air. On peut attribuer l'inégalité entre W_p et W_d à l'asymétrie de la configuration pion-disque, caractérisée par une sollicitation continue pour la surface frottante du pion et cyclique pour celle du disque. Contrairement au pion, le disque est exposé périodiquement à l'atmosphère extérieure. Les éventuelles interactions entre la piste de frottement sur le disque et les molécules environnantes pourraient expliquer l'évolution du taux d'usure : W_d diminue lorsque la teneur en humidité de l'air augmente, ou en présence d'oxygène si le milieu est sec. Il n'existe pas de relation

simple entre l'usure du pion et l'atmosphère de travail. L'incertitude sur les valeurs est plus importante étant donné la plus petite taille des pions et leur sensibilité au délaminage interstrate : le décrochement d'éclats, parfois observé avec ce composite, est susceptible de fausser les mesures de W_p . Quant à W_t , la complexité de ses variations est une conséquence directe des évolutions décrites pour les pions et pour les disques, on peut simplement noter un taux d'usure global plus élevé sous argon et plus faible pour la teneur en humidité de l'air la plus forte.

L'image présentée à la figure III-15 est représentative de l'état de surface d'un pion frotté à 20°C sous air à 30% d'humidité relative. On distingue des éclats de couleur blanche (SiC et silicium) incrustés dans un film lisse de teinte grise (fragments de fibres et de matrice broyés et compactés) couvrant uniformément la surface du pion. L'ensemble possède un aspect parfaitement poli. Il est possible de discerner des zones poreuses sous-jacentes, partiellement remplies de débris mélangés.

Il semble que le régime bas et l'usure faible obtenus dans ces conditions soient étroitement associés à la présence de ce film. Bien que des éclats de SiC et de silicium soient formés, la stabilité et donc l'action lubrifiante du film ne sont pas altérées dans la mesure où les particules dures s'enchaînent dans la phase la plus tendre (abrasion à deux corps). L'absence de sillons suggère l'inhibition du pouvoir abrasif des particules aux angles vifs. Comme pour les C/C, la désorption des espèces, notamment l'eau, sous l'effet de l'accroissement de la température est l'hypothèse la plus probable pour expliquer le départ en frottement haut. Lorsque l'atmosphère ne permet plus la cohésion entre les particules de troisième corps, le film est rompu et les premiers corps ne sont plus protégés de l'abrasion ; l'usure est alors élevée, notamment dans le cas présent, où des particules dures circulent dans le contact (abrasion à trois corps). L'image de la figure III-16, correspondant à l'état de surface immédiatement après la transition (pion frotté à 40°C sous air à 30% d'humidité relative), illustre l'absence de film protecteur et la production de débris en quantité importante. Le troisième corps est constitué de cristaux micrométriques et d'agglomérats de particules de taille variable (micro/nanométrique).

Le matériau C/C-SiC-Si présente un certain nombre d'analogies avec le composite C/(PyC-SiC)₇ déjà étudié (transition de frottement à basse température, présence d'un film adhérent aux premiers corps accompagné d'une usure faible pour $T < T_c$, troisième corps à l'état de poudre et usure élevée pour $T > T_c$). Les phénomènes physico-chimiques (effet de l'eau physisorbée / désorbée par échauffement) semblent se produire par un mécanisme semblable. Cela est lié au fait que ces matériaux comportent tous les deux une majorité de carbone et 30% environ de matrice à base de silicium (approximativement 10% de SiC + 20% de Si libre dans le C/C-SiC-Si et 30% de SiC uniquement dans le C/(PyC-SiC)₇). En revanche, ils se distinguent par le mode d'élaboration de la matrice et la répartition des phases dures au sein de cette dernière (aléatoire dans le C/C-SiC-Si et en couches concentriques dans le C/(PyC-SiC)₇). Cette particularité peut influencer le mode de détachement des particules de ces phases

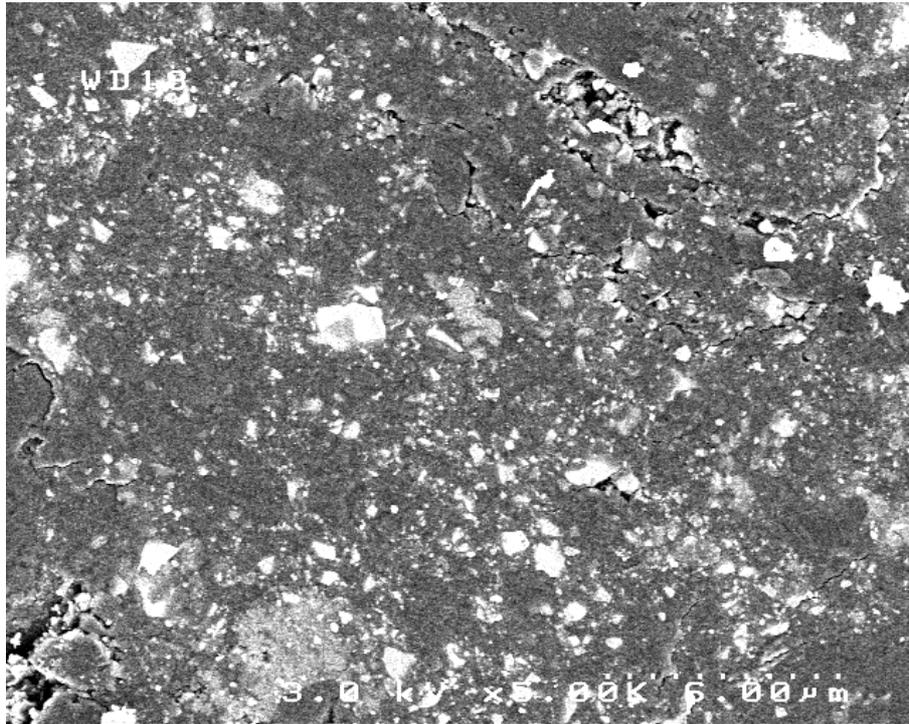


Figure III-15 : Surface frottante du pion en C/C-SiC-Si à 20°C
(pression 3,5 MPa ; vitesse 0,3 ms⁻¹ ; HR = 30%)

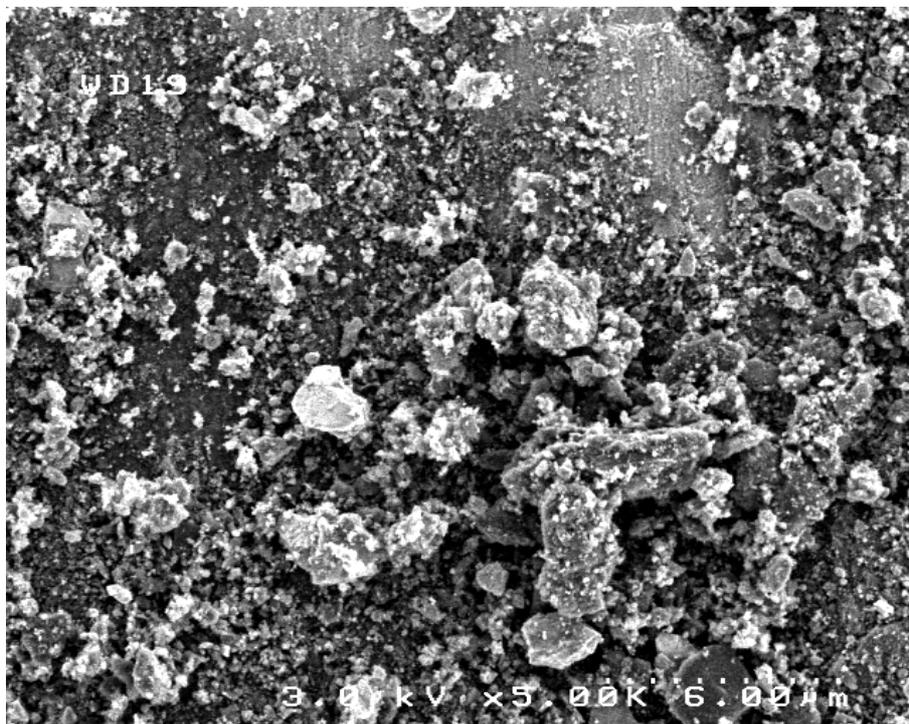


Figure III-16 : Surface frottante du pion en C/C-SiC-Si à 40°C
(pression 3,5 MPa ; vitesse 0,3 ms⁻¹ ; HR = 30%)

dures sous l'effet du frottement. Concernant le C/(PyC-SiC)₇, nous avons montré que le mécanisme de dégradation est la *rupture fragile des couches de SiC*. Pour le C/C-SiC-Si, la microstructure est favorable à la *décohésion intergranulaire au sein des phases cristallisées SiC et silicium* : l'observation de débris polygonaux au sein du troisième corps après la transition (figure III-16) va dans ce sens.

Les images de la figure III-17 montrent les surface des pions frottés à 200°C sous des atmosphères différentes (argon, air sec, air humide à 30%, air humide à 60%). Celles-ci sont couvertes de débris agglomérés. L'état de surface sous argon se distingue de ceux observés sous air par la taille des particules de troisième corps (examinée à l'échelle microscopique). Sous argon, la population de débris est très hétérogène, et les plus gros agglomérats atteignent 4 µm ; sous air, la distribution en taille de débris semble plus étroite et le diamètre des agglomérats est inférieur au micromètre. Cette comparaison suggère *un effet de l'oxygène sur la formation de particules de troisième corps*. En revanche les images MEB ne montrent pas d'évolution nette avec la teneur en humidité, mais cela n'exclut pas un effet possible de l'eau.

Enfin, les images de la figure III-18 ont été prises à la surface des pions frottés sous air à 30% d'humidité relative à différentes températures (400°C⁴ et 500°C), la pression étant de 3,5 MPa et la vitesse de 0,3 m.s⁻¹. Pour ces essais, le coefficient de frottement se situe entre 0,6 et 0,7. Aucune transition de frottement (autre que celle apparaissant à 30°C) n'est constatée. Le taux d'usure n'a pas été mesuré mais il était visiblement important, à en juger par l'aspect de la piste de frottement sur le disque et les débris expulsés sur les bords (comparables à l'essai réalisé à 200°C). Aux alentours de 500°C, le carbure de silicium et le silicium forment des oxydes (silice en particulier) ; le carbone devient sensible à la gazéification, d'autant plus que les températures et pressions locales dues au frottement favorisent les réactions chimiques. Cependant, les images prises par MEB ne témoignent pas de la formation de silice et de la gazéification.

L'étude tribologique du composite C/C-SiC-Si a révélé de nombreuses similitudes avec le comportement en friction des composites C/C, et à plus forte raison avec celui du composite C/C-SiC à matrice séquencée. Elle a également permis d'identifier l'influence de l'agencement du SiC dans la matrice (inhérente au mode d'élaboration) et d'initier une réflexion sur le rôle des espèces adsorbées (eau, oxygène) dans le processus de friction des composites à matrice mixte C-SiC.

3.1.4. Matériau C/SiC

Ce paragraphe rapporte les résultats de quatre tests réalisés sur le matériau C/SiC. Trois d'entre eux ont été effectués à 20°C, le premier sous air sec, le second sous air à 30%

⁴ 400°C correspond à la *température de masse* du disque. La *température de surface* de la piste de frottement a été mesurée par pyrométrie (dans ce cas le dispositif de contrôle de l'atmosphère n'a pas été installé ; l'hygromètre indiquait 38%). Avant de lancer l'essai, elle est de 338°C ; durant le test, au niveau de l'arrière du pion, elle est de 360°C.

d'humidité relative et le troisième sous air à 60% d'humidité relative. Une pression de 3,5 MPa a été appliquée sur le pion et la vitesse de glissement a été fixée à 0,3 m.s⁻¹. Le quatrième essai a été effectué à 400°C (air avec HR = 30%), et la vitesse a dû être réduite à 0,085 m.s⁻¹ en raison de la sévérité du frottement et de l'usure observés lors de tests préalables.

Les courbes de frottement des essais à température ambiante sont présentées aux figures III-19, III-20 et III-21, celle du test à 400°C à la figure III-22.

Sous air sec (figure III-19), le coefficient de frottement prend une valeur de l'ordre de 0,6-0,7 durant la première minute. Ensuite, il chute de manière progressive et se stabilise à 0,43 ; il s'agit d'une valeur moyenne car des oscillations évoquant le phénomène de *stick-slip* (déjà abordé avec le matériau C/C-SiC-Si) sont constatées. Celles-ci sont de deux types : les unes sont saccadées et les autres sont caractérisées par une période plus longue. Ces deux formes d'oscillations pourraient correspondre au *macrostick-slip* (lié à la rigidité et à l'inertie du tribomètre) et au *microstick-slip* (au niveau des aspérités à l'interface pion-disque) [Diss & Brendlé, 1997].

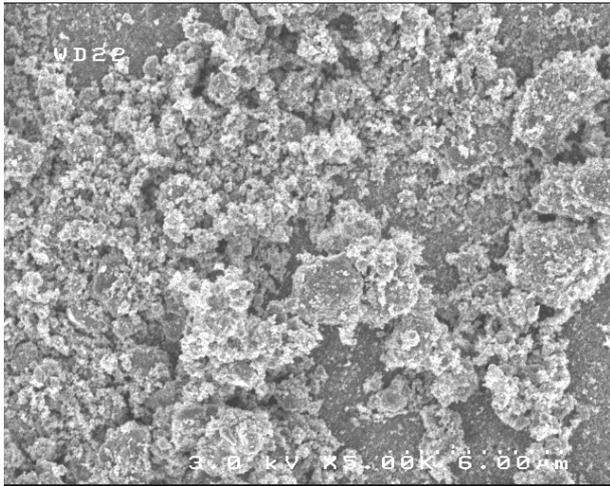
Sous air humide (figures III-20 et III-21), le profil de $\mu = f(d)$ est globalement identique à celui déjà décrit pour le test sous air sec. On discerne les particularités suivantes : la valeur maximale atteinte par μ lors du pic de frottement en début d'essai diminue avec la teneur en humidité de l'air. La distance nécessaire pour l'établissement du régime stationnaire décroît. Enfin, la valeur moyenne qu'il prend ensuite se situe à 0,38, quel que soit le taux d'humidité.

Les résultats des taux d'usure des pions et des disques sont présentés au tableau III-5. A température ambiante, le taux d'usure du couple (W_t) est infime, notamment sous air humide. Dans tous les cas, le pion s'use plus que le disque, et parfois une prise de masse est constatée pour le disque (air sec et air humide à 30%). Pour l'expliquer, on peut envisager la formation de produits de tribo-oxydation, favorisée par l'exposition périodique du disque à l'atmosphère extérieure.

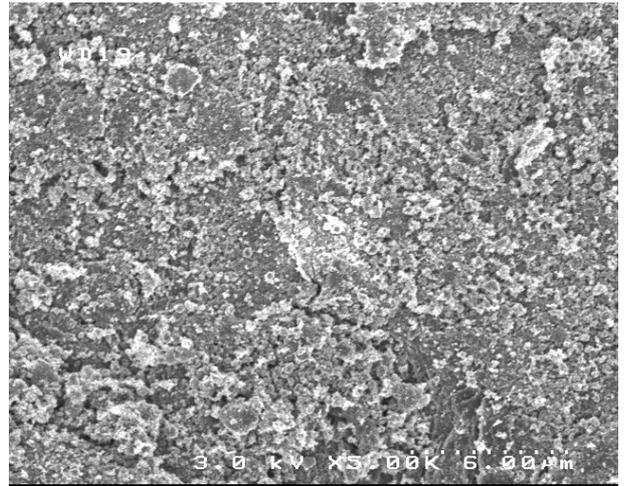
Paramètres d'essais	W_p ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_d ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_t ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air sec	5,8	(+) 0,6	5,2
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air HR = 30%	6,1	(+) 4,2	1,9
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air HR = 60%	1,5	0,1	1,6
3,5 MPa / 0,085 m.s ⁻¹ / 400°C / air HR = 30%	185	115	300

Tableau III-5 : Taux d'usure du matériau C/SiC

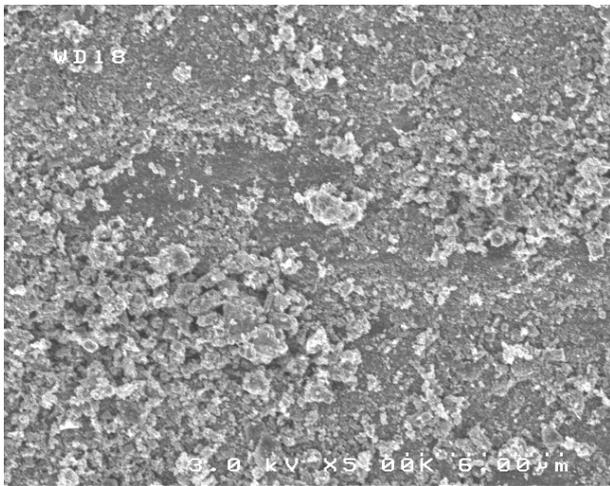
(+) indique une prise de masse et non une perte



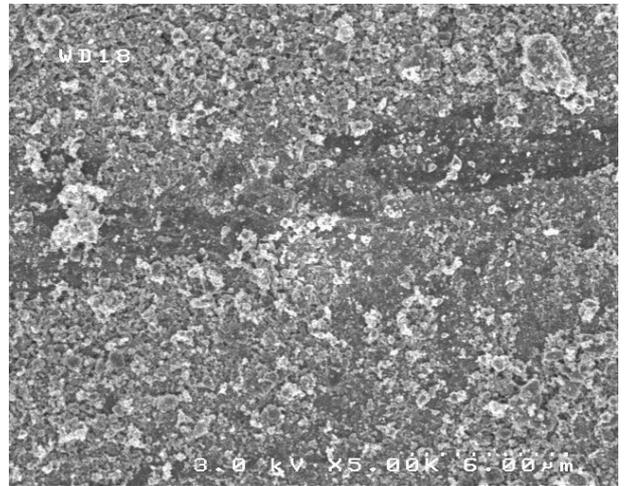
(a)



(b)

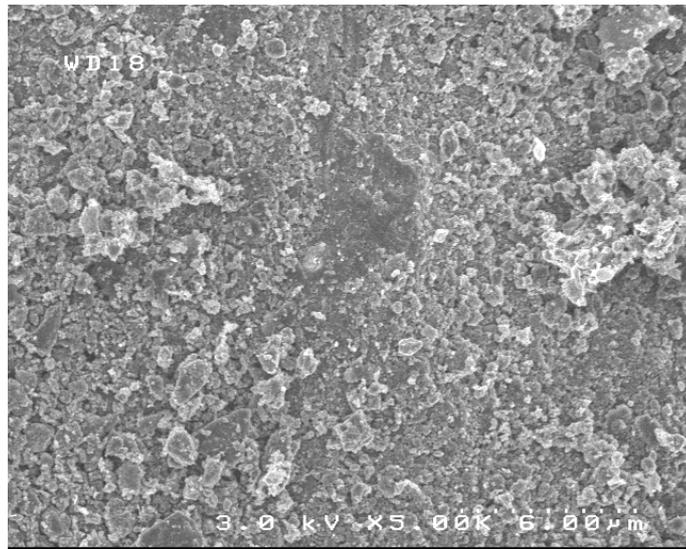


(c)

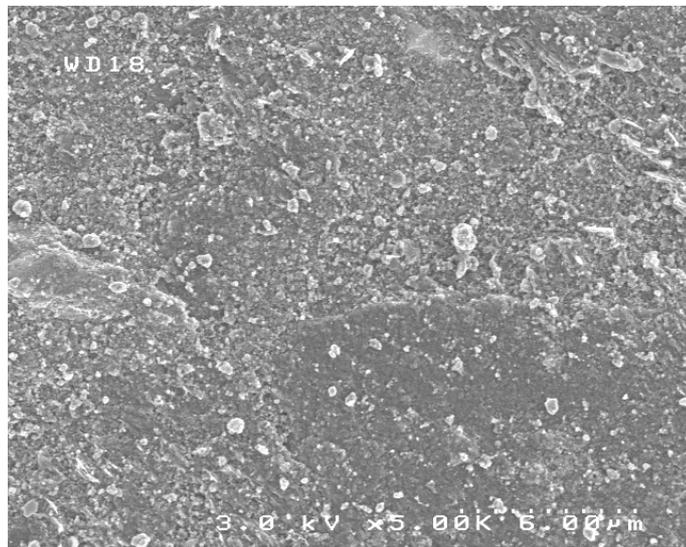


(d)

Figure III-17 : Surface frottante des pions en C/C-SiC-Si
(a) argon (b) air sec (c) air humide HR = 30% (d) air humide HR = 60%
(pression 3,5 MPa ; vitesse $0,3 \text{ ms}^{-1}$; $T = 200^\circ\text{C}$)



(a)



(b)

Figure III-18 : Surface frottante des pion en C/C-SiC-Si (a) 400°C (b) 500°C
(pression 3,5 MPa ; vitesse 0,3 ms⁻¹ ; HR = 30%)

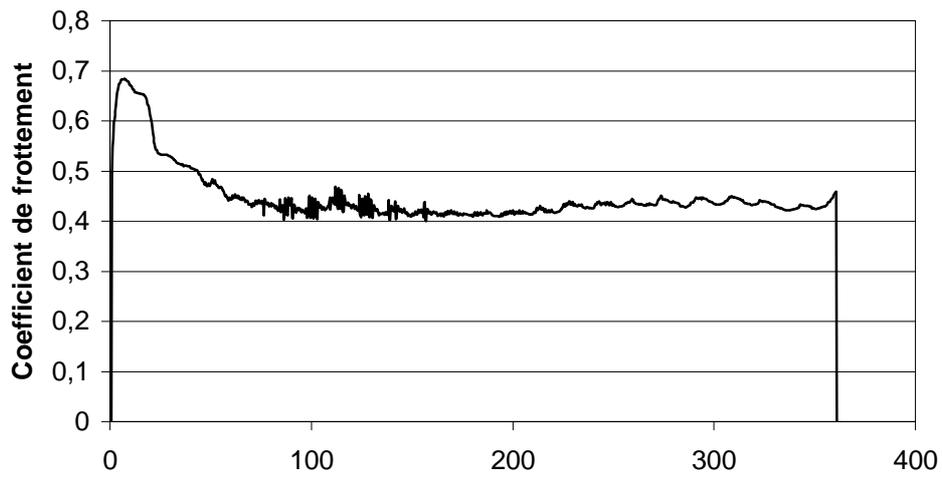


Figure III-19 : Matériau C/SiC. 3,5 MPa. 0,3ms⁻¹. 20°C. HR = 0%

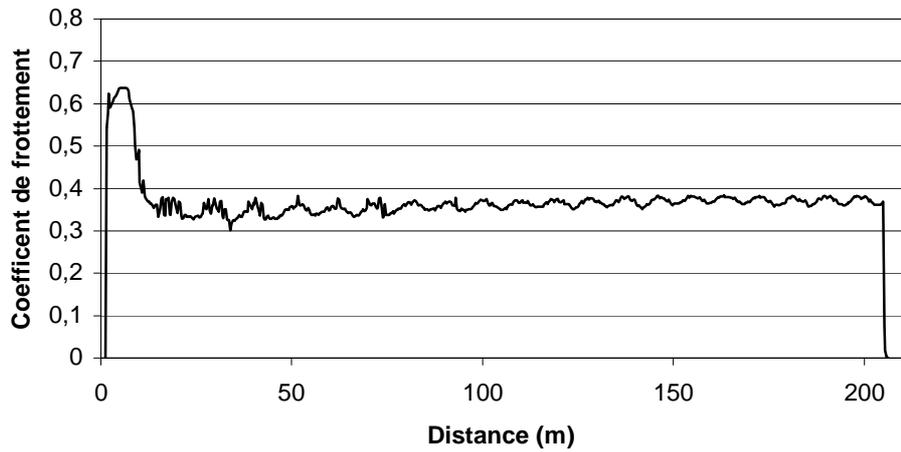


Figure III-20 : Matériau C/SiC. 3,5 MPa. 0,3ms⁻¹. 20°C. HR = 30%

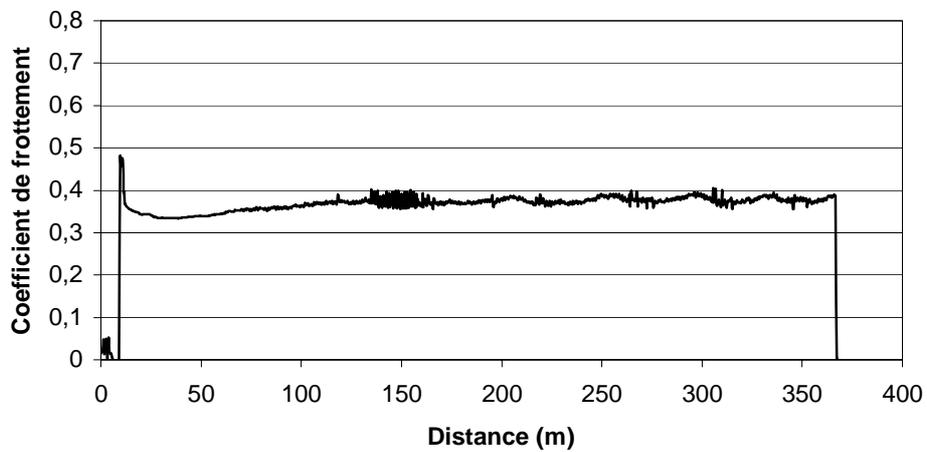


Figure III-21 : Matériau C/SiC. 3,5 MPa. 0,3ms⁻¹. 20°C. HR = 60%

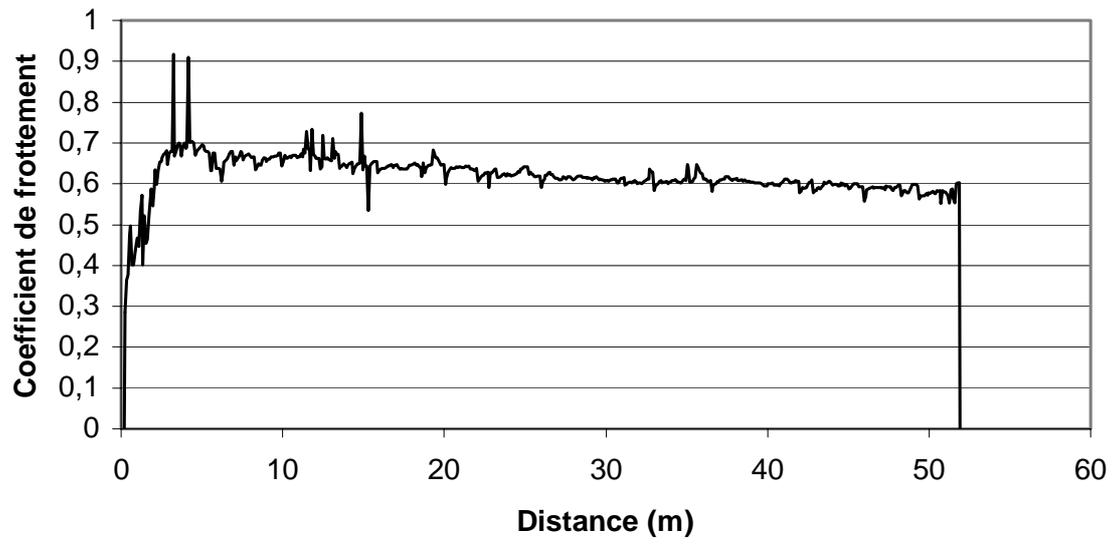


Figure III-22 : Matériau C/SiC. 3,1 MPa. 0,085 ms⁻¹. 400°C. HR = 30%

Afin de mieux comprendre les coefficients de frottement et les taux d'usure obtenus, nous avons procédé à l'examen des pions pour chacune des conditions. Les images sont présentées aux figures III-23, III-24 et III-25. Sous air sec (figure III-23), la surface est grossièrement polie. Des débris isolés et des agglomérats micrométriques sont disséminés sur l'ensemble de la section et dans les zones poreuses. Des sillons d'abrasion adjacents les uns aux autres et parallèles à la direction de glissement traversent les fibres et la matrice. La matrice SiC est fissurée et de larges éclats ont été arrachés à sa surface. Sous air à 30% d'humidité relative (figure III-24), l'endommagement est moindre : les sillons existent mais ils sont à peine visibles et l'aire des zones de matrice arrachée est moins importante. Les débris et agglomérats sont plus rares. Enfin, on constate que par endroits, les débris provenant de la matrice SiC (vraisemblablement du SiO_xC_y) viennent couvrir une partie des fibres longitudinales. Sous air à 60% d'humidité relative (figure III-25), l'état de surface ressemble à celui que l'on a à 30% d'humidité relative, mais on discerne en plus des *débris cylindriques ou rouleaux* (longueur 3 à 10 μm , diamètre $< 1 \mu\text{m}$) tous orientés perpendiculairement à la direction de glissement. Ce type de troisième corps s'apparente à celui qui est produit lors de la friction du SiC monolithique, évoqué dans la synthèse bibliographique (chapitre I).

Compte tenu de toutes les observations (coefficients de frottement, taux d'usure, aspect des surfaces) relatives aux essais sous air sec et sous air humide, l'eau semble agir de plusieurs manières sur le comportement tribologique du composite C/SiC :

- en limitant la rupture des premiers corps ($S_{1,5}M_2$) par réduction des forces d'adhésion,
- en réagissant avec le carbure de silicium pour former des oxydes et/ou des hydroxydes (tribochimie). Grâce à des propriétés rhéologiques particulières, les produits de réaction sont susceptibles de participer à l'accommodation de vitesse entre les premiers corps : par cisaillement des écrans ($S_{2,4}M_3$) constitués par la matrice à l'aspect « étalé », par roulement du troisième corps (S_3M_4) sous forme de débris cylindriques. Dans la mesure où ces espèces ne sont pas prédominantes, leur effet de portance est limité et le coefficient de frottement conserve une valeur élevée ($\mu > 0,3$).

A 400°C, sous air humide, le coefficient de frottement est irrégulier (figure III-22); au début de l'essai, plusieurs pics se produisent, où μ atteint parfois 0,92. Ce phénomène s'atténue ensuite. La valeur moyenne de μ passe de 0,7 à 0,55 pour une distance de glissement de 50 mètres. Ces variations sont attribuables à l'évolution des mécanismes d'accommodation de vitesse : rupture des premiers corps par chocs des micro-aspérités aux premiers instants du test ($S_{1,5}M_2$), accompagnée de la production de débris. Progressivement la différence de vitesse entre les premiers corps est accommodée par cisaillement du troisième corps (S_3M_3). L'image MEB de la figure III-26 montre bien que la surface du pion est totalement couverte de débris. Pour ce régime de frottement, le taux d'usure est élevé (on rappelle que W_t ne dépasse pas 80 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ pour un C/C), notamment pour le pion. Le mécanisme le plus probable est la rupture fragile du SiC, accentuée par le phénomène de fatigue. L'oxydation des fibres de carbone, susceptible de se produire du fait des températures locales importantes, peut aussi

favoriser la décohésion de la matrice. Inversement, la décohésion de la matrice peut favoriser le déchaussement et la rupture de fibres.

Pour conclure, le matériau C/SiC présente un comportement tribologique radicalement différent de celui des composites étudiés précédemment. Le régime de frottement bas n'est pas observé. Il s'agit d'un régime intermédiaire : le carbone présent sous forme de fibres ne forme pas de film lubrifiant (contrairement à ce qui est connu pour les C/SiC en géométrie disque-disque [Fournier & al, 1999] ou les contacts acier – C/SiC [Paris & al, 2001] – cf. chapitre I). Le matériau adopte un comportement proche de celui du SiC monolithique : un régime de frottement modéré et une usure faible à température ambiante (et tribochimie sous air humide), un régime de frottement et une usure élevés à haute température (fissuration et rupture).

3.1.5. Matériau C/SiC-Si

Afin de préciser *l'influence du silicium* sur le comportement tribologique⁵, nous avons employé un protocole d'essai très proche de celui appliqué pour le composite C/SiC. Trois essais ont été réalisés à 20°C, le premier sous air sec (la pression appliquée étant de 3,5 MPa), le second sous air à 30% d'humidité relative et le troisième sous air à 72% d'humidité relative (avec une pression de 3,1 MPa ; un second tribomètre pion-disque ayant été utilisé en parallèle). La vitesse de glissement a été fixée à 0,3 m.s⁻¹. Le quatrième essai a été effectué à 400°C, sous air humide (HR = 30%), la pression étant de 3,1 MPa et la vitesse de 0,085 m.s⁻¹.

Les courbes de frottement des essais à 20°C sont présentées aux figures III-27, III-28 et III-29.

Sous air sec (figure III-27), le coefficient de frottement présente des instabilités de forte amplitude : la valeur moyenne se situe à 0,38 ($\pm 0,1$) durant les cinquante premiers mètres de glissement puis chute à 0,28 ($\pm 0,06$). Sous air à 30% d'humidité relative (figure III-28), le coefficient de frottement toujours instable chute progressivement de 0,56 à 0,3 ($\pm 0,04$). Sous air à 72% d'humidité relative (figure III-29), le coefficient de frottement passe de 0,16 en début d'essai à 0,3 avant de tendre à nouveau vers 0,16 ($\pm 0,02$). D'une part, on constate que l'amplitude des oscillations du coefficient de frottement est constante durant la totalité de l'essai pour une atmosphère donnée, d'autre part elle diminue lorsque l'humidité de l'air augmente. Cela peut s'interpréter en termes de stick-slip par référence à l'étude de Gao, qui montre l'existence d'une vitesse critique V_c en dessous de laquelle ce phénomène apparaît et une vitesse de saturation V_{ss} sous laquelle l'amplitude A (déplacement du pion sous l'effet d'une force de rappel pendant la phase d'adhérence) reste constante. Il montre que celle-ci est liée à la durée de la phase d'adhérence ou durée de stick t_s par la relation $A = V_0 \cdot t_s$ (V_0 étant la vitesse linéaire au point de contact pion/disque). Le fait que l'amplitude des oscillations du

⁵ Il faut également tenir compte du fait que l'infiltration de silicium réduit le volume poreux du composite C/SiC-Si à 3-4% alors que dans le cas du C/SiC il est de 15%.



Figure III-23 : Images MEB de la surface frottante du matériau C/SiC à 20°C (vitesse 0,3 ms⁻¹ ; pression 3,5 MPa ; HR = 0%)

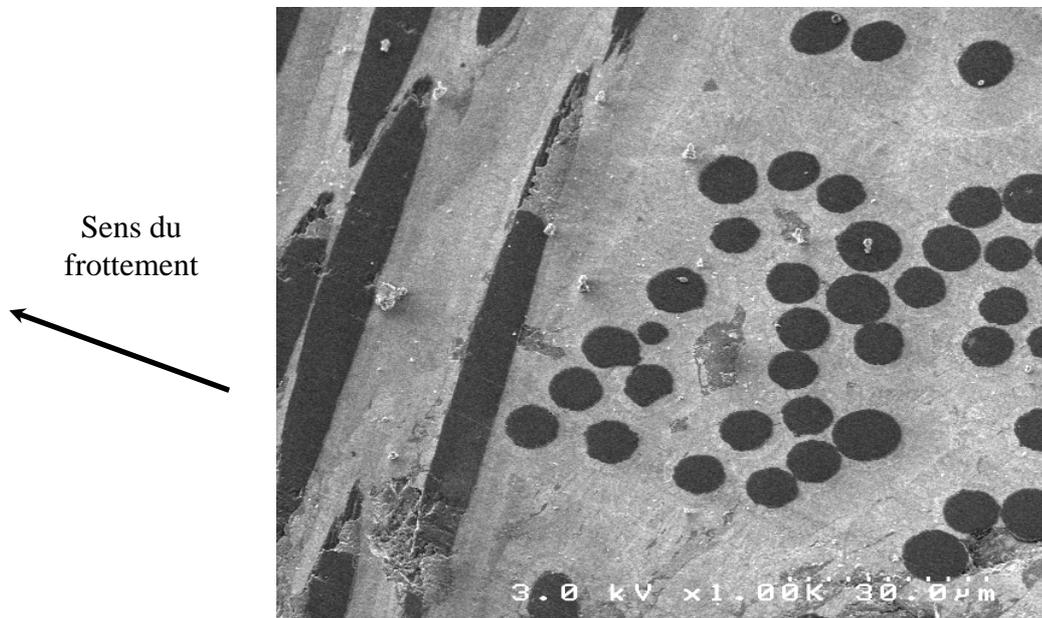


Figure III-24 : Images MEB de la surface frottante du matériau C/SiC à 20°C (vitesse 0,3 ms⁻¹ ; pression 3,5 MPa ; HR = 30%)

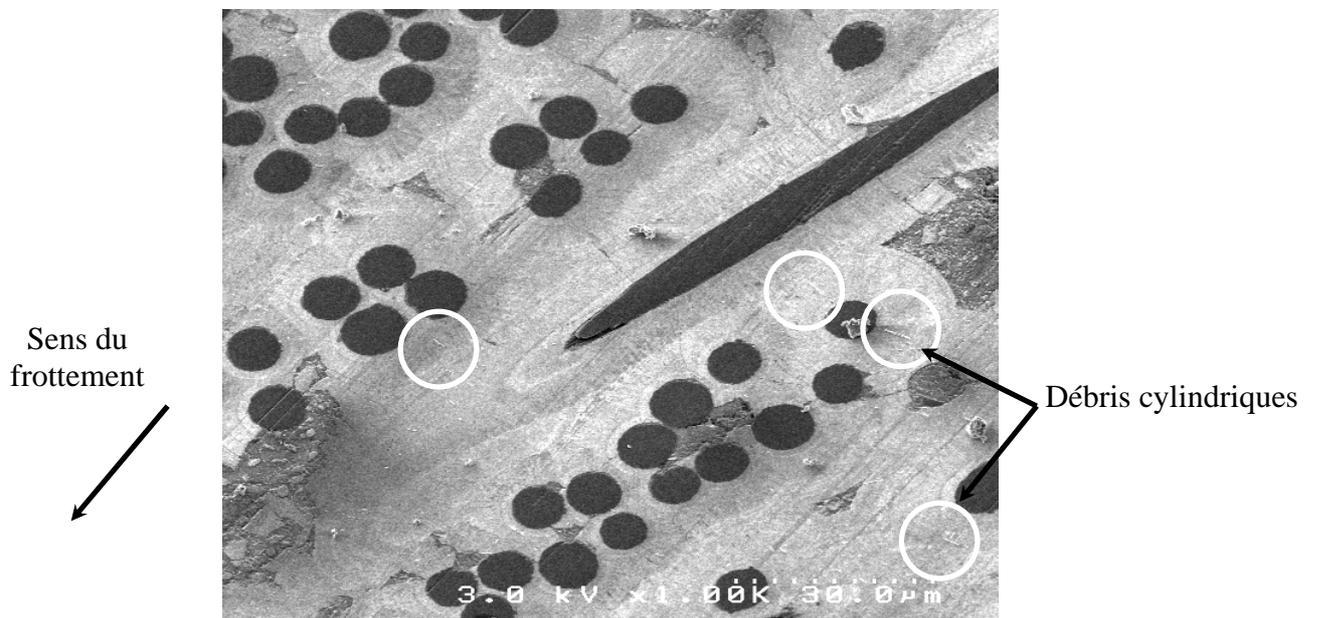


Figure II-25 : Images MEB de la surface frottante du matériau C/SiC à 20°C (vitesse 0,3 ms⁻¹ ; pression 3,5 MPa ; HR =60%)



Figure III-26 : Images MEB de la surface frottante du matériau C/SiC à 400°C
(vitesse $0,085 \text{ ms}^{-1}$; pression 3,5 MPa ; HR = 30%)

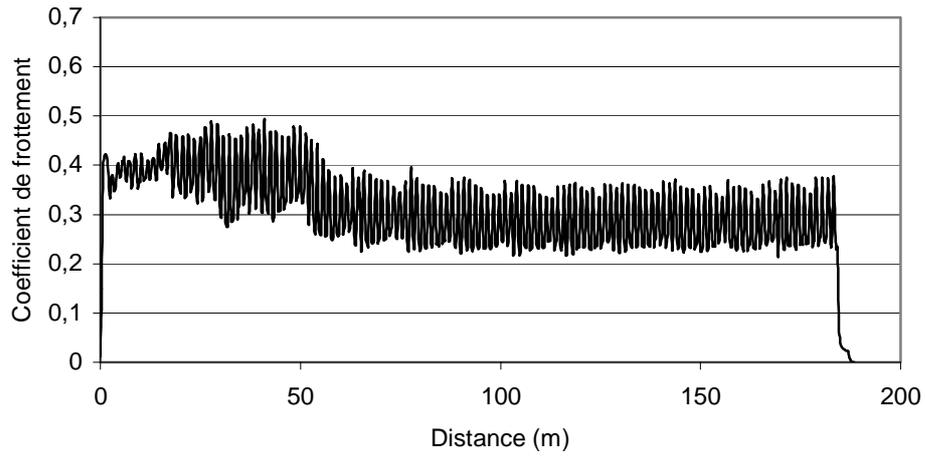


Figure III-27 : Matériau C/SiC-Si. 3,5 MPa. $0,3\text{ms}^{-1}$. 20°C . HR = 0%

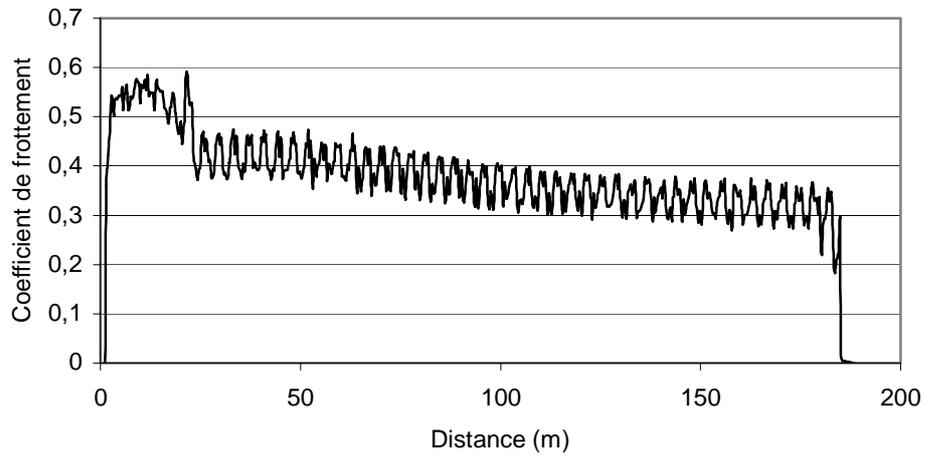


Figure III-28 : Matériau C/SiC-Si. 3,1 MPa. $0,3\text{ms}^{-1}$. 20°C . HR = 30%

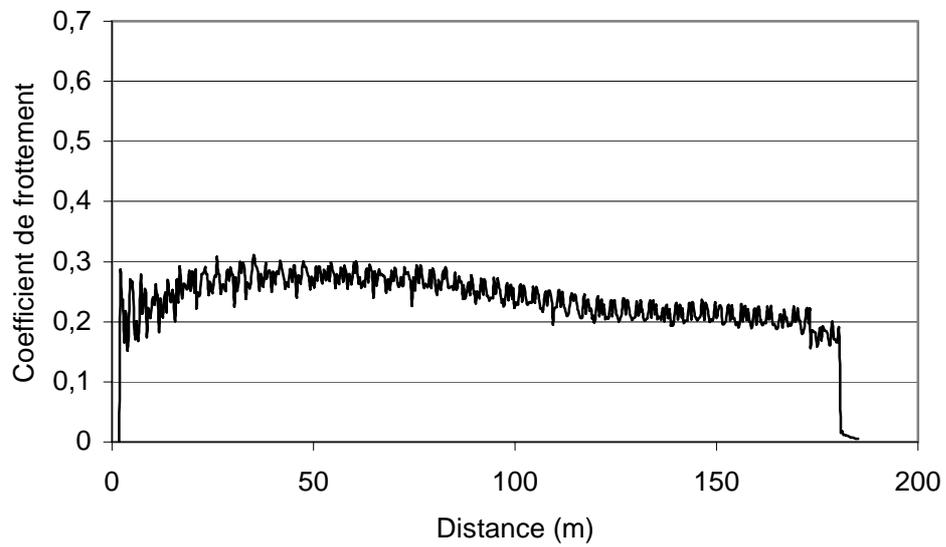


Figure III-29 : Matériau C/SiC-Si. 3,1 MPa. $0,3\text{ms}^{-1}$. 20°C . HR = 72%

coefficient de frottement diminue avec l'humidité suggère l'influence de ce paramètre sur la force de rappel exercée sur le pion durant la phase de stick ; autrement dit, *l'eau permettrait de réduire les forces d'adhérence*. Le modèle mathématique de Gao est détaillé en annexe [Gao, 1995].

En observant les états de surface des pions frottés sous air sec (figure III-30) et sous air à 30% d'humidité relative (figure III-31), on constate que ceux-ci sont semblables à ceux du C/SiC testé dans des conditions identiques. Sous air sec, la matrice en silicium montre des signes d'endommagement (fissuration, arrachements) minimales par rapport à la matrice en carbure de silicium, ce qui est en accord avec les tests de rayures (chapitre II). Sous air humide à 30%, toute la surface est parfaitement polie et des débris cylindriques analogues à ceux déjà décrits pour le C/SiC à 60% d'humidité relative ont été aperçus. Les images MEB de ces débris particuliers sont présentées à la figure III-32.

Une différence par rapport au composite C/SiC concerne la valeur du coefficient de frottement pour l'essai réalisé à plus fort taux d'humidité. Pour le matériau C/SiC, le coefficient de frottement reste supérieur à 0,3 ; en revanche, pour le composite comportant du silicium dans la matrice, cette valeur correspond au maximum atteint par le coefficient de frottement, qui peut prendre des valeurs aussi faibles que 0,16. Dans ce cas, sa diminution pourrait résulter de la formation d'un film tribochimique relativement épais, comme illustré par l'image MEB de la figure III-33. Celui-ci est essentiellement localisé dans les zones de fibres longitudinales, où il reste piégé par le relief. L'épaisseur du film, proche du micromètre, est suffisante pour séparer les premiers corps et assurer une partie de la portance. On se trouve dans une situation proche d'un *régime de lubrification hydrodynamique*, la différence de vitesse entre les corps massifs antagonistes étant accommodée par la cisaillement de la couche. A en juger par les arcs de cercle (orientés perpendiculairement à la direction de glissement) visibles à certains endroits du film, celui-ci est l'objet d'un état de contrainte complexe (compression à l'avant, cisaillement en profondeur, tension à l'arrière) et tend à se détacher par plaques lorsque la résistance à rupture est dépassée.

Les taux d'usure des pions (W_p) et des disques (W_d) ont été mesurés pour chacun de ces tests. Les résultats sont présentés au tableau III-6. Dans tous les cas, le pion s'use plus que le disque. Le taux d'usure du couple (W_t) est d'autant plus faible que l'air est humide. Ces résultats évoquent une action lubrifiante des molécules environnantes (oxygène, eau), plus marquée au niveau du disque, plus exposé, par des mécanismes tribochimiques. Par rapport au matériau C/SiC, les valeurs sont légèrement supérieures cependant elles doivent être considérées avec prudence car les écarts sont de l'ordre de l'incertitude des mesures.

Paramètres d'essais	W_p ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_d ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	W_t ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)
3,5 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air sec	13,2	0,6	13,8
3,1 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air HR = 30%	6,1	3,9	10,0
3,1 MPa / 0,3 m.s ⁻¹ / 20°C / air HR = 72%	1,7	0,6	2,3
3,1 MPa / 0,085 m.s ⁻¹ / 400°C / air HR = 30%	26,7	57,8	84,5

Tableau III-6 : Taux d'usure du matériau C/SiC

Un essai particulier a été effectué préalablement à celui à 400°C (pression 3,1 MPa ; vitesse 0,085 m.s⁻¹ ; air avec HR = 30%). Celui-ci a consisté à suivre les variations du coefficient de frottement avec l'augmentation de la température de masse du disque, jusqu'à 150°C. La courbe $\mu = f(T)$ correspondante est présentée à la figure III-34. La valeur observée à 20°C est cohérente avec les valeurs moyennes observées durant l'essai en régime isotherme ($\mu_{\text{moy}} = 0,3 - 0,4$). Lors de la montée en température, le coefficient de frottement augmente par paliers ; cela peut être due en partie aux réglages de la puissance de chauffe, qui présente également une évolution ondulée. L'étude du comportement d'un composite C/SiC à vitesse élevée réalisée par Paris et al montre que le coefficient de frottement et la température sont fortement couplés : une variation du coefficient de frottement est toujours associée à une variation de la température [Paris & al, 2001]. Une autre hypothèse envisageable est l'effet des espèces désorbées au fur et à mesure que la température augmente ; cela pourrait aussi expliquer les variations d'amplitude du frottement saccadé, notamment entre 80°C et 120°C. Comme nous l'avons déjà évoqué, l'eau semble influencer les forces d'adhérence exercées à l'interface pion-disque, avec les conséquences que cela entraîne sur le coefficient de frottement. Enfin, on remarque que le coefficient de frottement prend des valeurs très élevées (0,7-0,8) au delà de 80°C. En examinant la surface du disque à la fin du test, nous avons pu constater que la piste de frottement avait pris une teinte marron et que des débris pulvérulents de couleur identique étaient présents sur les bords de la piste de frottement.

Pour mieux comprendre l'effet de la température, nous avons procédé à l'étude complète (coefficient de frottement, taux d'usure, aspect des surfaces frottées) d'un essai stabilisé à 400°C. La courbe $\mu = f(d)$ est présentée à la figure III-35. Au début, le coefficient de frottement, très instable, prend une valeur extrêmement élevée de 1,6 ($\pm 0,10$) puis décroît progressivement à 0,8 ($\pm 0,10$) lorsque nous avons décidé d'arrêter l'essai, qui était accompagné d'un sifflement particulièrement strident. De tels coefficients et forme de dissipation de l'énergie n'avaient jamais été constatés lors des tests précédents (cependant ils ont été cités dans la littérature). Notons que l'amplitude des oscillations, constante, est supérieure d'un ordre de grandeur par rapport aux essais à température ambiante. L'image de la figure III-36 montre la surface du pion : des débris de taille variable et plus ou moins agglomérés sont présents, cependant ils laissent apparaître les fibres et la matrice, contrairement au cas du C/SiC pour lequel le lit de poudre couvrait l'ensemble de la surface. Les taux d'usure du pion, du disque et du couple sont indiqués au tableau III-6.

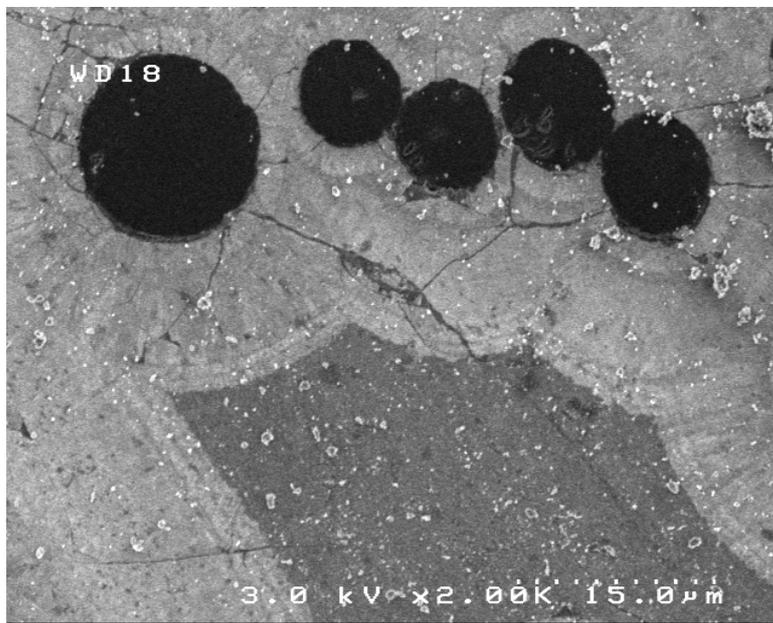


Figure III-30 : Images MEB de la surface frottante du matériau C/SiC-Si à 20°C (vitesse $0,3 \text{ ms}^{-1}$; pression 3,5 MPa ; HR = 0%)

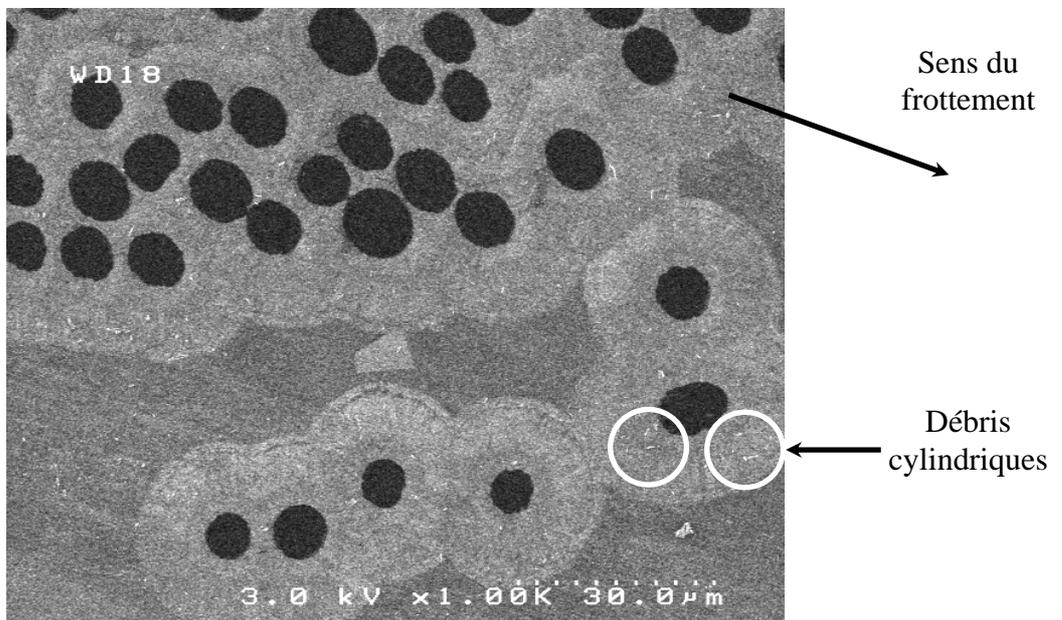


Figure III-31 : Images MEB de la surface frottante du matériau C/SiC-Si à 20°C (vitesse $0,3 \text{ ms}^{-1}$; pression 3,1 MPa ; HR = 30%)

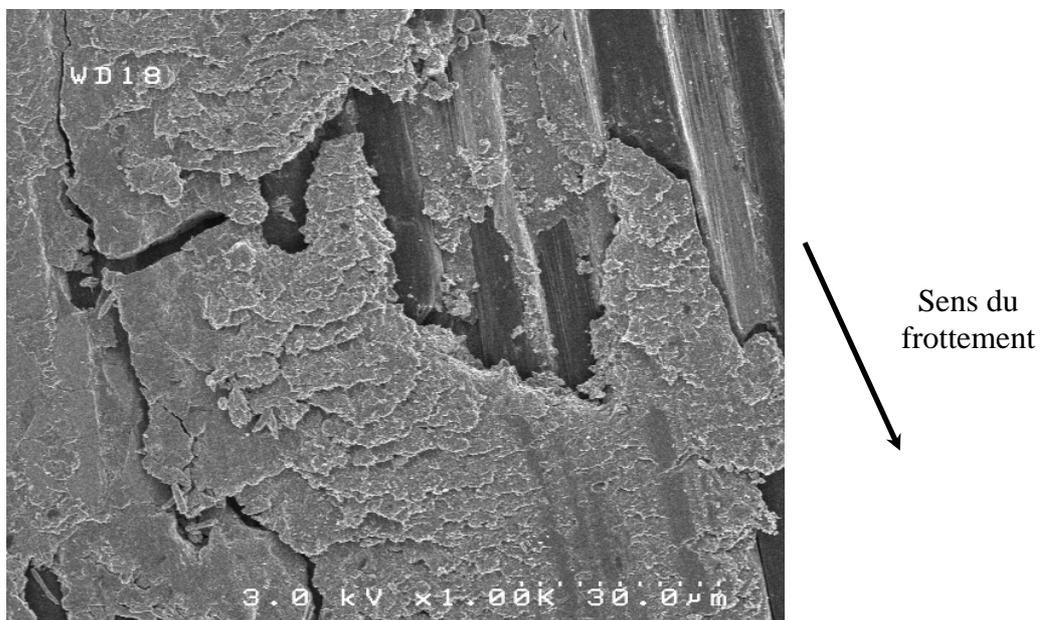


Figure III-33 : Images MEB de la surface frottante du matériau C/SiC-Si à 20°C (vitesse $0,3 \text{ ms}^{-1}$; pression 3,1 MPa ; HR = 72%)

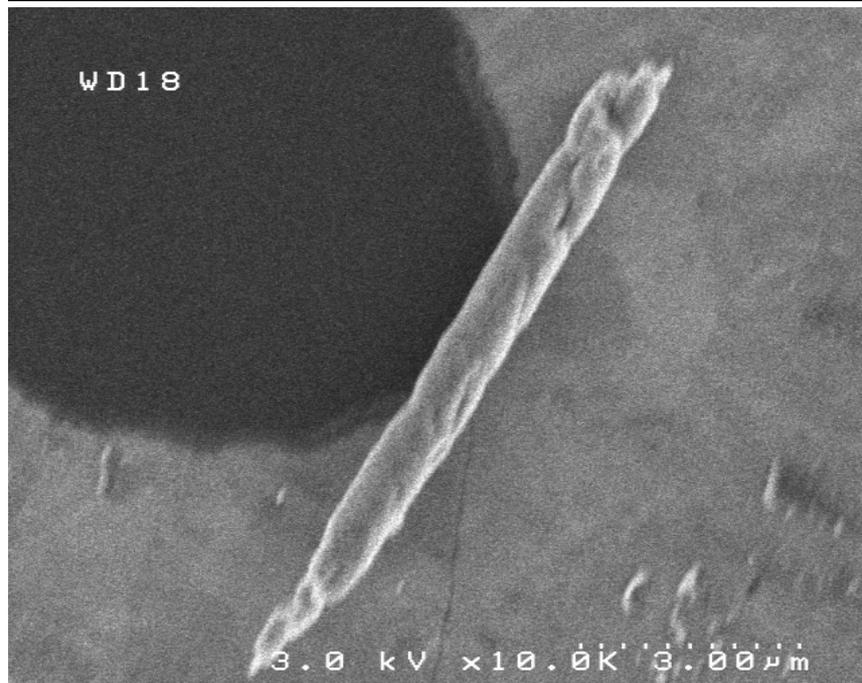
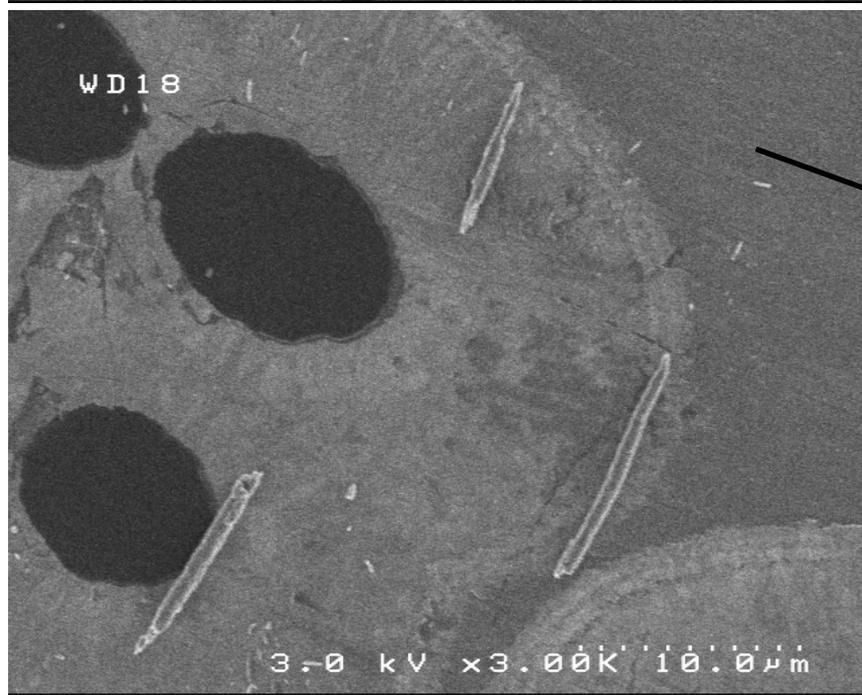
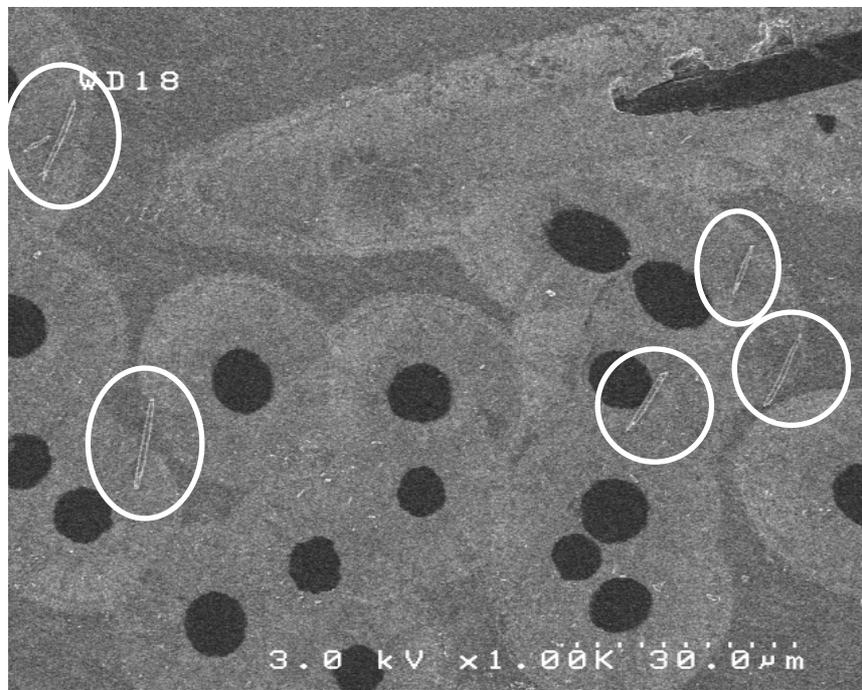


Figure III-32 : Image MEB de la surface frottante du matériau C/(SiC-Si) à 20°C, HR = 30% (vitesse 0,3 ms⁻¹ ; pression 3,1 MPa)

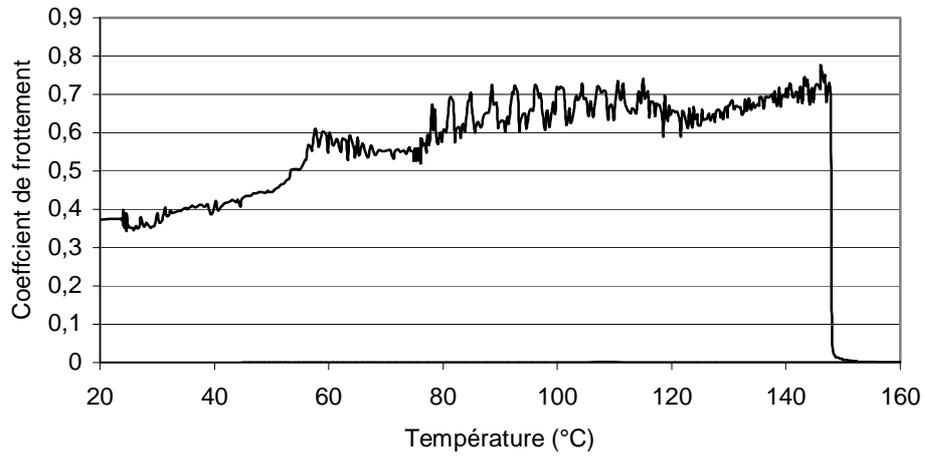


Figure III-34 : Matériau C/SiC-Si. Influence de la température.
3,1 MPa. $0,085 \text{ ms}^{-1}$. HR = 30%

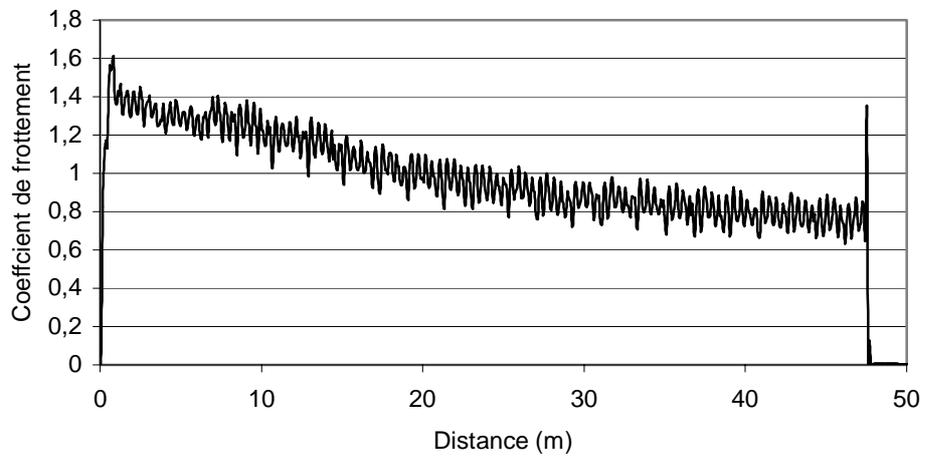


Figure III-35 : Matériau C/SiC-Si. 3,1 MPa. $0,085 \text{ ms}^{-1}$. 400°C . HR = 30%

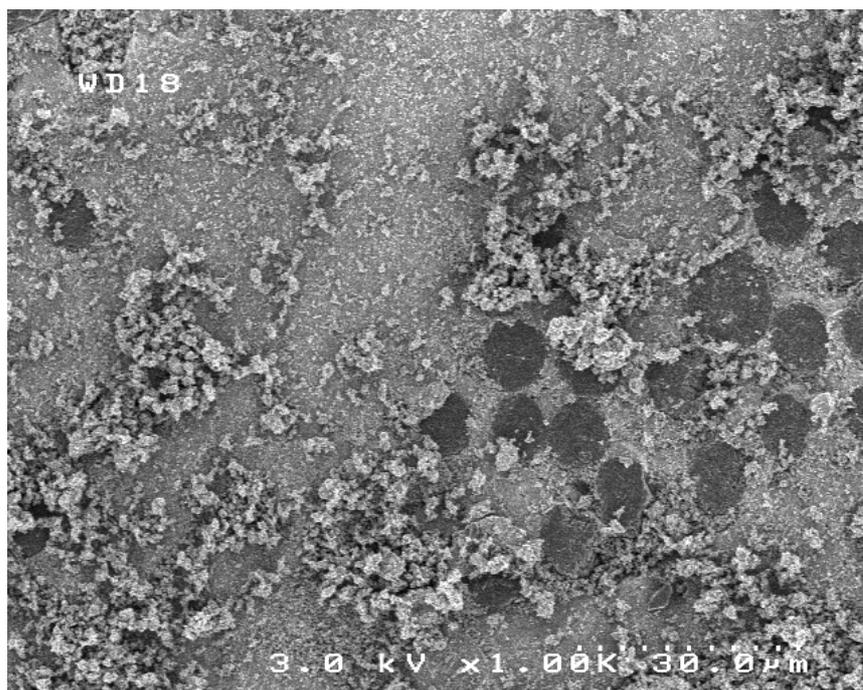


Figure III-36 : Images MEB de la surface frottante du matériau C/SiC-Si à 400°C
(vitesse $0,085 \text{ ms}^{-1}$; pression 3,1 MPa ; HR = 30%)

Exceptionnellement, le pion s'use moins que le disque. Il est surprenant de constater que malgré la sévérité du frottement (vérifiée par itération, y compris sur un autre tribomètre), l'usure n'est pas excessive : elle est divisée par 3,6 par rapport au cas du C/SiC et elle est du même ordre qu'un C/C. Plusieurs indices évoquent de *puissantes forces adhésives* à l'interface pion-disque : une force résistante au déplacement élevée, l'amplitude remarquable des oscillations, le bruit.

En conclusion, l'étude du matériau C/SiC-Si a permis de mettre en évidence quelques conséquences de la présence de silicium sur le comportement en friction de composites de type C/SiC, dans les conditions étudiées. A température ambiante, le silicium interagit avec l'eau (peut-être avec l'oxygène) ; les produits de réaction peuvent modifier la topographie de surface et réduire le frottement (cas du film tribochimique sous forte humidité ; les rouleaux ne sont pas présents en nombre suffisant pour avoir un effet significatif sous humidité intermédiaire). A plus haute température (température de masse de 400°C), le silicium favorise le frottement de type adhésif, ce qui se traduit par un coefficient de frottement élevé. L'usure reste faible, a priori grâce à une ténacité renforcée par la présence de cette seconde phase dans la matrice.

3.1.6. Bilan des essais sur tribomètre pion-disque

La diversité des matériaux testés et la souplesse d'utilisation du tribomètre pion-disque ont permis de mettre en évidence certaines spécificités de comportement.

Le composite C/C (non graphité) utilisé comme référence présente deux régimes de friction, l'un dit de frottement « bas » ($\mu \approx 0,1$), caractérisé par un coefficient de frottement et une usure faibles, l'autre de frottement « haut » ($\mu \approx 0,3$), pour lequel le coefficient de frottement et l'usure sont élevés. La transition d'un régime à l'autre ($\approx 150^\circ\text{C}$ - 200°C) résulte de la désorption des molécules d'eau physisorbées, suite aux variations des paramètres pression, vitesse et/ou température.

Les composites à matrice mixte carbone et carbure de silicium (matériaux C/(PyC-SiC)₇ et C/C-SiC-Si) présentent un comportement similaire au C/C à l'exception de coefficients de frottement et de taux d'usure plus élevés pour chaque régime ($\mu \approx 0,2$ pour le premier et $\mu \approx 0,6$ pour le second) et une température critique de transition plus faible (≈ 30 - 40°C). Ces singularités sont attribuées au renforcement des composantes abrasives (dureté du SiC) et adhésives (création de sites actifs par endommagement des surfaces d'une part, moindre adsorption d'eau d'autre part) de la force de frottement.

Le composite C/SiC ne présente pas de régime de frottement bas dans les conditions utilisées ($\mu > 0,3$). D'autres études indiquent la capacité d'autolubrification par les fibres ; dans le cas présent, il semble que leur structure soit trop faiblement graphitisée pour produire cet effet. A température ambiante, le coefficient de frottement est modéré ($\mu \approx 0,4$) et l'usure faible, du

fait de réactions tribochimiques. A haute température, le coefficient de frottement est plus élevé ($\mu \approx 0,5$), tout comme l'usure, cela étant dû à un processus de rupture fragile.

Le composite C/SiC-Si présente un coefficient de frottement faible (cas d'une atmosphère très humide) à modéré à température ambiante, et très élevé ($\mu > 0,5$ avec des pics proches de 1) à 400°C. Dans tous les cas, le frottement est instable (phénomène de stick-slip) et bruyant, en raison des forces d'adhésion liées à la présence des formes oxydes du silicium.

Le mécanisme de détachement des particules de SiC des premiers corps dépend du mode d'élaboration. Les dépôts concentriques obtenus par voie gazeuse sont sujets à la rupture fragile. La matrice formée par réaction entre un précurseur carboné et du silicium fondu est rompue après décohésion intergranulaire. Ces mécanismes sont accentués à proximité des porosités de surface.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence des molécules environnantes sur la friction de l'ensemble des matériaux :

- pour les composites C/C et C/C-SiC, l'eau physisorbée gouverne la transition entre le régime de frottement bas et celui de frottement haut,
- pour les composites C/SiC et C/SiC-Si : l'eau est à l'origine de réactions tribochimiques à température ambiante.

Le rôle de l'oxygène n'a pas été clairement identifié. Il est probable que des réactions d'oxydation soient activées par le frottement.

3.2. Etude des débris

3.2.1. Débris formés par réactions tribochimiques

Il s'agit de mieux comprendre les mécanismes de formation des débris cylindriques et du film observés à la surface des pions en C/SiC-Si frottés à température ambiante sous air humide. Pour cela, nous avons procédé à l'analyse des éléments chimiques de ces débris particuliers, directement sur les pions. Leur taille et leur morphologie imposent la confrontation de différentes techniques, complémentaires pour leur précision du dosage et leur résolution spatiale :

- spectrométrie de rayons X (EPMA) : analyse quantitative précise à l'échelle du *micron cube*,
- spectrométrie d'électrons Auger (AES) et de photoélectrons X (XPS) : analyse semi-quantitative des premières couches atomiques. L'XPS permet en plus l'identification de l'environnement chimique des éléments détectés.

Des débris cylindriques ont été identifiés lors de l'essai réalisé sous air humide avec HR = 30% (ainsi que pour le composite C/SiC mais pour HR = 60%). Le tableau III-7 présente les concentrations atomiques mesurées en EPMA pour trois rouleaux différents. On note

immédiatement une forte teneur en oxygène (la surface de frottement adjacente n'en contient pas). Les proportions varient d'un débris à l'autre.

	Carbone (% at.)	Oxygène (% at.)	Silicium (% at.)
« Rouleau » 1	38,2	34,4	27,4
« Rouleau » 2	39,0	28,5	32,5
« Rouleau » 3	41,5	24,9	33,6

Tableau III-7 : Composition des débris cylindriques
(matériau C/SiC-Si ; essai à HR = 30%)

La figure III-37 montre l'ensemble des spectres XPS (spectres généraux, spectres du carbone, spectres du silicium). Les éléments détectés sont Si, C, O ainsi que N. Les pics C_{1s} et Si_{2p} possèdent trois composantes, relatives aux formes élémentaires, carbure, et oxyde de ces éléments. Concernant le silicium, le pic Si-O peut être décomposé en deux pics individuels, l'un correspondant à une forme oxydée de type Si-O-X (X = C, éventuellement N), l'autre à la silice SiO_2 .

Les résultats des analyses chimiques effectuées sur les débris cylindriques adhérents à la surface du pion en C/SiC-Si indiquent la présence d'un mélange de carbure, d'oxycarbure et d'oxyde de silicium (silice). Les observations MEB indiquent une surface frottante parfaitement polie et exempte de débris autres que ceux de forme allongée. Un scénario possible est le suivant : les fragments de fibres, de matrice SiC et silicium (produits par choc et rupture des aspérités des premiers corps) circulant dans le contact sont progressivement agglomérés les uns aux autres grâce à une seconde phase, suffisamment visqueuse : l'oxyde superficiel (écran) formé par réaction de la matrice avec l'humidité environnante (tribochimie). Le fait que l'élément carbone prédomine à l'échelle des premières couches atomiques pourrait être une manifestation de l'effet lubrifiant des fibres de carbone mais ce phénomène se produit également avec le SiC monolithique. Dans ce cas, Martin et al affirment que les rouleaux sont en silice enrobée dans un film de graphite produit *in-situ* sous l'effet du frottement. Une vue schématique en coupe est illustrée à la figure III-38 [Martin & al, 1990].

Le rôle éventuel de l'azote n'a pas non plus été clairement identifié ; il est possible que l'azote présent dans l'atmosphère participe à la formation des rouleaux. La littérature montre que le nitrure de silicium sollicité en glissement donne très souvent ce type de débris, par enroulement d'un film de silice formé à la surface des premiers corps par réaction avec l'humidité de l'air [Danyluk & al, 1994].

Sous air humide avec HR = 72%, un film est présent à certains endroits de la surface du pion. Le tableau III-8 présente les concentrations atomiques mesurées en EPMA en trois zones

différentes. Celui-ci contient aussi une proportion importante d'oxygène. Les pourcentages en éléments C, O, Si sont sensiblement équivalents pour les trois points de mesure.

	Carbone (% at.)	Oxygène (% at.)	Silicium (% at.)
Point 1	47,4	29,9	22,7
Point 2	48,7	28,6	22,7
Point 3	49,8	27,3	22,9

Tableau III-8 : Composition du film tribochimique
(matériau C/SiC-Si ; essai à HR = 72%)

La constance de la composition du film est confirmée par le profil en profondeur obtenu en AES (figure III-39). Les concentrations atomiques indiquées par cette technique d'analyse de surface sont différentes de celles obtenues par microsonde X, qui est une méthode d'analyse de volume.

Les spectres XPS sont présentés à la figure III-40. Le spectre global révèle les éléments Si, C, O ainsi que N (dont le signal est plus intense que celui du silicium). Le pic C_{1s} possède deux composantes, liées aux formes élémentaire et oxydées ; on n'observe pas de pic correspondant au carbure de silicium. La déconvolution du signal Si_{2p} est délicate en raison de sa faible intensité. On distingue surtout la forme oxycarbure, plus difficilement le silicium libre, et le carbure de silicium est à peine visible.

La composition du film présente des analogies avec celle des rouleaux : un mélange d'espèces à cœur, et la prépondérance du carbone en surface. Sur l'image MEB de la surface frottante du pion C/SiC-Si (figure III-33) un rouleau est visible en bas à gauche ; ce type de débris est donc produit dans ces conditions ; d'autre part on rappelle que le matériau C/SiC frotté dans les mêmes conditions conduit aussi à la formation de débris cylindriques. Ainsi le film résulterait de l'agglomération d'un certain nombre d'entre eux, et d'autres produits de réaction du silicium libre avec les molécules de l'atmosphère environnante (O_2 , H_2O , N_2) :

- tout ou une partie de la silice peut être consommée pour produire un hydrate :



- éventuellement des nitrures, par exemple Si_3N_4 et Si_2N_3 .

3.2.2. Etude des débris en frottement haut

Des tests de frottement spécifiques ont été réalisés avec les paramètres suivants : pression 3,4 MPa ; vitesse $0,3 \text{ m.s}^{-1}$; température 200°C ; air humide avec HR = 30%. Dans ces conditions, pour l'ensemble des matériaux, le régime de frottement est haut ($\mu > 0,3$) et les débris récoltés se trouvent à l'état de poudre. Leurs caractéristiques chimiques, morphologiques et structurales ont été analysées par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et par microscopie électronique en transmission (MET).

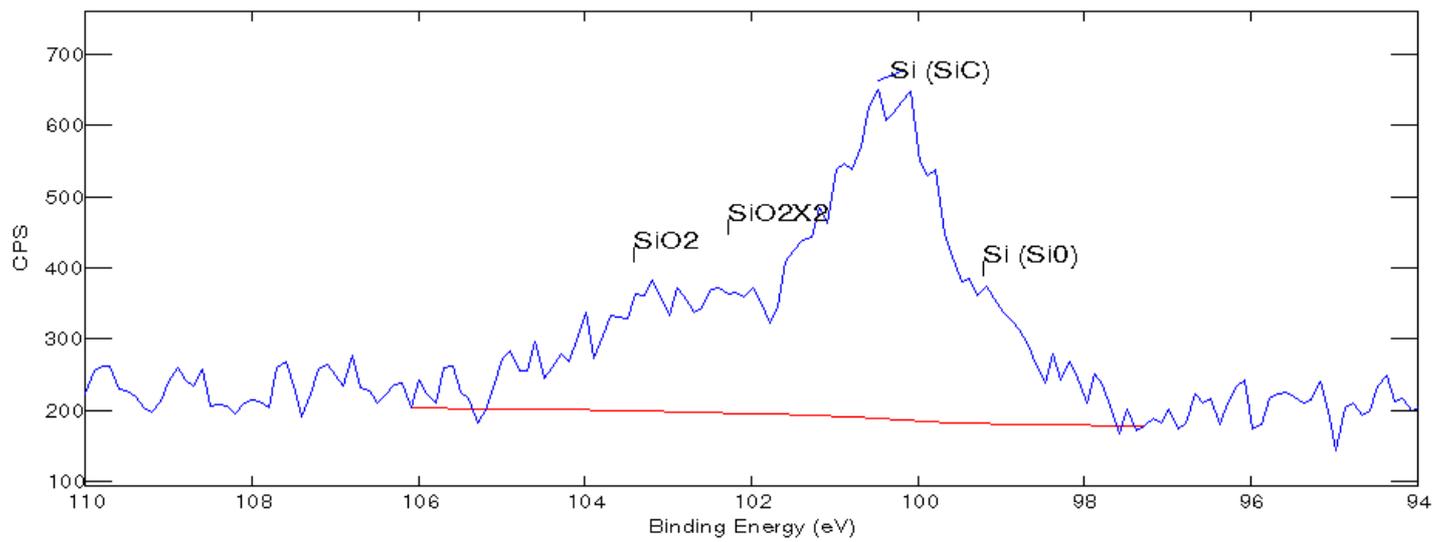
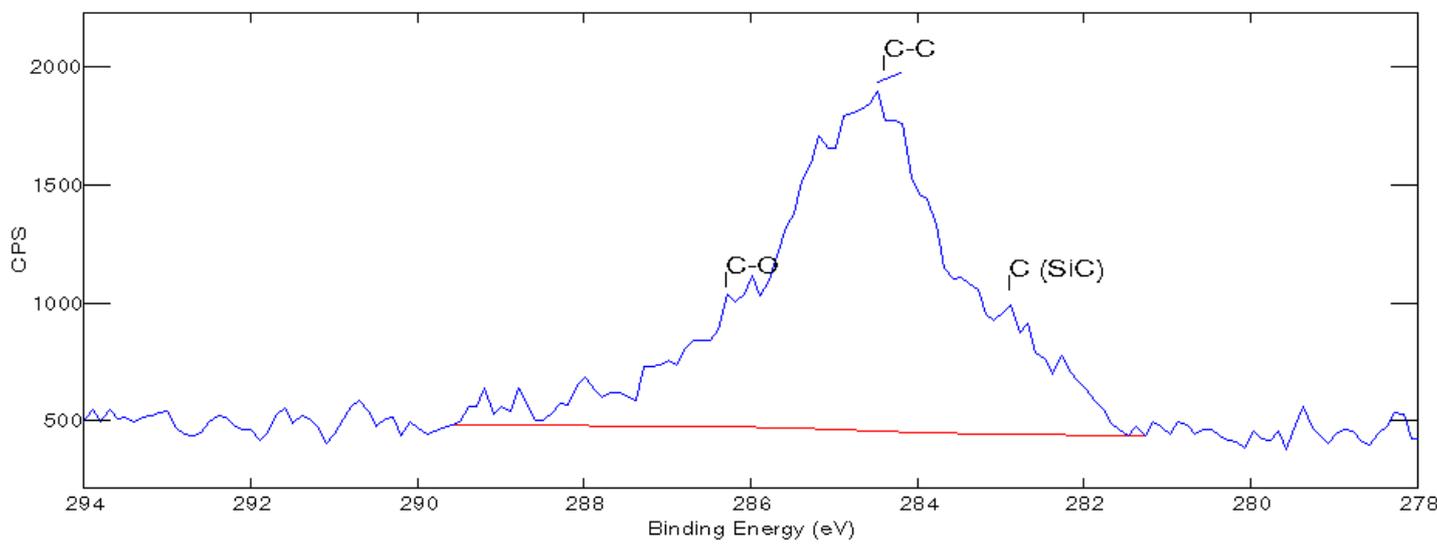
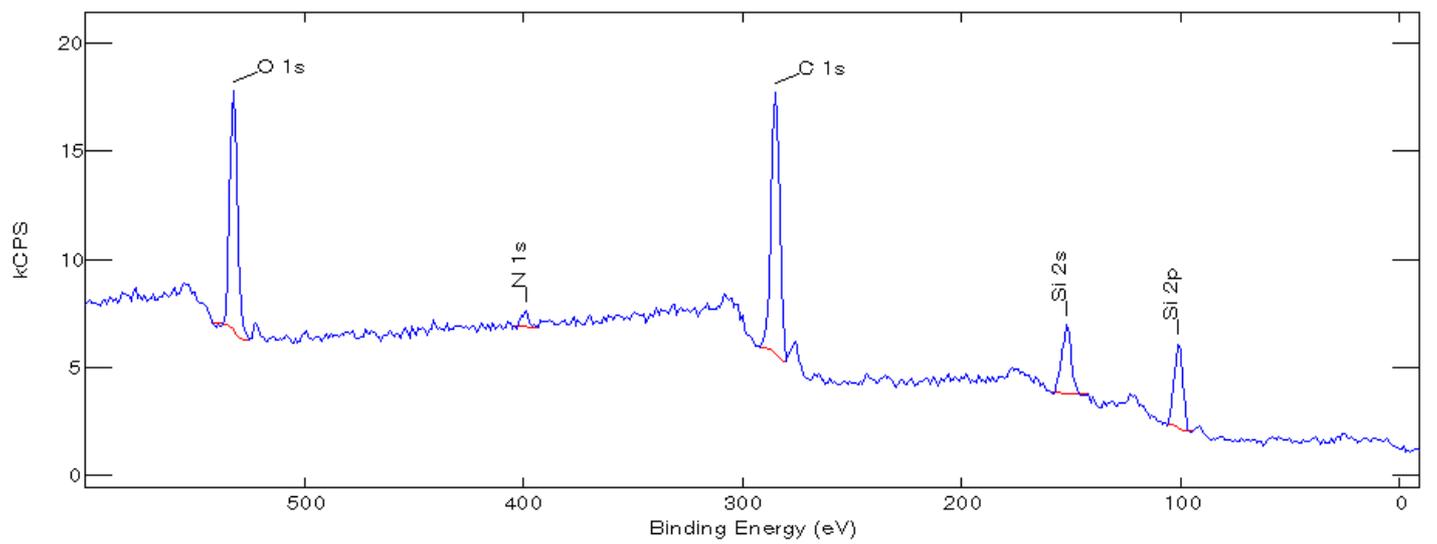


Figure III-37 : Spectres XPS d'un débris cylindrique
(matériau C/SiC-Si ; essai à HR = 30%)

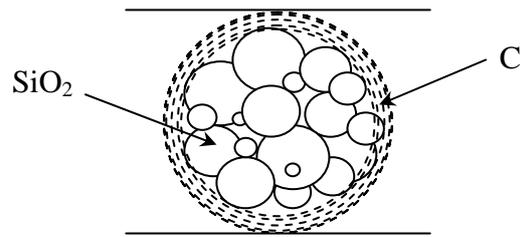


Figure III-38 : Représentation schématique d'un débris cylindrique
[Martin & al, 1990]

Concentration atomique

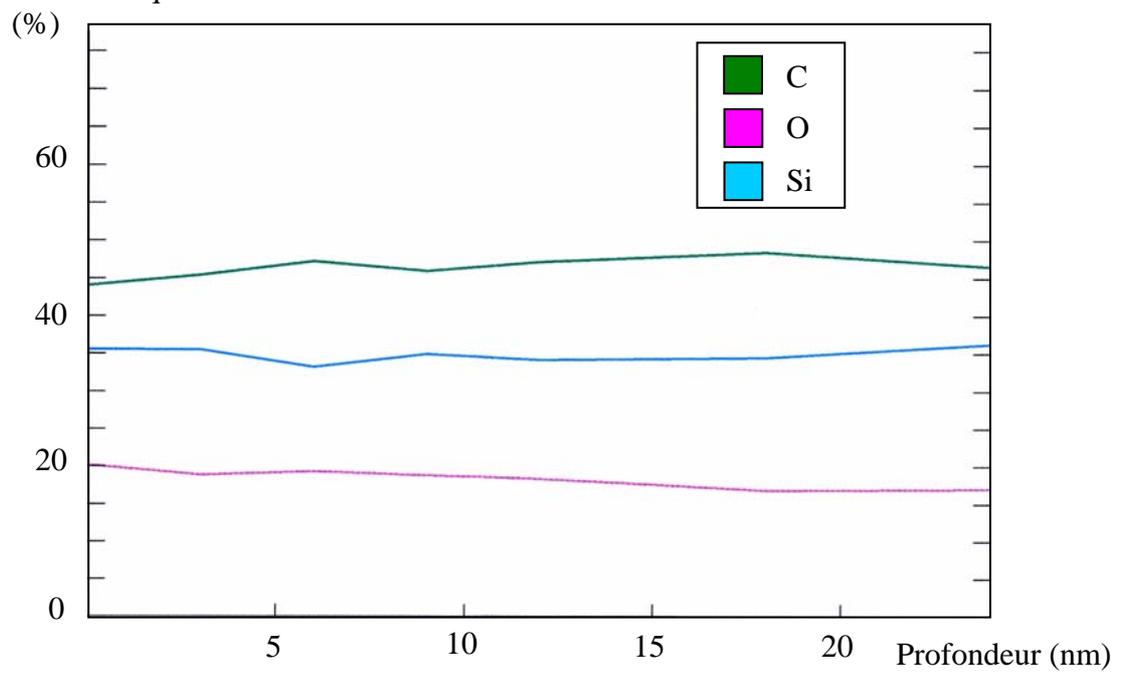


Figure III-39 : Profil AES du film tribochimique
(matériau C/SiC-Si ; essai à HR = 72%)

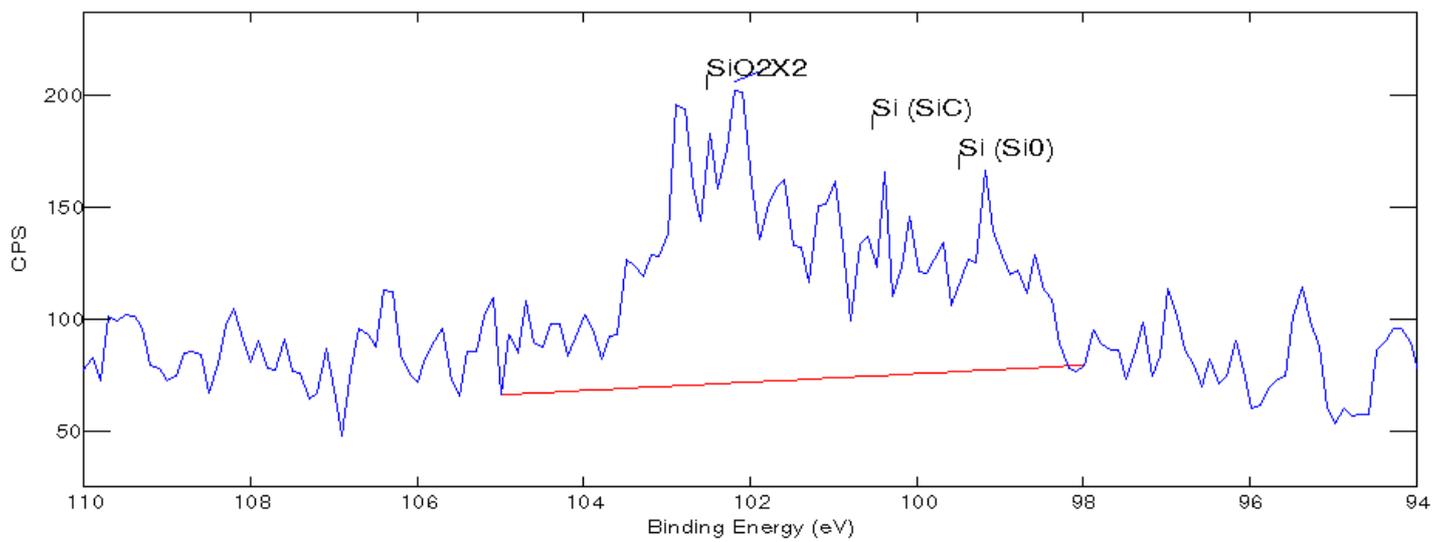
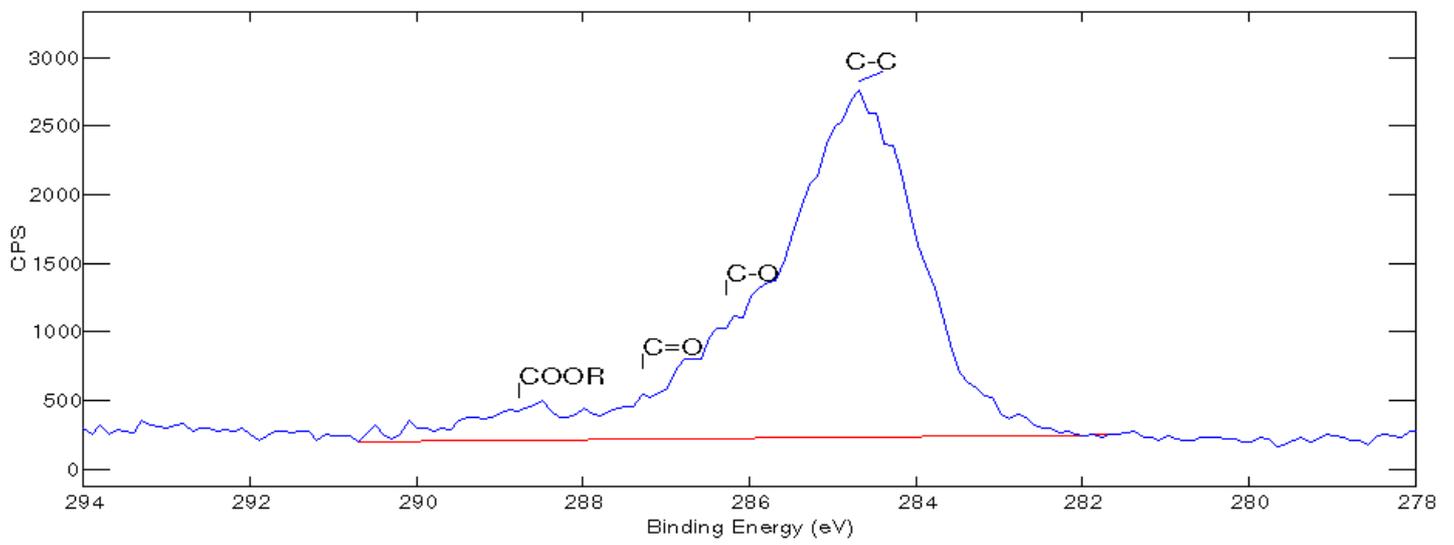
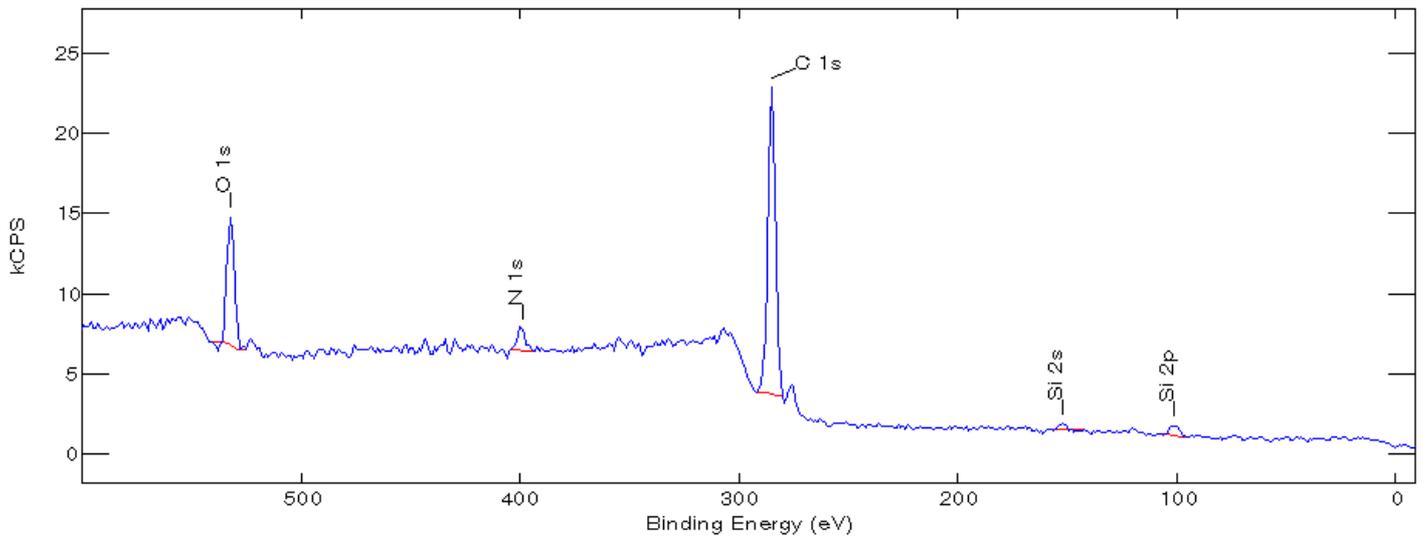


Figure III-40 : Spectres XPS du film tribochimique
(matériau C/SiC-Si ; essai à HR = 72%)

Analyse par spectrométrie de photoélectrons X

Cette technique permet l'identification des éléments présents et des liaisons chimiques établies. Les figures III-41a et III-41b montre l'ensemble des spectres obtenus (spectres généraux, spectres du carbone, spectres du silicium et éventuellement profils en profondeur) pour les différents matériaux : C/C, C/C-SiC-Si, C/SiC et C/SiC-Si.

Les spectres du carbone des composites C/C et C/C-SiC-Si présentent un profil identique : ils sont tous les deux caractérisés par un pic intense (liaison C-C), dont l'asymétrie révèle la présence de fonctions oxygénées. Pour le second matériau, le pic relatif à la liaison C-Si, de faible intensité par rapport à celui de la liaison C-C, n'est pas décelable. En revanche la liaison du silicium avec le carbone est visible sur le spectre du silicium. Ce dernier met aussi en évidence la forme libre du silicium ainsi que l'existence d'espèces légèrement oxydées, de type Si(OC₃). Concernant les composites riches en carbure de silicium, C/SiC et C-SiC-Si, le signal le plus intense sur les spectres du carbone correspond en réalité au recouvrement de deux pics, associées aux liaisons C-C et C-Si. On peut noter le déplacement du signal vers les énergies plus faibles (carbure) au fur et à mesure que l'on décape la surface. Si l'on se reporte aux spectres du silicium du composite C/SiC, on constate, en surface, l'oxydation partielle de ce dernier. En procédant à un décapage, on retrouve la forme carbure, comme l'indiquent les spectres du silicium et le profil en profondeur. La concentration atomique en oxygène passe de 35% à 24% sur les cinquante premiers nanomètres analysés. Pour le composite C/SiC-Si, le spectre du silicium révèle la présence de silice superficielle. Les spectres obtenus pour les zones sous jacentes montrent qu'il existe une zone de transition partiellement oxydée avant de rencontrer le silicium à l'état de carbure et sous forme libre. Le tracé en profondeur précise que la concentration d'oxygène, plus élevée qu'avec le C/SiC, chute de 43 à 36% sur cinquante nanomètres d'épaisseur.

En marge de l'étude par XPS, nous avons constaté des différences de couleur et d'aspect entre les quatre poudres analysées, y compris les débris d'usure adhérents aux pistes de frottement correspondantes. Les débris provenant du composite C/C étaient noirs et brillants. Ceux issus du matériau C/C-SiC-Si étaient également noirs mais mats. Les échantillons pulvérulents correspondants aux composites C/SiC et C/SiC-Si se distinguaient par leur couleur marron. Ce point commun élimine l'hypothèse d'un effet de la présence d'impuretés dans le silicium utilisé pour la siliciuration. Le changement de couleur témoigne vraisemblablement de l'oxydation du silicium.

L'analyse par XPS des débris émis par les divers composites dans les conditions de frottement choisies (200°C, atmosphère humide) a révélé la particularité suivante : l'état de liaison de l'élément silicium dans la poudre varie selon la composition initiale du matériau massif. Pour un taux élevé de carbure de silicium, il se produit l'oxydation partielle des particules de SiC, en oxycarbures de silicium. La présence de silicium libre additionnel favorise la formation de

SiO₂ superficielle. Si la proportion de carbure de silicium dans la matrice est faible, un tel degré d'oxydation n'est pas observé, même en présence de silicium libre.

Il existe plusieurs paramètres susceptibles d'être à l'origine de cet effet. Le fait de varier les proportions des différents constituants influe sur les propriétés mécaniques et thermiques des massifs, qui à leur tour agissent sur les conditions de frottement locales et la physico-chimie. L'ensemble gouverne la nature des particules d'usure produites. Dans le cas des matériaux étudiés, la dureté du carbure de silicium favorise des températures interfaciales élevées, donc l'oxydation du SiC – et du silicium libre le cas échéant. En présence des deux phases, le silicium est certainement le premier exposé à la tribo-oxydation du fait de sa température de déformation basse et de son état amorphisé.

Analyse par microscopie électronique en transmission

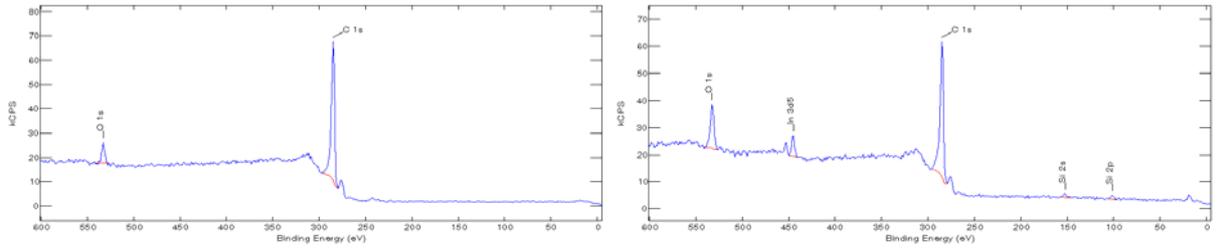
Seules les particules d'usure issues des composites C/C et C/C-SiC-Si ont fait l'objet d'une étude par MET.

L'objectif est l'identification des mécanismes de détachement des débris obtenus lors du frottement haut des composites C/C et C/C-SiC-Si à partir des caractéristiques morphologiques des particules (forme, taille, densité) étudiées à l'échelle nanométrique.

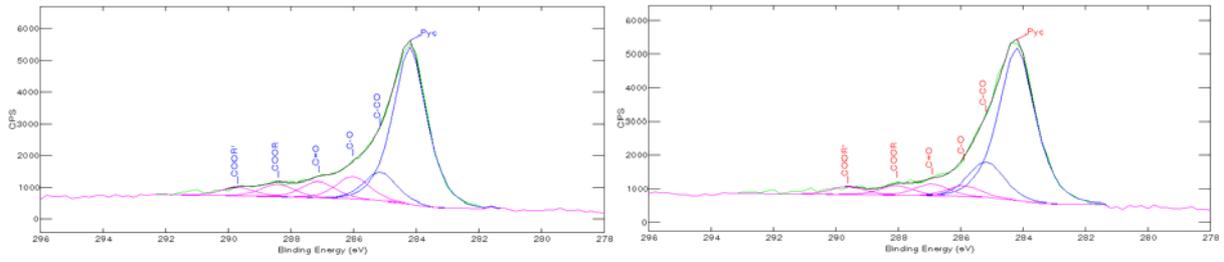
Les processus fondamentaux concernant la formation du troisième corps lors du frottement sec de matériaux carbonés ont été étudiés par P. Stempflé et M. Brendlé, à l'Institut de Chimie des Surfaces et des Interfaces [Stempflé, 2001]. Ces travaux constituent une référence essentielle pour la compréhension de l'influence de la présence de SiC(Si) dans la matrice sur le comportement tribologique des composites.

Une partie de l'étude réalisée par P. Stempflé a consisté à observer des débris d'usure de graphite à l'aide de plusieurs techniques (profilométrie interférométrique 3D, microscopie atomique à force atomique et microscopie électronique en transmission). Deux types de particules élémentaires ont pu être recensés : des particules planes micrométriques, correspondant aux plans de bases détachés des premiers corps par clivage, et des particules nanométriques, issues de la rupture transversale des plans de base.

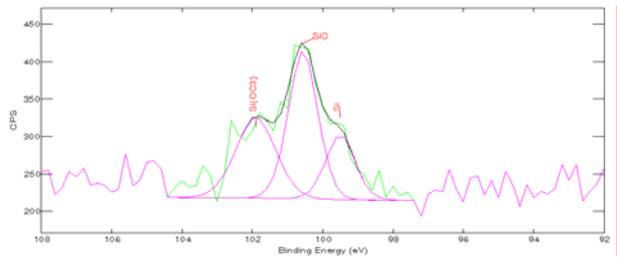
Pour le graphite naturel, fortement anisotrope et exempt de défauts, le clivage des plans de base est le mécanisme prépondérant. Pour un graphite synthétique de qualité moindre, la proportion de plans de base est faible voire nulle ; les nano-particules prédominent, leur taille est d'autant plus réduite et leurs dimensions d'autant plus équiaxes que le graphite est désorganisé. Cet effet de texture sur la proportion de l'une ou l'autre population de particules a également été observé en comparant les débris provenant d'un composite C/C graphité avec ceux issus d'un composite C/C non graphité (identique à notre C/C de référence). Dans le cas du matériau graphité, peu de plans de bases sont observés et les nano-particules sont



Spectres généraux

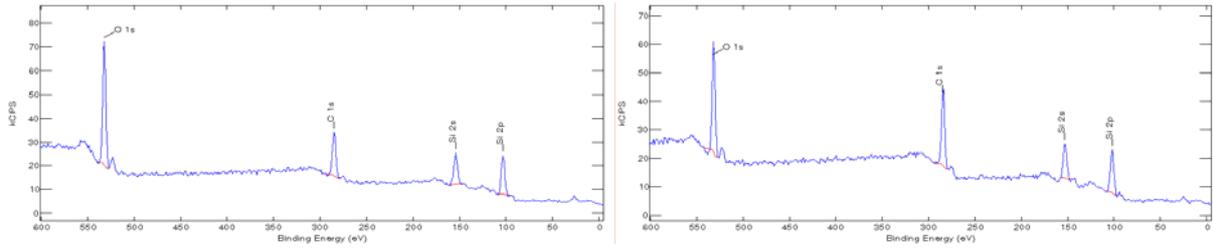


Spectres du carbone C_{1s}

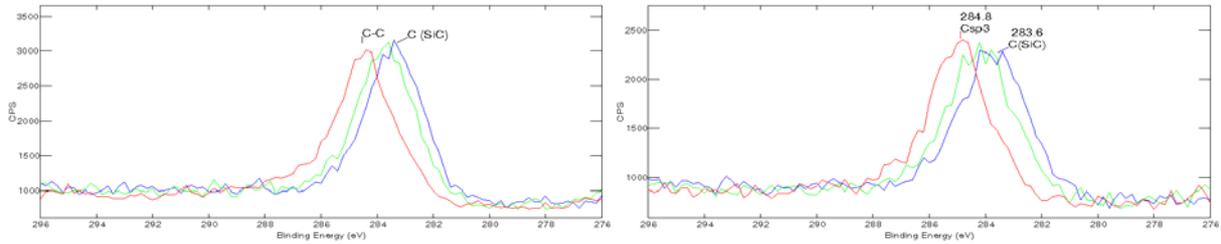


Spectre du silicium Si_{2p}

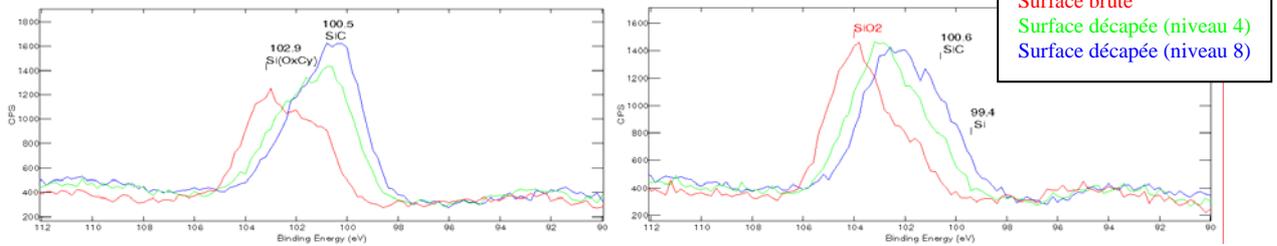
Figure III- 41a : Spectres XPS des débris d'usure : C/C (à gauche) et C/C-SiC-Si (à droite)



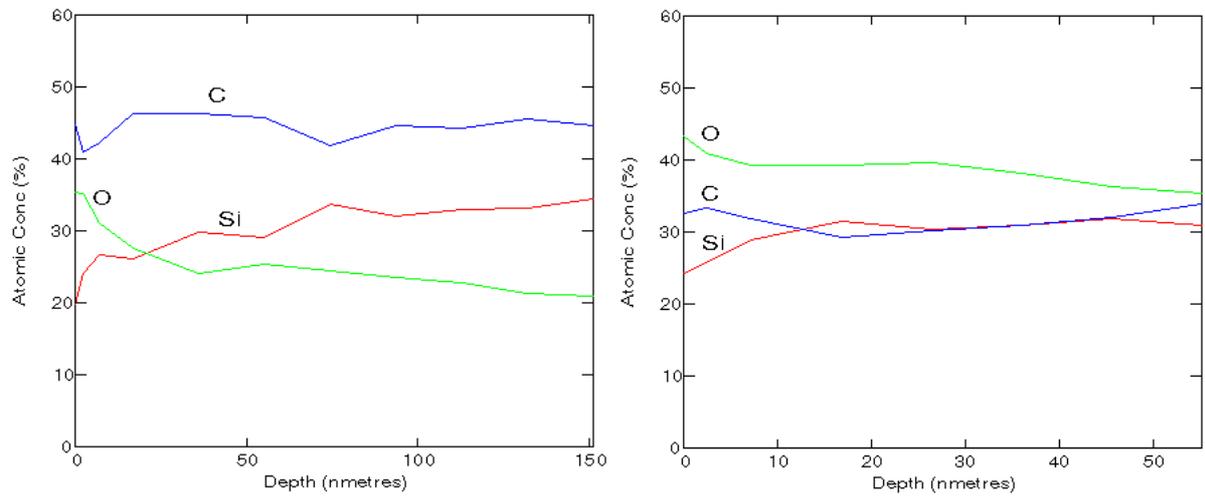
Spectres généraux



Spectres du carbone C_{1s}



Spectres du silicium Si_{2p}



Profils en profondeur

Figure III- 41b : Spectres XPS des débris d'usure : C/SiC (à gauche) et C/SiC-Si (à droite)

majoritaires. Pour le composite non graphité, les particules planes micrométriques sont absentes.

Le clivage des plans de base du graphite n'est constaté que sous atmosphère humide (sauf dans le cas du graphite naturel, pour lequel il est observé même en milieu sec). Les nano-particules sont présentes quelle que soit la nature de l'atmosphère. Lorsque le taux d'humidité décroît, la taille des nano-particules diminue. L'augmentation de la vitesse possède un effet similaire. Contre toute attente, l'élévation de température (qui revient à réduire l'humidité dans le contact) produit l'inverse. Ce phénomène a été attribué à l'oxygène, dont l'influence sur la taille des nano-particules, semblable à celle de l'eau, a été démontrée.

En résumé, l'examen des débris de matériaux carbonés montre que la formation du troisième corps résulte d'un processus adhésif. Les mécanismes de détachement des particules (clivage ou fracture des plans de base) sont gouvernés par les paramètres agissant sur les contraintes limites (résistance à rupture en traction σ_0 des premiers corps, résistance à rupture en cisaillement τ_0 de l'interface) : texture du matériau, espèces adsorbées...

La figure III-42 présente les clichés MET en champ clair de deux zones de la préparation, à différents grossissements, pour chaque échantillon.

Sur les images des débris du composite C/C, on distingue :

- quelques nano-particules isolées,
- des agglomérats de nano-particules, majoritaires.

Contrairement au graphite, on ne décèle ni plans de bases clivés intacts, ni agglomérats aux contours caractéristiques de plans de bases (angles de 120°C), bien que les débris aient été produits en atmosphère humide. Cela s'explique par le fait que le matériau, en carbone turbostratique, n'a pas subi de traitement de graphitisation. Ces observations sont en accord avec celles réalisées en AFM par P. Stempflé sur ce type de composite.

Les nano-particules présentent une forte tendance à l'agglomération et il est difficile de déterminer leur dimension exacte. La taille des agglomérats formés s'étend dans une large gamme (images e-f) ; certains atteignent plusieurs micromètres.

Les clichés des débris de composite C/C-SiC-Si montrent également la coexistence de nano-particules isolées et d'agglomérats de taille variable (images g-h). On note également l'absence de motifs hexagonaux, bien que le matériau ait subi un traitement thermique à 1400°C - 1500°C durant l'élaboration : l'analyse par rayons X (chapitre II) a montré une amélioration de l'organisation structurale du pyrocarbone comparée à celle de matrices brutes d'infiltration.

Par rapport au composite C/C, les différences sont les suivantes :

- les nano-particules isolées sont majoritaires (comparer c-d / a-b),
- elles restent beaucoup plus dispersées (comparer c-d / a-b),

- les particules élémentaires semblent plus petites (comparer $k-l / i-j$) ; leur taille est a priori de l'ordre de la dizaine de nanomètres, voire inférieure.

L'analyse par EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) montre la présence d'une faible proportion de l'élément silicium, impossible à localiser parmi les particules, celles-ci ne diffractant pas.

Discussion - conclusion

En résumé, l'introduction de silicium (libre et sous forme de carbure) dans la matrice d'un composite C/C a deux effets majeurs sur le troisième corps :

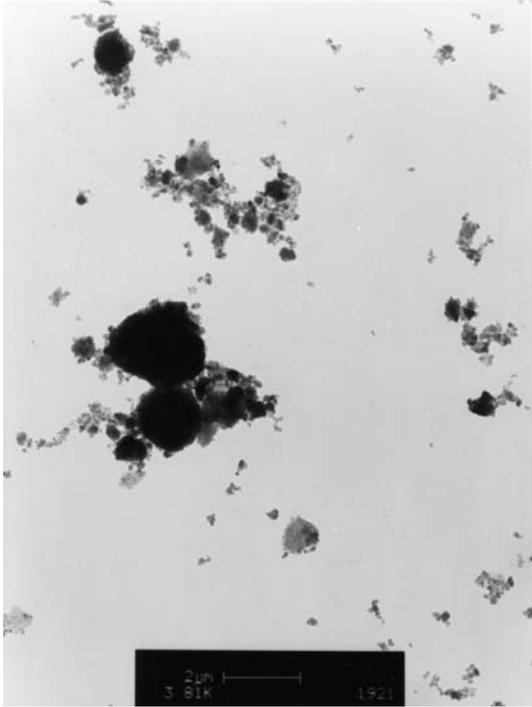
- la diminution de la taille des particules détachées. Pour l'expliquer, on peut envisager que le carbure de silicium et le silicium alimentent le troisième corps subissant eux-même des ruptures granulaires. Les résultats des tests de rayure (chapitre II) vont dans ce sens. Une seconde hypothèse – n'excluant pas la première - consiste à dire que les phases les plus dures contribuent à la formation de fines particules par fracturation des corps plus tendres. L'étude par MET ne nous permet pas de formuler des interprétations plus avancées à ce sujet,
- la modification des interactions cohésives entre les particules, déjà suggérée par les images MEB des débris présents sur les surfaces des pions en C/C et C/C-SiC-Si en régime de frottement haut. Cela peut être une conséquence des différences de réactivité des particules carbonées et des particules à base de silicium vis-à-vis de l'environnement. Afin d'éclaircir ce point, une étude de la chimie superficielle des matériaux C/C et C/C-SiC-Si à l'état de poudre a été entreprise. Elle est présentée au paragraphe suivant.

4. ETUDE DU ROLE DE L'EAU ET DE L'OXYGENE SUR LA FRICTION DES COMPOSITES A MATRICE MIXTE

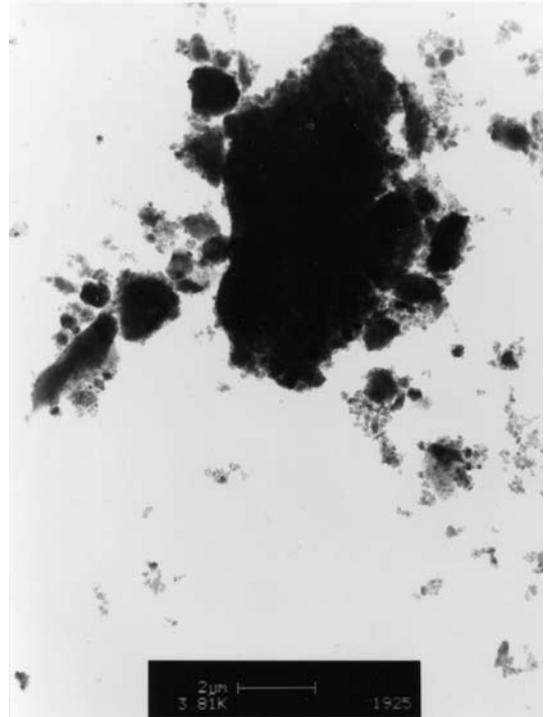
Les études sur la friction des composites C/C ont mis en évidence l'influence de l'eau et de l'oxygène au moins jusqu'à 600°C. Il est désormais admis que l'eau physisorbée est à l'origine d'un coefficient de frottement faible de l'ordre de 0,05-0,1 aux basses températures (< 200°C). Quant à l'oxygène, sa présence à l'état chimisorbé stabilise le coefficient de frottement à 0,2-0,4 aux températures intermédiaires (200°C-600°C). L'analyse des phénomènes physico-chimiques au cours du processus de friction constitue un axe de recherche majeur et diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la nature des espèces formées et connaître leur stabilité.

A notre connaissance et d'après la littérature, cette démarche n'a jamais été appliquée aux autres composites à matrice céramique utilisés en freinage. L'étude que nous proposons est une première approche pour évaluer et comprendre l'influence de l'eau et de l'oxygène sur la friction de tels matériaux, grâce aux moyens suivants :

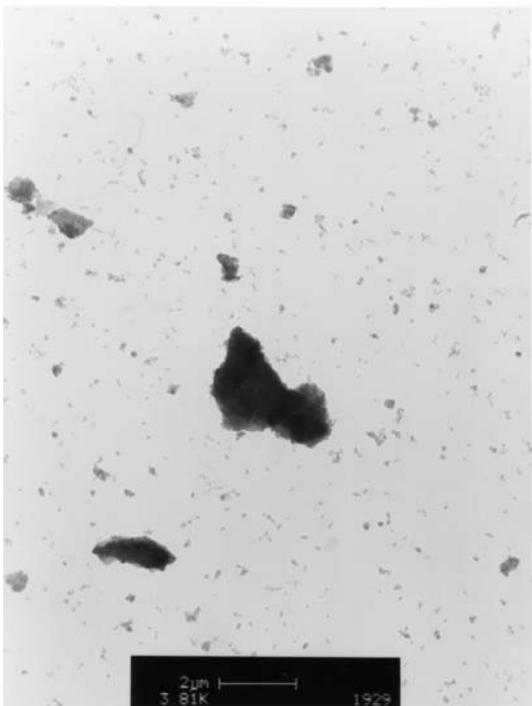
- tests de frottement et d'usure sous atmosphère contrôlée,
- analyse par désorption et combustion thermique programmées.



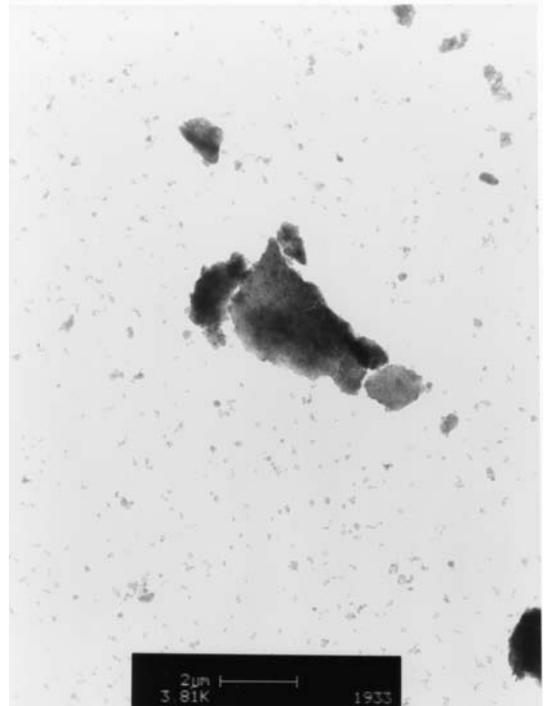
(a) C/C
zone 1



(b) C/C
zone 2



(c) C/C-SiC-Si
zone 1

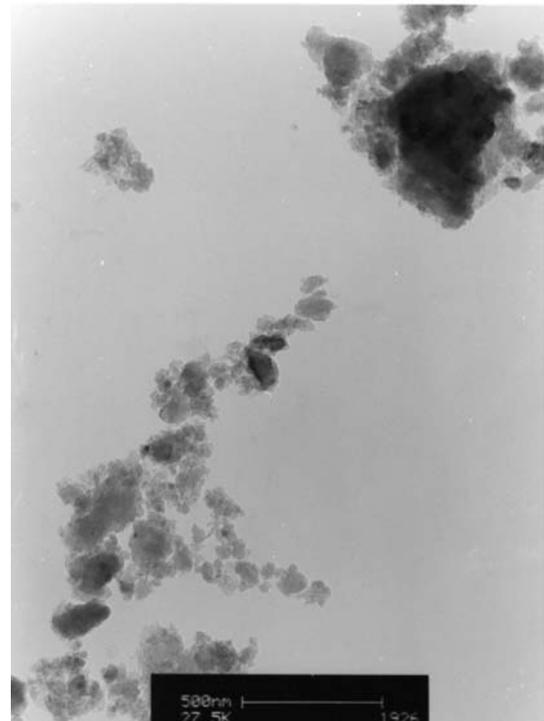


(d) C/C-SiC-Si
zone 2

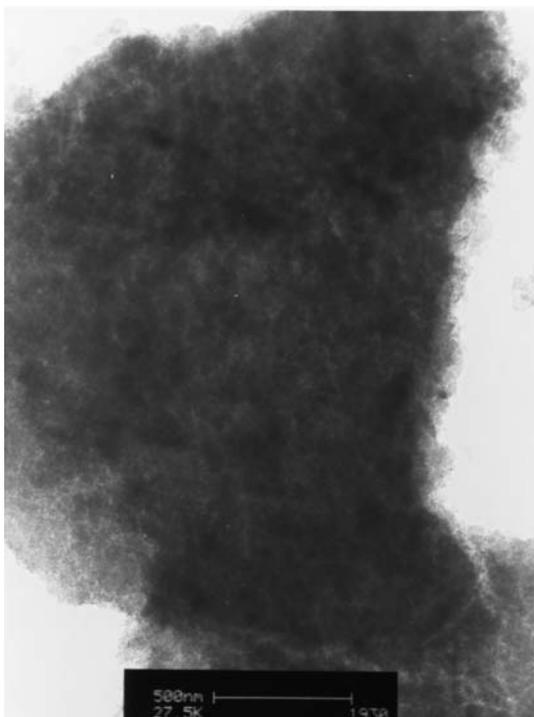
Figure III-42a : Images de débris des composites C/C et C/C-SiC-Si observés au microscope électronique en transmission



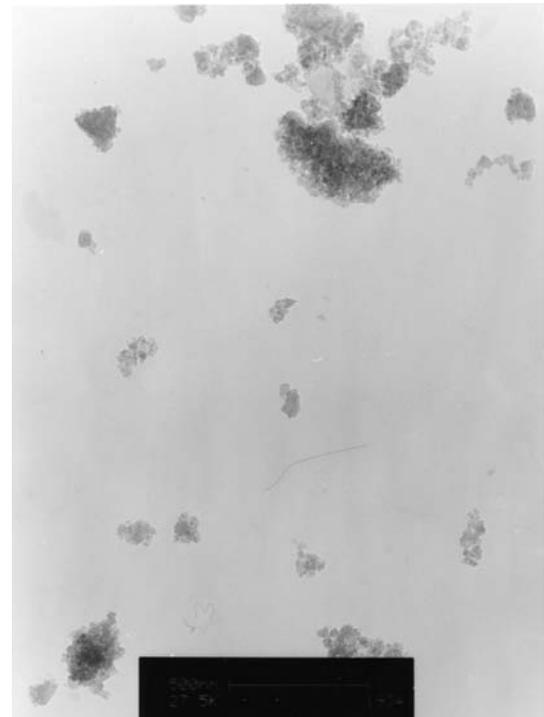
(e) C/C
zone 1



(f) C/C
zone 2



(g) C/C-SiC-Si
zone 1

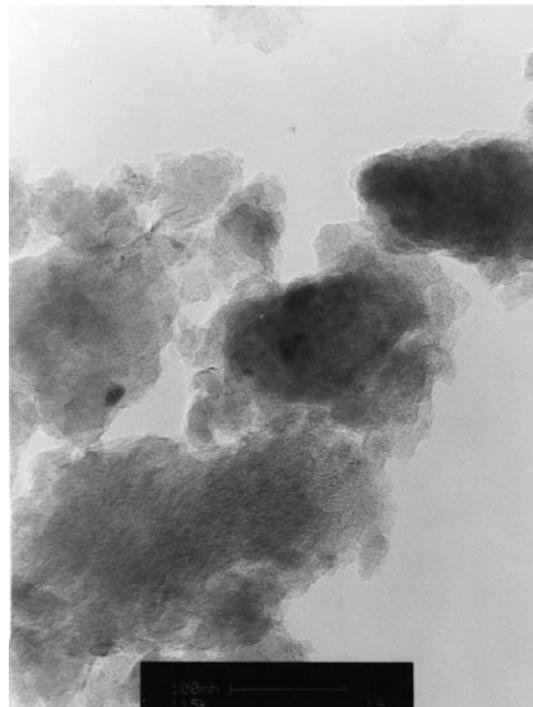


(h) C/C-SiC-Si
zone 2

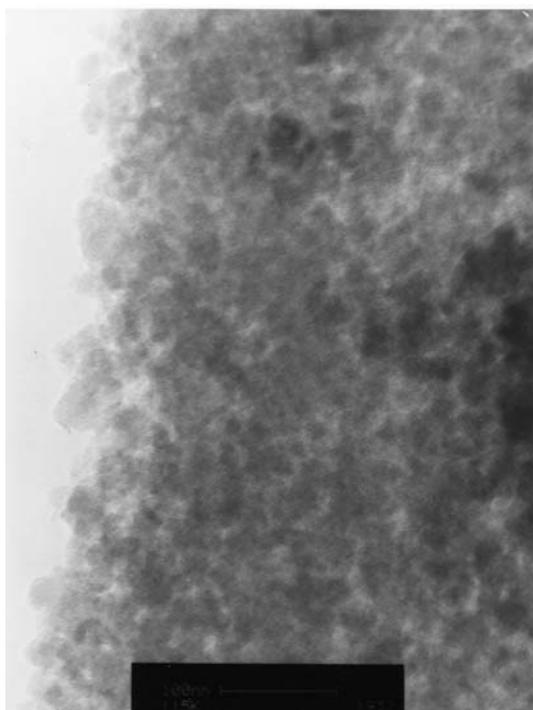
Figure III-42b : Images de débris des composites C/C et C/C-SiC-Si observés au microscope électronique en transmission



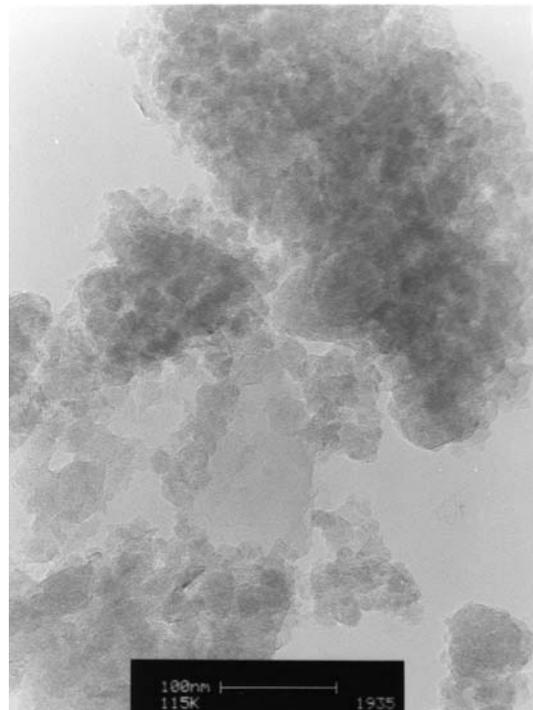
(i) C/C
zone 1



(j) C/C
zone 2



(k) C/C-SiC-Si
zone 1



(l) C/C-SiC-Si
zone 2

Figure III-42c : Images de débris des composites C/C et C/C-SiC-Si observés au microscope électronique en transmission

4.1. Tests de frottement et d'usure sous atmosphère contrôlée

4.1.1. Protocole expérimental

Les essais ont été effectués sur les matériaux C/C-SiC-Si, C/SiC et C/SiC-Si, avec le tribomètre pion-disque qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée. Il s'agit d'un système de cloche qui n'est pas totalement étanche mais le milieu est maintenu en légère suppression et continuellement renouvelé. Pour cette étude nous avons utilisé :

- l'oxygène dilué à 0,475% et 10% dans l'azote,
- l'air sec,
- l'air à humidité relative à 20°C de 30% et 60%.

La charge normale appliquée était de 1,7 MPa. La vitesse était fixée à 0,15 m.s⁻¹. Une température de masse de 200°C était employée, en nous référant aux précédentes études sur les C/C⁶ avec le même tribomètre [Gilmore, 1994]. La durée du test était de 30 minutes, correspondant à une distance de glissement de 270 mètres.

Pour chaque essai nous nous sommes intéressés :

- au coefficient de frottement : les fortes fluctuations de frottement apparues dans le cas des matériaux C/SiC et C/SiC-Si nous ont amené à indiquer les valeurs minimales et maximales prises au cours du glissement,
- au taux d'usure : celui du pion (W_p), celui du disque (W_d) et celui du couple (W_t), avec bien entendu la relation : $W_t = W_p + W_d$. Il s'agit de la perte de masse rapportée à la distance parcourue, exprimée en $\mu\text{g.m}^{-1}$.

4.1.2. Résultats

Les valeurs de coefficients de frottement et de taux d'usure obtenues pour les essais sont présentées aux tableaux III-9 et III-10, respectivement.

Les données indiquées pour le matériau C/C sont issues de travaux récents [Spano & Brendlé, 2002]. En régime de frottement haut, les auteurs observent les tendances suivantes :

- quelle que soit l'atmosphère, l'usure du disque est toujours supérieure à celle du pion,
- sous air humide, le coefficient de frottement varie peu avec la teneur en humidité, en revanche le taux d'usure du couple y est fortement sensible,
- sous oxygène en milieu sec, le coefficient de frottement et le taux d'usure diminuent lorsque le taux d'oxygène augmente. L'effet de l'oxygène sur le taux d'usure est particulièrement marqué pour le disque (régulièrement exposé à l'environnement), infime pour le pion.

⁶ Cette température correspondrait au maximum des interactions acido-basiques liées aux transition de frottement.

En d'autres termes, cela montre qu'en frottement haut à 200°C, la force de frottement et la vitesse d'usure sont :

- *indépendante du taux d'humidité* : l'eau, désorbée, ne joue plus le rôle de lubrifiant,
- *fonctions décroissantes du taux d'oxygène* : il est possible que l'adsorption d'oxygène diminue les forces de surfaces.

Concernant les divers composites à matrice mixte, on remarque immédiatement les valeurs très élevées des coefficients de frottement, et ce quelle que soit l'atmosphère. Pour chacun des matériaux, l'évolution du coefficient de frottement en fonction du taux d'humidité ou d'oxygène est difficile à interpréter. Les corrélations avec les taux d'usure ne sont pas non plus évidentes à formuler.

On distingue les tendances suivantes (les exceptions n'étant pas expliquées) :

- le taux d'usure du disque est généralement supérieur à celui du pion (sauf pour le matériau C/SiC sous 0,475% et 10% d'oxygène en milieu sec),
- $W_t (C/C) < W_t (C/SiC) < W_t (C/SiC-Si) \ll W_t (C/C-SiC-Si)$ (sauf sous air sec où la tendance entre $W_t (C/SiC)$ et $W_t (C/SiC-Si)$ s'inverse).

La présence de carbure de silicium dans la matrice du composite induit une hausse du frottement et de l'usure, notamment lorsque celle-ci contient aussi du carbone. Ce phénomène avait déjà été mis en évidence lors de l'étude exploratoire. Pour l'expliquer, nous avons émis la double hypothèse d'un accrochage mécanique entre les aspérités de SiC et de l'accroissement des forces de surfaces lié à l'endommagement par cette même phase.

L'existence d'oscillations de frottement (accompagnées de bruits stridents) a largement perturbé le déroulement des essais et les mesures, notamment avec les matériaux C/SiC et C/SiC-Si. Les valeurs manquantes dans le tableau III-10 correspondent au cas où l'amplitude des oscillations est très irrégulière. Le phénomène de stick-slip observé semble lié à une interaction entre le carbure de silicium (et le silicium, le cas échéant) et l'oxygène, particulièrement forte en l'absence d'humidité. On peut envisager une *adhésion* entre les surfaces par l'établissement de *liaisons de type Si-O-Si*.

L'ensemble des tests effectués n'a pas permis de quantifier l'influence de l'eau et de l'oxygène sur le frottement. Pour mener à bien ce type d'étude, il faut disposer d'un couple pion-disque par essai (donc de plusieurs dizaines d'éprouvettes) et le faire froter pendant au moins une heure.

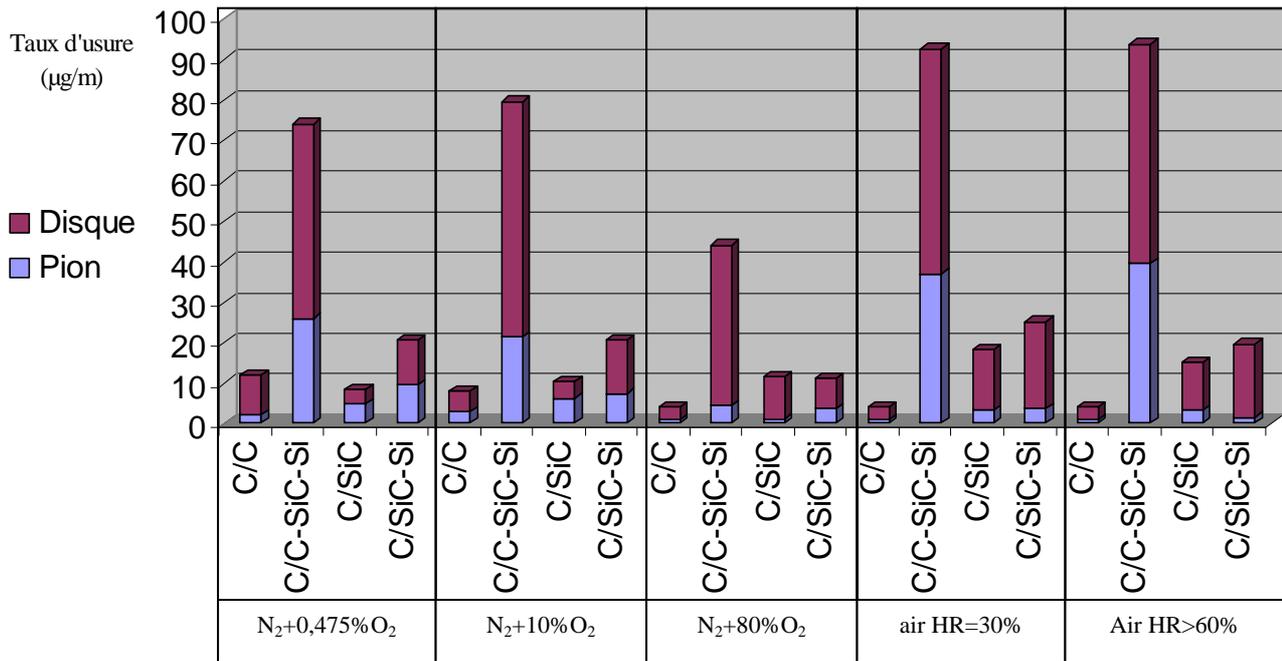


Tableau III-9 : Taux d'usure sous différentes atmosphères

	Oxygène sec [O ₂] = 0,475%	Oxygène sec [O ₂] = 10%	Air sec [O ₂] = 80%	Air humide HR = 30%	Air humide HR = 60%
C/C	0,34	0,28	0,25		
C/C-SiC-Si	0,5	0,63	0,69	0,5	0,58
C/SiC	0,38-0,45	0,43-0,5	-	0,58-0,62	0,49-0,69
C/SiC-Si	0,49-0,55	-	-	0,70-0,75	0,56-0,61

Tableau III-10 : Coefficients de frottement sous différentes atmosphères
(les valeurs manquantes correspondent à des oscillations irrégulières et à forte amplitude)

4.2. Analyse par désorption et combustion thermo-programmées

La chimie superficielle des composites C/C présente de fortes analogies avec celle du graphite. Les surfaces prismatiques constituent des sites préférentiels d'adsorption des gaz et des vapeurs. Sous air, les liaisons pendantes sont généralement stabilisées par chimisorption de l'oxygène (figure III-43). Les fonctions oxygénées hydrophiles sont à leur tour des sites de physisorption des molécules d'eau. Sous l'effet de la température, les complexes de surface se désorbent et se décomposent principalement en CO, CO₂ et H₂O (figure III-44). Les groupes oxygénés peuvent aussi réagir entre eux avant de libérer ces espèces (déshydratation par réaction entre deux fonctions carboxyles, par exemple).

Ainsi, les modifications physico-chimiques (induites par l'échauffement des surfaces par friction) sont susceptibles d'agir sur le coefficient de frottement et l'usure des composites C/C. Ce point fait actuellement l'objet de plusieurs études (les résultats, acquis par différentes techniques, sont parfois contradictoires). Parmi les travaux entrepris en ce sens, ceux de M. François ont consisté à analyser des débris d'usure de freins en C/C par Désorption et Combustion Thermiques Programmées (DTP/CTP) [François, 2003]. Il montre que les débris d'usure présentent une grande quantité de complexes oxygénés de surface (notamment en frottement haut), contrairement aux matériaux non frottés (sciés). Il précise que dans la gamme de température 200°C-600°C, ces espèces sont à l'origine d'une combustion lente activée par le frottement.

Afin de déterminer l'influence de la présence de silicium sur les propriétés physico-chimiques des composites étudiés, nous avons procédé à l'analyse par CTP/DTP de l'un d'entre eux : il s'agit du matériau C/C-SiC-Si. Ne disposant pas de débris d'usure en quantité suffisante au moment de l'étude, les essais ont dus être menés sur l'échantillon broyé. Pour disposer d'éléments de comparaison, un traitement identique a été appliqué au matériau C/C de référence. Par rapport aux résultats obtenus par M. François pour les débris produits par simulation de freinage, nous avons constaté des différences intéressantes.

4.2.1. Protocoles expérimentaux

Le tableau III-11 indique les protocoles utilisés en DTP/CTP.

	Désorption	Combustion
Gaz vecteur (nature, débit)	Hélium (1,5 l/h)	Hélium / Oxygène 6,47% (1,5 l/h)
Montée en température	5°C/min	2°C/min
Palier (température, durée)	1100°C, 2 min	800°C, 2 min
Refroidissement	20°C/min	20°C/min

Tableau III-11 : Conditions expérimentales de désorption et combustion thermiques

La surface spécifique des débris de freins est de $180 \text{ m}^2/\text{g}$, celles des composites C/C et C/C-SiC-Si broyés mécaniquement sont respectivement de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ et $65 \text{ m}^2/\text{g}$ (résultats d'analyse BET).

4.2.2. Résultats de l'analyse par Désorption Thermique Programmée

Les courbes de pertes de masse des échantillons broyés lors de la montée en température pendant la désorption thermo-programmée sont présentées à la figure III-45 pour le matériau C/C et à la figure III-46 pour le matériau C/C-SiC-Si. Les pertes de masse enregistrées sont à la limite du seuil de détection de la micro-balance : à la fin de la DTP, à 1100°C , la perte totale est de 0,6% pour l'échantillon C/C et de 1% pour l'échantillon C/C-SiC-Si. Pour le C/C, la masse diminue très peu jusqu'à 150°C - 200°C , température à laquelle la vitesse de perte s'accélère. On note un second accroissement de pente vers 900°C - 1000°C . Pour le C/C-SiC-Si, la perte de masse a lieu dès le début, et s'accroît vers 50°C . Aux alentours de 800°C , elle ralentit jusqu'à devenir nulle à 1000°C . Au delà, une prise de masse est constatée cependant celle-ci n'est pas expliquée.

Il est intéressant de noter que les températures auxquelles les pertes de masse deviennent significatives, respectivement 150°C - 200°C pour le C/C et 50°C pour le C/C-SiC-Si coïncident avec les températures de transition observées lors des essais de friction sur le tribomètre pion-disque.

Pour des débris de C/C récupérés sur banc d'essai (en régime de frottement haut), elle est de 10 à 20% à 800°C [François, 2003]. Les mesures de surfaces spécifiques laissent présager cette hiérarchie. Comme l'a déjà montré M. François, le frottement génère de nombreux sites actifs susceptibles d'interagir avec l'oxygène atomique, éventuellement l'eau, pour donner naissance à des complexes variés et plus ou moins stables.

Les produits de décomposition des espèces oxygénées présentes à la surface des échantillons sont essentiellement du CO, CO₂ et H₂O. Le spectromètre de masse couplé à la thermogravimétrie indique la pression partielle de chaque gaz thermo-désorbé. Les figures III-47 et III-48 montrent les spectres obtenus respectivement pour les matériaux C/C et C/C-SiC-Si broyés.

Dans le cas du composite C/C, l'épaule visible aux alentours de 50°C sur le spectre H₂O a pour origine l'eau physisorbée sur les parois et capillaires de l'appareillage, malgré les précautions prises (essai à blanc). Le second signal, à 200°C , est attribué à la désorption de molécules d'eau physisorbées sur les sites polaires et hydrogène des fonctions acides carboxyliques. Au delà de 200°C , le dégagement d'eau est moindre cependant il persiste jusqu'au palier à 1100°C , ce qui laisse envisager une déshydratation par réactions entre des complexes oxygénés de surface. On note une évolution concomitante entre les dégagements de H₂O et CO₂ d'une part (épaule et pic à 300°C - 400°C), H₂O et CO d'autre part

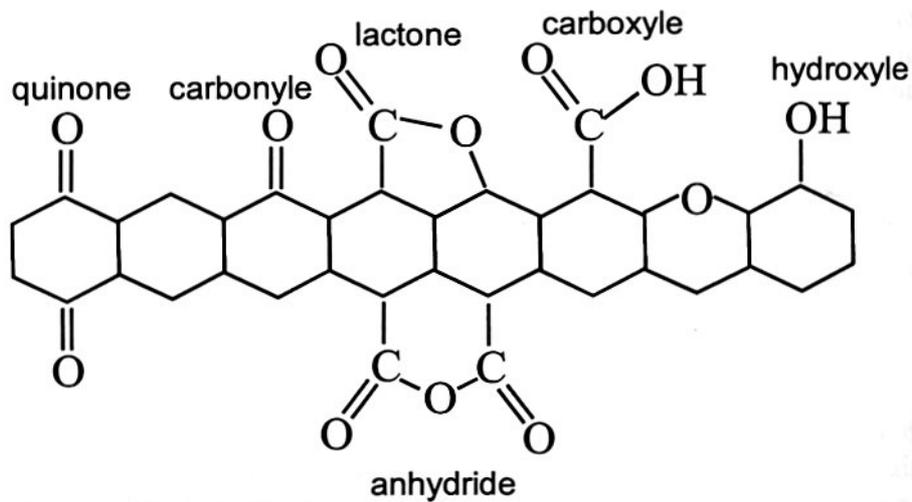


Figure III-43 : Exemples de fonctions oxygénées de surface

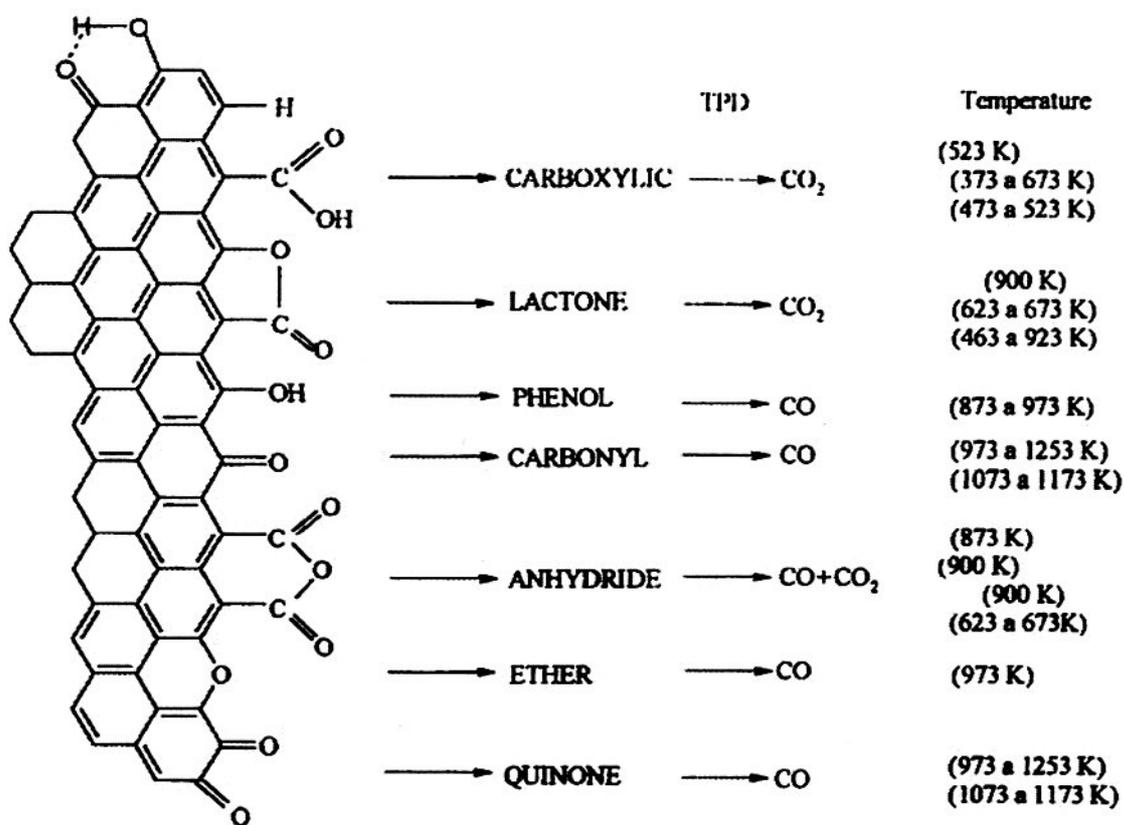


Figure III-44 : Produits de décomposition thermique et température de désorption de groupes oxygénés de surface [Figueiredo & al, 1999]

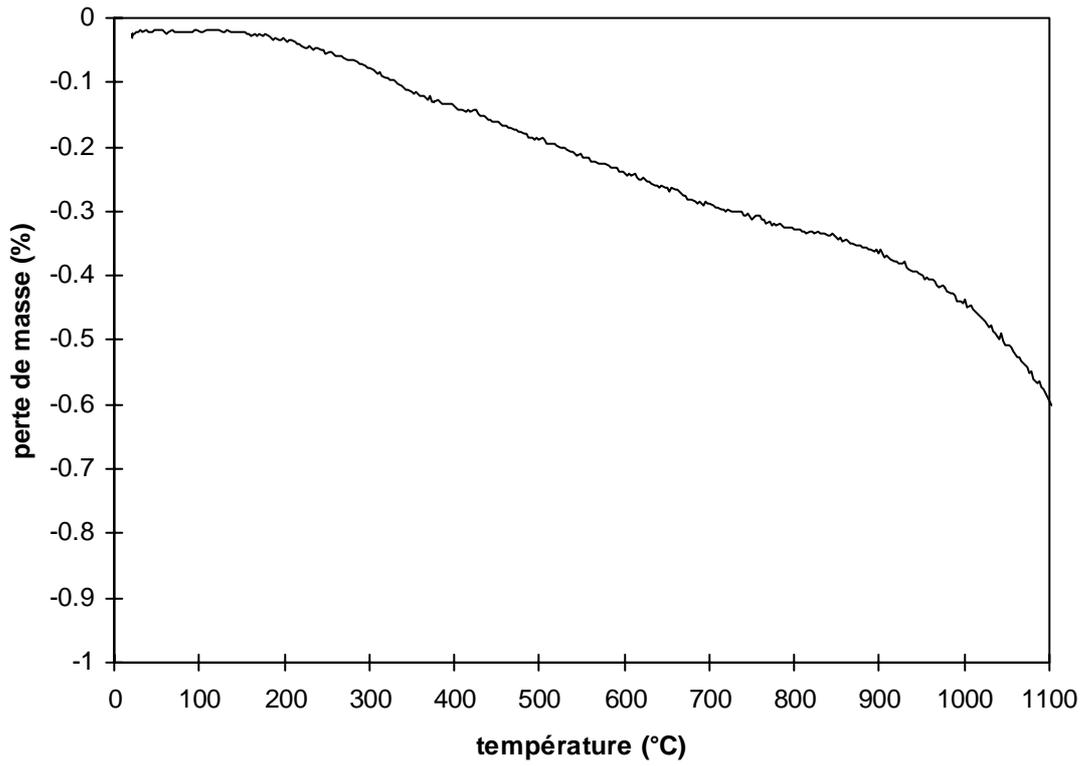


Figure III-45 : Perte de masse en fonction de la température lors de la DTP pour l'échantillon C/C broyé

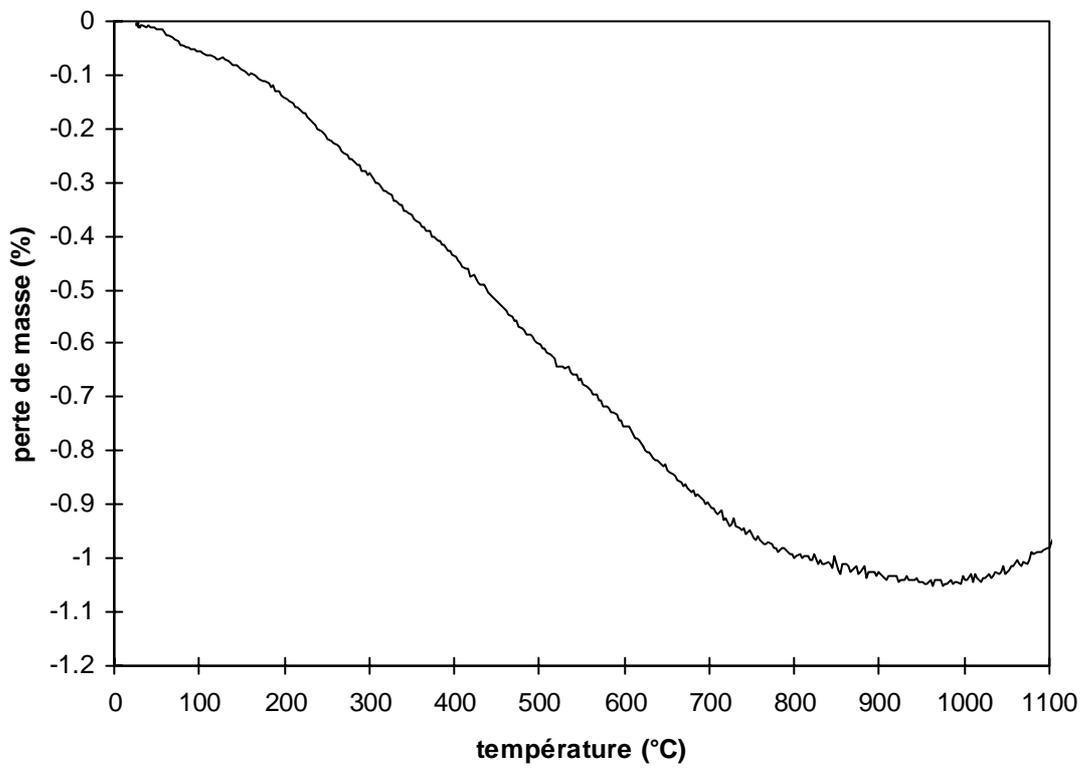


Figure III-46 : Perte de masse en fonction de la température lors de la DTP pour l'échantillon C/C-SiC-Si broyé

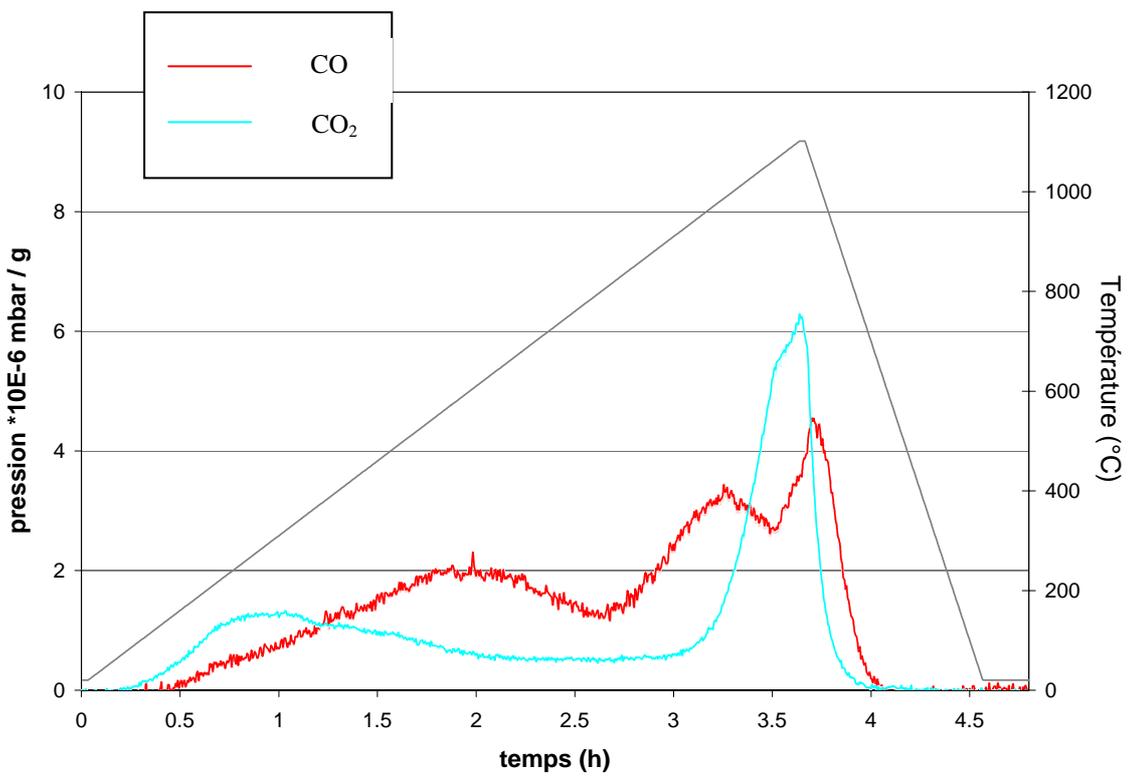
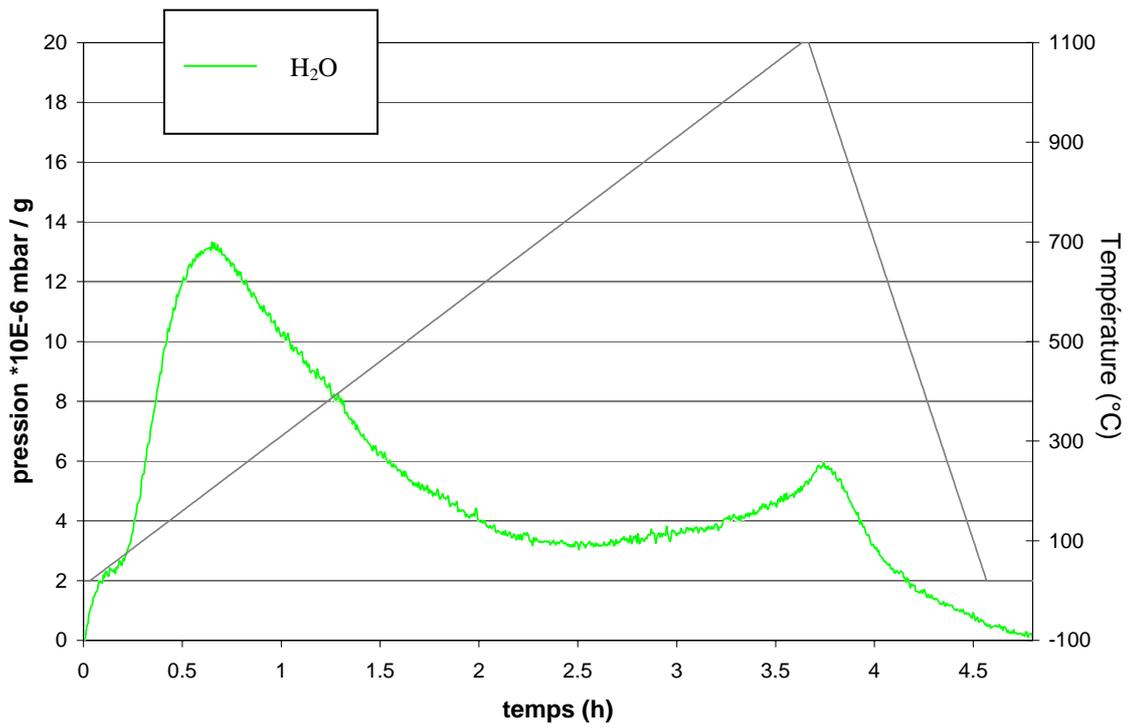


Figure III-47 : Désorption thermique de l'échantillon C/C broyé

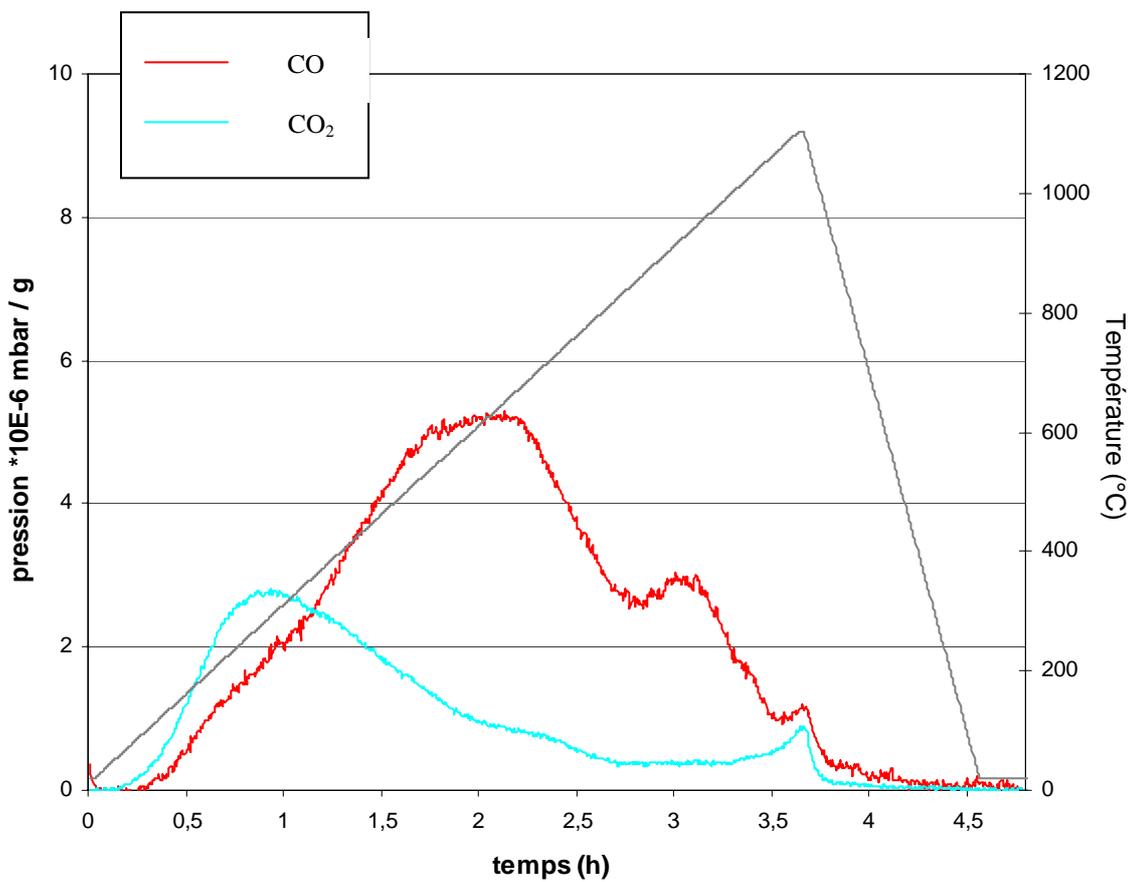
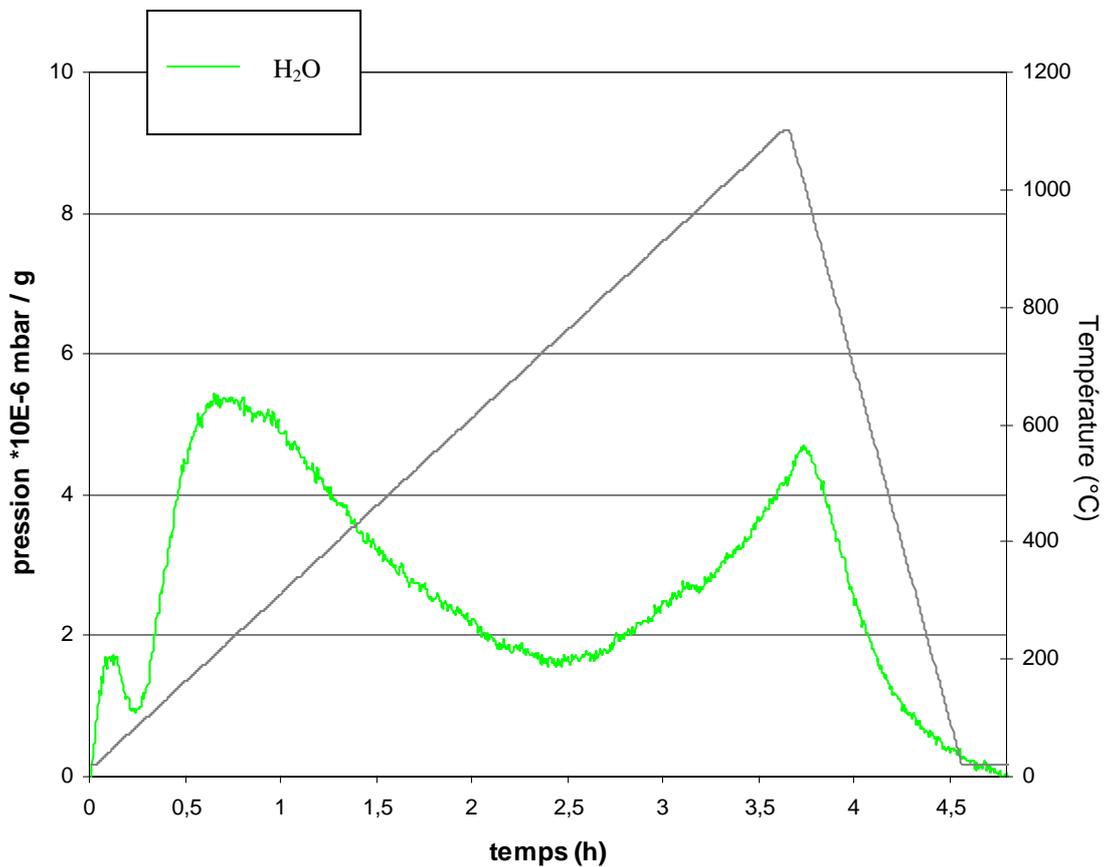


Figure III-48 : Désorption thermique de l'échantillon C/C-SiC-Si broyé

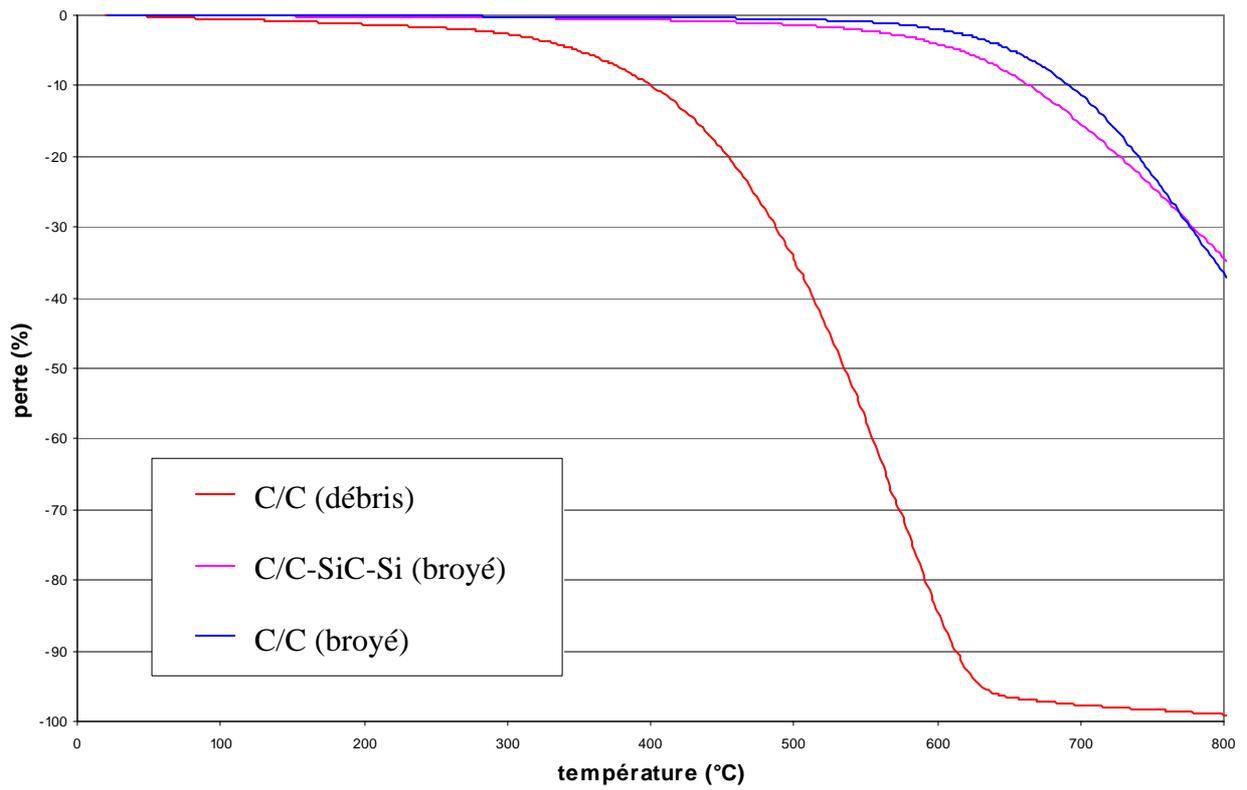


Figure III-49 : Pertes de masse enregistrées lors de la combustion de débris ou d'échantillons broyés

(épaulement et pic à 500°C-600°C). La première corrélation suggère une déshydratation des groupes acides carboxyliques (formation d'un anhydride), la seconde implique les groupes phénols (formation d'une lactone). Les dégagements d'eau et de CO₂ en fin de DTP proviendraient d'espèces oxygénées stables aux hautes températures ; celles-ci n'ont pas été identifiées. Enfin, le pic CO centré à 1000°C peut être associé à des groupes carbonyles et quinones.

Les mêmes remarques peuvent être faites à propos des spectres de désorption du matériau C/C-SiC-Si, à l'exception des observations suivantes :

- le pic H₂O centré à 200°C est 2,5 fois moins intense, pourtant le C/C-SiC-Si possède une surface spécifique supérieure à celle du C/C. Cela signifie que la présence de silicium (sous forme de carbure ou libre) au sein de la matrice du composite réduit le nombre de sites de physisorption des molécules d'eau (fonctions oxygénées polaires ou hydroxyles). Cela pourrait expliquer son départ en frottement haut à des températures plus faibles que dans le cas du C/C (en suivant cette logique, le pic d'eau devrait apparaître à une température bien inférieure à 200°C, or la température de transition indiquée par le thermocouple lors des essais de frottement correspond à la température de masse. Au niveau des aspérités du contact, elle est plus élevée et l'écart de température est peut-être plus important dans le cas du matériau contenant du SiC),
- le pic CO centré à 300°C est 2 fois plus intense et le pic CO₂ centré à 600°C est multiplié par 2,5 par rapport au cas du composite C/C. Cela concorde avec le rapport des surfaces spécifiques existant entre les deux matériaux. Cela n'exclut pas une chimie superficielle différente,
- le CO et le CO₂ ne désorbent quasiment plus en fin de DTP. Il n'existerait plus de complexes oxygénés stables aux températures élevées.

La désorption thermo-programmée tend à montrer que *la présence de silicium dans la matrice d'un composite est défavorable à l'adsorption d'eau*, par conséquent au maintien du régime de frottement bas.

4.2.3. Résultats de l'analyse par Combustion Thermique Programmée

Les réactivités des deux composites vis-à-vis de l'oxygène ont été étudiées à l'aide de la technique de Combustion Thermique Programmée. L'analyse a été effectuée sur les matériaux broyés ainsi que sur des débris d'usure de freins en C/C (régime de frottement haut).

Les courbes de perte de masse enregistrées dans les trois cas considérés sont reportées à la figure III-49.

La combustion des débris de C/C démarre vers 200°C ; elle ne se produit qu'à partir de 600°C dans le cas de la poudre issue du broyage mécanique. La vitesse de combustion d'un corps est

proportionnelle à sa surface spécifique et à la quantité de groupes oxygénés (sites actifs de combustion). Ainsi, cette nette différence de cinétique de combustion des débris par rapport celle du matériau broyé s'explique vraisemblablement par les surfaces spécifiques (de 180 m²/g dans le premier cas et de 25 m²/g dans le second). Cela rejoint l'hypothèse de Savage : il y aurait « plumage » des fonctions de surface mécaniquement stimulées, parallèlement à leur désorption par effet thermique [Savage, 1948].

Les cinétiques de combustion des matériaux C/C et C/C-SiC-Si sont relativement proches : la température à laquelle 10% de l'échantillon C/C a brûlé est de 690°C et de 670°C pour l'échantillon C/C-SiC-Si. Cela est à corrélérer aux surfaces spécifiques (25 m²/g pour le C/C et 65 m²/g pour le C/C-SiC-Si). A partir de 780°C, la tendance s'inverse : le pourcentage de perte de masse par combustion du C/C-SiC-Si devient inférieur à celui du C/C ; cela est attribué à la formation de silice en quantité telle qu'elle peut compenser la perte de masse par combustion du carbone.

La faible quantité d'espèces oxygénées présentes à la surface des échantillons broyés mécaniquement ne permet pas de mettre en évidence d'éventuelles distinctions concernant la réactivité vis à vis de l'oxygène entre les matériaux C/C et C/C-SiC-Si, ni d'établir des corrélations avec leurs comportements tribologiques (de récentes études sur les composites C/C évoquent la possibilité de la simultanéité de la consommation d'oxygène et du dégagement de dioxyde de carbone avec la transition de frottement bas /haut). Une étude similaire sur le matériau C/C-SiC-Si à l'état de débris serait plus appropriée et faciliterait l'analyse (plus de sites actifs susceptibles d'agir avec l'environnement).

5. CONCLUSION

Les essais réalisés sur le *tribomètre pion-disque* ont été très riches en enseignement, malgré la gamme de sollicitation limitée de ce type de dispositif.

Les coefficients de frottement et les taux d'usure mesurés pour les différents matériaux, à température ambiante et à chaud, sont indiqués au tableau III-12.

Les valeurs relatives au composite C/C constituent les références à l'étude en géométrie pion-disque. *Les C/C présentent deux régimes de frottement, bas et haut, et la transition de l'un vers l'autre, aux alentours de 150°C-200°C, résulte de la désorption des molécules d'eau physisorbées.*

Cette transition de frottement est également observée avec les composites à matrice céramique contenant du carbure de silicium, cependant à une température inférieure, environ 30-40°C. Cela est attribuable à l'action abrasive du SiC et/ou à son influence sur la physico-chimie : l'analyse par Désorption Thermique Programmée du matériau C/C-SiC-Si broyé indique *une capacité d'adsorption d'eau réduite* par rapport au C/C. En outre, ces CMC se

distinguent des C/C par des coefficients de frottement supérieurs, en raison de l'effet abrasif des particules de SiC. Le tableau III-12 montre que lors des essais à température ambiante, le coefficient de frottement est d'autant plus élevé que la proportion de SiC dans le matériau est importante. Lors des essais à chaud, le coefficient de frottement se situe aux alentours de 0,55-0,70, indépendamment du taux de SiC. Concernant les taux d'usure des CMC par rapport aux C/C, ils sont équivalents ou légèrement supérieurs à température ambiante, et fortement accrus à chaud, le SiC étant sensible à la rupture fragile. *Le procédé d'élaboration de la matrice mixte influence le mode de détachement des particules et l'ampleur de l'usure des composites.* Ainsi, la matrice séquencée est endommagée par un mécanisme *de flexion / rupture des couches de SiC* (l'usure est alors catastrophique – cf. tableau III-12), tandis que la matrice siliciurée (obtenue par réaction entre un précurseur carboné et du silicium fondu) est dégradée par *décohésion intergranulaire*. Enfin, l'analyse des débris récupérés après tests à chaud des différents composites a mis en évidence la *formation d'oxycarbures de silicium*.

La présence de *silicium libre* dans la matrice peut induire des *phénomènes vibratoires* et des *coefficients de frottement très instables*. Ces effets sont atténués par une hausse de l'humidité. Le silicium, dont la rigidité est environ deux fois plus faible que celle du carbure de silicium, est également sujet à la *rupture fragile*. En outre, il subit d'importantes *déformations plastiques* (cf. tests de nano-indentation / rayure, chapitre II). La composante adhésive du processus de friction peut donner lieu à des coefficients de frottement particulièrement élevés (cf. tableau III-12, matériau C/SiC-Si). Enfin, de la *silice* a été détectée dans les débris d'usure produits lors d'essais à chaud.

Matériau (%vol. SiC / %vol. Si)	Essais à température ambiante		Essais à chaud	
	Coefficient de frottement μ	Taux d'usure W	Coefficient de frottement μ	Taux d'usure W
C/C (- / -)	0,05 - 0,10	quelques $\mu\text{g.m}^{-1}$	0,30 - 0,40	quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-1}$
C/(PyC-SiC) ₇ (31% / -)	0,20 - 0,25	quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-1}$	0,60 - 0,65	de l'ordre du mg.m^{-1}
C/C-SiC-Si (10% / 20%)	0,10 - 0,15	quelques $\mu\text{g.m}^{-1}$	0,55 - 0,70	quelques centaines de $\mu\text{g.m}^{-1}$
C/SiC (57-63% / -)	0,35 - 0,45	quelques $\mu\text{g.m}^{-1}$	0,55 - 0,70	quelques centaines de $\mu\text{g.m}^{-1}$
C/SiC-Si (54% / 17-18%)	0,15 - 0,60	quelques $\mu\text{g.m}^{-1}$ à une dizaine de $\mu\text{g.m}^{-1}$	0,80 - 1,60	plusieurs dizaines à une centaine de $\mu\text{g.m}^{-1}$

Tableau III-12 : Récapitulatif des coefficients de frottement et des taux d'usure mesurés pour les différents matériaux

L'influence de la *porosité* sur le comportement tribologique n'a pas pu être étudiée à partir des composites considérés. Il est probable que l'usure soit d'autant plus faible que le matériau est dense. En outre, parmi les méthodes de densification possibles pour ce type de CMC, le

procédé de siliciuration est certainement celui qui permet d'obtenir la meilleure cohésion entre les différents constituants de la matrice. La ténacité renforcée devrait conduire à une usure raisonnable du matériau.

La *vapeur d'eau* possède une action lubrifiante aux faibles températures, pour l'ensemble des composites. Pour les matériaux C/C, C/(PyC-SiC)₇ et C/C-SiC-Si, elle favorise la formation et la stabilité d'un film protecteur à la surface des premiers corps. Pour les matériaux C/SiC et C/SiC-Si, elle engendre des réactions tribochimiques conduisant au polissage des surfaces et à la formation des débris de morphologies et propriétés rhéologiques particulières.

Chapitre IV

Etude des matériaux sur banc d'essai de freinage aéronautique

CHAPITRE IV : ETUDE DES MATERIAUX SUR BANC D'ESSAI DE FREINAGE AERONAUTIQUE

1. OBJECTIFS.....	113
2. COMPORTEMENT DES CMC EN FREINAGE	113
2.1. FREINAGE AERONAUTIQUE	113
2.2. FREINAGE AUTOMOBILE	115
2.3. BILAN.....	115
3. PROCEDURE EXPERIMENTALE	116
3.1. LES MATERIAUX	116
3.2. LE BANC D'ESSAI DE FREINAGE	116
3.3. PROTOCOLES D'ESSAIS	117
4. RESULTATS.....	117
4.1. PROTOCOLE « BALAYW3TER ».....	117
4.2. PROTOCOLE « WD3 »	121
5. CONCLUSION.....	128

1. OBJECTIFS

Depuis quelques années, les composites à matrice céramique de type C/C-SiC équipent plusieurs modèles de voitures. Leur utilisation est envisagée en freinage aéronautique, en remplacement des matériaux C/C. Cependant de nombreuses interrogations subsistent quant à leurs performances à hautes énergies. Les conséquences de la présence de silicium libre dans la matrice sont également mal connues.

Afin d'apporter des éléments de compréhension concernant ces différents points, nous avons testé les matériaux élaborés au cours de la thèse sur le Banc d'Essais Tribologiques à Simulation Inertielle (BETSI) chez Messier-Bugatti Division Carbone Industrie à Villeurbanne. Il s'agit d'un dispositif de simulation de freinage aéronautique en configuration disque-disque (rotor/stator).

Les quelques essais réalisés sur BETSI n'ont pas permis de statuer quant aux phénomènes rencontrés lors du frottement des CMC, aussi les résultats ont été confrontés à ceux obtenus avec d'autres moyens de caractérisation tribologique :

- le tribomètre anneau-anneau mis à disposition par l'ISMCM-CESTI (Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique – Centre d'Etudes Supérieures des Techniques Industrielles) à Saint Ouen,
- le tribomètre pion-disque de l'ICSI (Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces) à Mulhouse (cf. chapitre III).

Ce chapitre comporte quatre parties. La première partie expose les connaissances sur le comportement des CMC en freinage (aéronautique et automobile) et les problèmes rencontrés avec ce type de matériau. La deuxième partie décrit le banc BETSI et les protocoles utilisés pour les essais. Les résultats sont présentés et discutés dans la troisième partie, en s'appuyant sur l'ensemble des informations recueillies avec les différents matériaux et dispositifs d'essais considérés. Enfin, la quatrième partie souligne l'apport de la présente étude au sujet de la friction des CMC.

2. COMPORTEMENT DES CMC EN FREINAGE

2.1. Freinage aéronautique

Sur un avion, les freins sont sollicités de manière plus ou moins énergétique. Les industriels définissent quatre catégories d'utilisation :

- les taxiages à *froid* : il s'agit des manœuvres au sol *avant le décollage (disques froids)*. Durant cette phase, le pilote donne des coups de freins brefs et répétés. La vitesse des rotors est de quelques mètres par seconde,
- l'atterrissage : la vitesse initiale des rotors est de 15 mètres par seconde et l'opération de freinage dure approximativement 30 secondes,

- les taxiages à *chaud* : il s'agit du trajet au sol *après l'atterrissage (disques chauds)*. Les rotors sont animés d'une vitesse de quelques mètres par seconde,
- le freinage de détresse (ou freinage « RTO » : Rejected Take-Off) : cela correspond au cas où l'avion doit être arrêté d'urgence juste avant le décollage, alors qu'il est lancé à pleine charge (carburant) et à vitesse maximale (rotors à 30 mètres par seconde). Ce sont les conditions les plus sévères que peuvent rencontrer les freins.

En utilisation normale, la pression nominale appliquée sur les disques est de 0,3 MPa. En cas de freinage de détresse, elle est de 2 MPa.

Les composites C/C répondent aux exigences du freinage aéronautique, puisqu'ils conservent des propriétés thermomécaniques et tribologiques satisfaisantes pour l'ensemble des sollicitations évoquées.

Toutefois, les disques de freins en C/C sont sensibles à deux paramètres :

- *l'énergie* : parmi les différents types de freinages, l'usure est la plus importante lors des taxiages à froid (dans ces conditions, la température des disques atteint 150-200°C, ce qui correspond au régime transitoire entre le frottement bas et le frottement haut ; il se produit alors une forte usure),
- *l'hygrométrie* : les taux d'humidité relative élevés retardent la transition vers le frottement haut et conduisent à des coefficients de frottement plus faibles en régime stabilisé.

Pour pallier ces faiblesses, les industriels ont orienté leur R&D vers les matériaux composites à matrice céramique de type C/C-SiC : l'ajout de carbure de silicium dans la matrice favorise le passage en régime de frottement haut et son maintien.

La méthode d'élaboration de la matrice mixte par infiltration réactive de silicium fondu (également désignée par « siliciuration ») est à la fois plus rapide et moins coûteuse que le procédé classique par infiltration chimique en phase vapeur. Cependant, la présence de silicium n'ayant pas réagi au sein des composites C/C-SiC-Si ainsi obtenus peut être néfaste lors de freinages à haute énergie étant donnée sa température de fusion basse ($T_f = 1410^\circ\text{C}$).

De multiples variantes de CMC de type C/C-SiC et C/C-SiC-Si ont déjà fait l'objet de nombreux tests sur le banc de simulation de freinage aéronautique « BETSI » de Messier-Bugatti.

La figure IV-1 illustre le comportement typique de tels matériaux au cours d'une simulation de freinage à haute énergie (atterrissage normal ou de détresse). Le coefficient de frottement prend d'abord une valeur élevée (approximativement 0,5) ; après quelques secondes, il décroît rapidement et atteint une valeur minimale (de l'ordre de 0,1-0,2) avant une forte augmentation (à 0,7 environ) en fin de freinage.

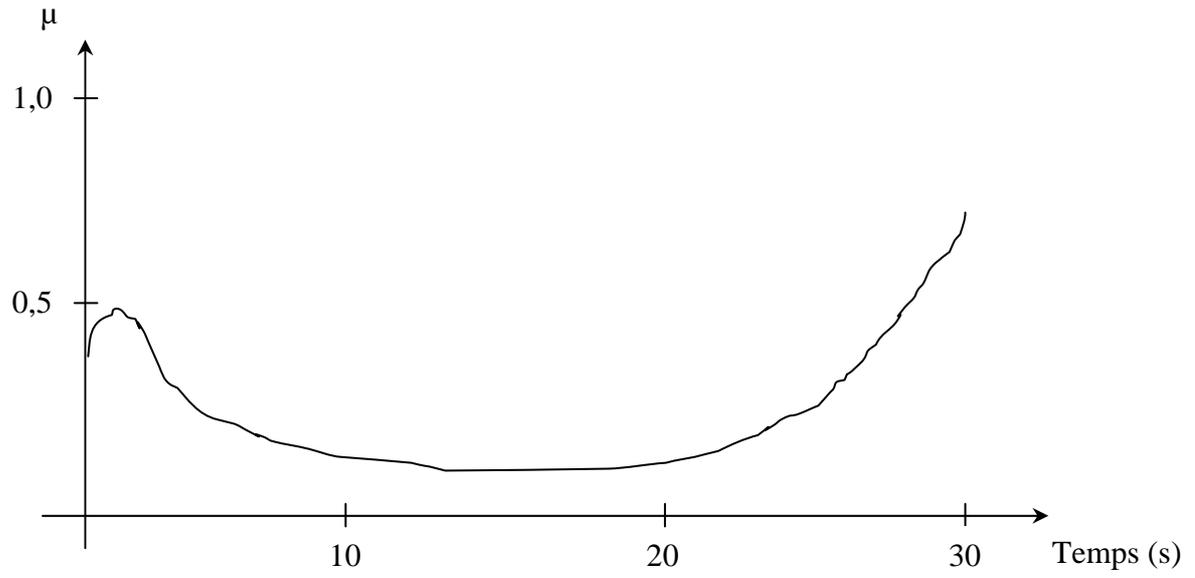


Figure IV-1 : Représentation schématique de l'évolution du coefficient de frottement dynamique d'un matériau composite à matrice céramique au cours d'une simulation de freinage à haute énergie

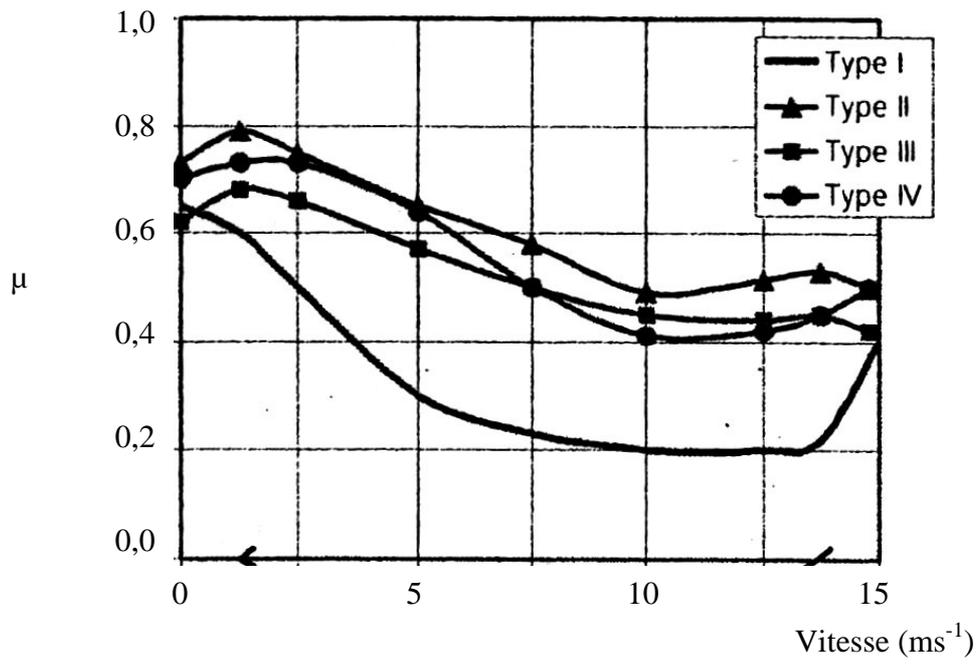


Figure IV-2 : Courbes de freinage de matériaux du DLR de Stuttgart

Une forte corrélation a été constatée entre la chute du coefficient de frottement dynamique et l'augmentation de température des disques liée au frottement. Ce phénomène est connu sous le nom de « fading » et semble se produire dès 300°C environ (température de masse mesurée à l'aide de thermocouples).

La remontée du coefficient de frottement aux faibles vitesses est une seconde caractéristique commune à l'ensemble des composites à matrice céramique testés sur le banc de freinage aéronautique. Celle-ci demeure inexplicée.

2.2. Freinage automobile

Un comportement identique a été rencontré avec l'un des matériaux standards élaborés par le DLR en Allemagne, dans le cadre du développement de composites à matrice céramique destinés au freinage terrestre [Krenkel & al 2002]. Il s'agit d'un matériau C/C-SiC(Si) réalisé à partir d'une texture imprégnée de résine puis de silicium liquide. Il contient 60% de fibres, 4,5% de coke de résine, 30% de carbure de silicium, 2% de silicium ; la porosité résiduelle est de 3,5% (tous les pourcentages sont exprimés par rapport au volume total du composite). Sa conductivité thermique transverse est faible : $K_{\perp} = 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (à 50°C). Désigné sous le nom commercial de « SILCA XB », il est référencé « type I » à la figure IV-2, qui présente la courbe de frottement dynamique (représentation en vitesse croissante). L'évolution du coefficient de frottement est proche de celle observée avec les matériaux élaborés et testés par Messier-Bugatti : le coefficient de frottement prend une valeur initiale de 0,4, il diminue ensuite à 0,2 puis remonte à 0,65 en fin de freinage. Notons que les conditions d'essais employées par le DLR (pression appliquée de 0,34 MPa, vitesse initiale de 15 ms⁻¹, énergie de 145 kJ) sont équivalentes à celles d'un freinage d'atterrissage. Les auteurs attribuent la chute spectaculaire du coefficient de frottement à un échauffement excessif des surfaces (« fading ») dû à la faible conductivité transverse, sans apporter plus d'explication quant aux mécanismes impliqués.

La figure IV-2 présente également l'allure des courbes de frottement pour trois variantes du composite, appelées type II (renfort constitué de fibres à haut module), type III (taux de fibres en z supérieur) et type IV (pourcentage de carbure de silicium dans la matrice plus élevé). Toutes les modifications conduisent à un coefficient nettement plus stable et surtout beaucoup plus élevé ($\mu_{\min} = 0,4$), notamment dans le cas du composite renforcé par des fibres à haut module. Ainsi le fading est éliminé par le maintien de températures convenables grâce à l'amélioration des propriétés thermiques du matériau.

2.3. Bilan

Les différentes études sur le comportement des composites à matrice céramique en freinage aéronautique et automobile sont en accord entre elles et montrent d'importantes variations du coefficient de frottement au cours du freinage.

Les essais conduits dans le cadre de nos travaux avaient deux objectifs :

- comprendre l'origine de ces instabilités, en identifiant les mécanismes associés et les paramètres influents,
- évaluer l'influence de silicium libre dans la matrice sur le comportement en friction des matériaux.

3. PROCEDURE EXPERIMENTALE

3.1. Les matériaux

Pour cette étude, nous avons sélectionné trois matériaux de composition simple :

- le matériau C/C (non graphité) commercialisé par Messier-Bugatti, utilisé comme référence,
- le matériau C/SiC (matrice constituée de carbure de silicium uniquement),
- le matériau C/SiC-Si (ajout de silicium libre pour combler la porosité).

Le tableau IV-1 précise leur composition ; les modes d'élaboration spécifiques ont été décrits au chapitre II.

Matériau	Mode d'élaboration de la matrice	% volumiques				Porosité résiduelle
		Fibres de carbone	Matrice			
			Pyrocarbone	Carbure de silicium	Silicium libre	
C/C	I-CVI	25	63	-	-	12
C/SiC	I-CVI	25	-	57-63	-	12-18
C/SiC-Si	I-CVI + LSI	25	-	44	27-28	3-4

Tableau IV-1 : Matériaux testés sur BETSI

3.2. Le banc d'essai de freinage

Le Banc d'Essais Tribologiques à Simulation Inertielle (BETSI) de Messier-Bugatti Division Carbone Industrie permet de reproduire une grande diversité de situations de freinage d'un avion, à échelle réduite. Il fonctionne avec deux disques (rotor/stator), de dimensions $\phi_{ext} = 64$ mm \times $\phi_{int} = 34$ mm \times e = 14 mm. La largeur de la piste de frottement est de 15 mm, soit une surface de 23,09 cm² (contre 650 cm² environ pour un disque de frein réel).

Les éprouvettes sont installées dans une enceinte climatisée. L'hygrométrie est réglée à 20% et la température à 35°C. Durant l'essai, il est possible de déterminer la température à différentes distances du contact (1, 3 et 5 mm) grâce à trois thermocouples fichés dans le stator. Un capteur de déplacement inductif permet de mesurer la perte d'épaisseur des éprouvettes durant les essais.

L'inertie de l'avion est simulée à partir des valeurs de couple, de vitesse et d'énergie absorbée en fonction du temps. Les tests sont pilotés à l'aide d'un logiciel développé sous Labview, qui gère la vitesse du rotor imposée par un moteur et la pression nominale appliquée par un vérin hydraulique.

3.3. Protocoles d'essais

Messier-Bugatti utilise plusieurs protocoles de simulation du fonctionnement de freins d'avions. Les protocoles appelés « BalayW3ter » et « WD3 » ont été choisis.

Le protocole « BalayW3ter » comporte plusieurs séquences (répétition de plusieurs freinages identiques) permettant une évaluation globale des performances du matériau. Les conditions employées pour chacune d'entre elles sont indiquées au tableau IV-2. Le cycle complet est une succession de neuf catégories de freinages d'énergie croissante, d'abord par incrément de la vitesse initiale du rotor (six premières séquences) puis par augmentation de la pression appliquée. Les deux dernières séries correspondent à des simulations de freinage d'atterrissage normal et de détresse.

Le protocole « WD3 » consiste à enchaîner 18 freinages d'atterrissage normal (89 kJ) puis un freinage de détresse (209 kJ), avec des conditions de pression et de vitesse analogues à celles utilisées pour les deux dernières séquences du protocole « BalayW3ter ».

Dans les deux protocoles, le contact est ouvert entre chaque freinage et on laisse refroidir les disques jusqu'à 50°C avant de procéder au freinage suivant. Ces conditions sont tout à fait représentatives d'une utilisation réelle.

4. RESULTATS

4.1. Protocole « BalayW3ter »

L'augmentation d'énergie imposée lors du protocole « BalayW3ter » s'accompagne de l'échauffement progressif des disques. Afin de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre le comportement tribologique des différents matériaux et le paramètre température, on utilise une représentation du coefficient de frottement moyen et du débit d'usure en fonction de la température maximale mesurée par le thermocouple situé à 1 mm de la surface du stator (l'ensemble des valeurs étant déterminé pour chaque type de freinage, sauf le dernier : 2 kJ, 6 kJ, ..., 89 kJ). Les résultats relatifs aux composites C/C, C/SiC et C/SiC-Si sont présentés aux figures IV-3 pour le coefficient de frottement moyen et IV-4 pour le débit d'usure (exprimé en micromètres par seconde et par face, ce qui correspond à la vitesse d'usure des disques).

Matériau C/C

Le matériau C/C (référence) possède un coefficient de frottement μ_{moy} haut et stable (compris entre 0,3 et 0,4) sur toute la plage de température maximale $T_{\text{max (1mm)}}$ atteinte (100°C-630°C) lors des différentes séquences du protocole. C'est à $T_{\text{max (1mm)}} = 100^\circ\text{C}$ que le débit d'usure est le plus élevé (tout en restant tolérable) : cette particularité, appelée « bosse d'usure », est typique des composites C/C. A partir de $T_{\text{max (1mm)}} = 200^\circ\text{C}$, le débit d'usure se stabilise à une valeur très faible : le troisième corps pulvérulent est compacté dans les porosités inhérentes à la texture du matériau ou apparues consécutivement au déchaussement de fibres transverses ou à la rupture de fibres longitudinales [François, 2003]. L'ensemble des caractéristiques tribologiques du composite C/C de référence (frottement haut et stable, usure faible pour toute la gamme de sollicitations énergétiques) sont parfaitement adaptées à l'application disque de frein d'avion.

Matériau C/SiC

Le matériau C/SiC présente un coefficient de frottement μ_{moy} à la fois stable et très élevé (approximativement 0,68) pour les six premières séquences du protocole, qui se distinguent par la vitesse initiale imposée au rotor. En termes de températures, ce régime couvre la plage $T_{\text{max (1mm)}} = 62^\circ\text{C}$ -316°C (cf. tableau IV-3). Aux séquences suivantes, μ_{moy} s'effondre : il n'est plus que de 0,29 à 567°C (simulation de freinage d'atterrissage normal). On note que la valeur de μ_{moy} extrapolée à 400°C est du même ordre que celle obtenue sur le tribomètre pion-disque à cette température (cf. chapitre III). Mesuré en parallèle, le débit d'usure est très faible (et même inférieur à celui du C/C) durant les enchaînements de freinages aux basses énergies, puis il augmente avec la température de masse du matériau, jusqu'à atteindre un maximum à 285°C. Au delà, il décroît progressivement et tend à se stabiliser à une valeur nettement supérieure à celle du C/C à température $T_{\text{max (1mm)}}$ équivalente.

Afin d'expliquer ce comportement, deux phases distinctes peuvent être définies : la première correspond à l'intervalle $T_{\text{max (1mm)}} = 60^\circ\text{C}$ -300°C (variations du paramètre vitesse initiale), la seconde à l'intervalle 300-570°C (variations du paramètre pression nominale).

La constance du coefficient de frottement lors de la première phase suggère que la différence de vitesse entre les disques est accommodée par un même mécanisme dans le domaine de température considéré. Etant donnée la sévérité du frottement, il s'agit vraisemblablement de la *rupture fragile des premiers corps* (noté $S_{1,5}M_2$), fréquemment rencontrée dans le cas des céramiques en frottement non lubrifié. Ce mécanisme est sensible à la température, ce qui explique l'amplification de la vitesse d'usure des éprouvettes dans l'intervalle 60°C-300°C. Il est difficile de savoir si le paramètre vitesse initiale joue un rôle, indépendamment des variations de température qui l'accompagnent.

Pression nominale [b]	Vitesse initiale [m/s]	Inertie [m ² /kg]	Energie [kJ]	Commentaires
6	1,6	0,73	2	-
6	3,2	0,73	6	-
6	6,3	0,73	24	-
6	7,9	0,73	38	-
6	8,2	0,73	41	-
6	8,7	0,73	46	-
10,5	8,2	1,28	72	-
16,8	8,2	1,59	89	Freinage d'atterrissage normal
30	8,7	3,31	209	Freinage d'atterrissage de détresse

Tableau IV-2 : Protocole BalayW3ter

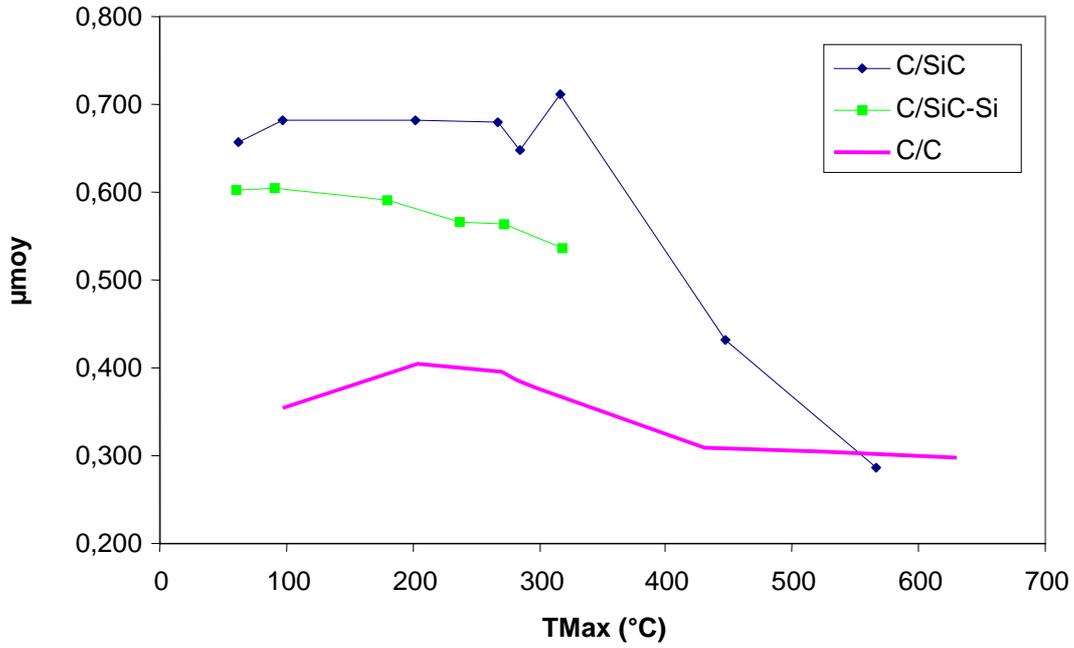


Figure IV-3 : Coefficient de frottement moyen en fonction de la température maximale (mesurée à 1 mm du contact, grâce à un thermocouple implanté dans le stator)

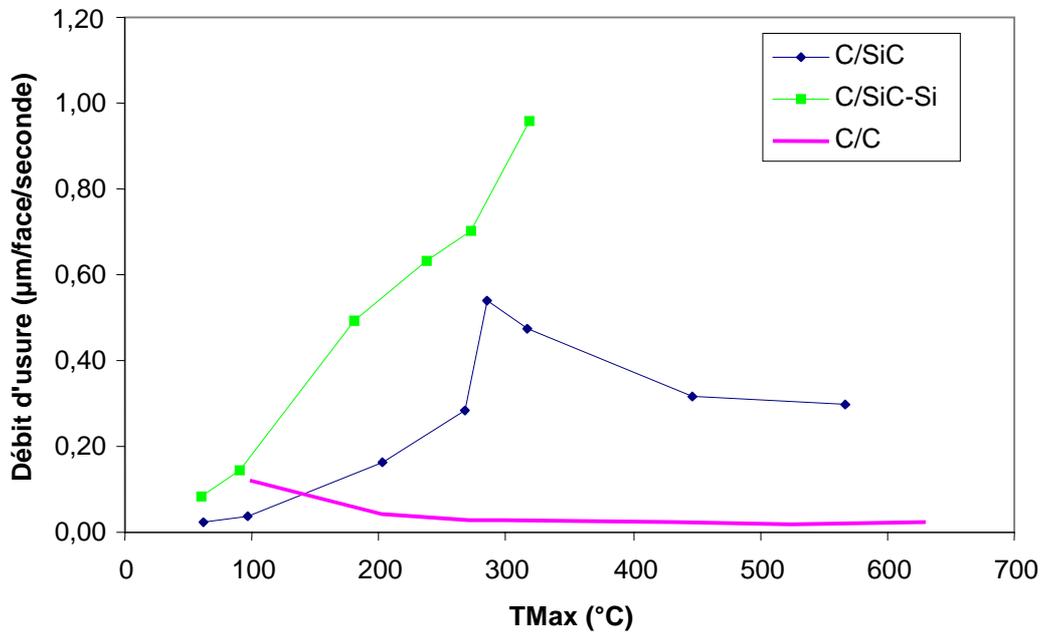


Figure IV-4 : Débit d'usure en fonction de la température maximale (mesurée à 1 mm du contact, grâce à un thermocouple implanté dans le stator)

La chute du coefficient de frottement lors de la seconde phase coïncide avec l'augmentation de la pression nominale appliquée sur les disques. Selon la logique suivie, l'élévation de température consécutive devrait s'accompagner d'une hausse du débit d'usure, or celui-ci tend précisément à décroître voire à se stabiliser (sa valeur restant élevée) dans l'intervalle 300°C-570°C. Cela suggère un bouleversement concernant les mécanismes interfaciaux. L'ampleur de la vitesse d'usure des éprouvettes indique que *le mécanisme $S_{1,5}M_2$ demeure activé*, cependant la décroissance du coefficient de frottement moyen suggère l'intervention d'un autre mécanisme. L'étude du matériau C/SiC sur le tribomètre pion-disque (essais à 400°C) a montré que le troisième corps est une poudre hétérogène constituée de fragments de fibres et de matrice plus ou moins broyés. On peut donc envisager l'accommodation de la différence de vitesse entre les disques par *cisaillement du troisième corps* (S_3M_3). Ce mécanisme de faible résistance au glissement devient prépondérant lorsque la pression nominale appliquée augmente. Il est possible que la compression des disques soit à l'origine de la compaction des particules en un film lubrifiant solide, réduisant ainsi le frottement.

A l'issu du protocole complet (neuf types de freinages), nous avons procédé à l'examen visuel des éprouvettes. Le rotor et le stator présentent un état de surface similaire, caractérisé par une moitié interne brillante et une moitié externe mate (figure IV-5). Les bords manifestent des signes de oxydation : on constate une perte de matière et une teinte blanchâtre sur une largeur de 1 mm (bord intérieur) à 2-3 mm (bord extérieur). L'aspect des différentes zones peut être interprété en imaginant le comportement des débris interposés entre les disques. La bande polie résulterait de l'action abrasive du troisième corps, comportant des particules dures de carbure de silicium. Des sillons sont visibles dans cette zone, témoignant d'un tel mécanisme. La capacité de portance de ces débris expliquerait à la fois l'existence de la bande sombre et l'ampleur du phénomène de corrosion. En effet, en séparant les surfaces, les débris présents dans la partie interne de la piste de frottement permettraient, d'une part, l'expulsion de particules de troisième corps hors du contact sous l'effet de la force centrifuge, d'où l'absence de polissage pour la partie externe, et d'autre part, une oxydation notable malgré la structure fermée du frein.

Matériau C/SiC-Si

Avec le matériau C/SiC-Si, le protocole a été interrompu après la sixième séquence en raison d'une usure prématurée des éprouvettes. Le coefficient de frottement μ_{moy} présente des valeurs très élevées, avec une légère décroissance (de 0,6 à 0,54) sur la gamme de température atteinte par $T_{\text{max}} (1\text{mm})$ (61-318°C). Le débit d'usure augmente de manière linéaire avec la température de masse du stator, jusqu'à atteindre le seuil de tolérance (1,00 $\mu\text{m}/\text{face}/\text{seconde}$) pour la réalisation d'essais sur le banc BETSI.

Par rapport au composite C/SiC, à sollicitation équivalente, le C/SiC-Si conduit à un coefficient de frottement μ_{moy} moindre mais à un débit d'usure nettement supérieur.

Afin de comprendre ces observations, il est utile de se remémorer la composition du matériau C/SiC-Si (les pourcentages sont exprimés en volume) : 25% de fibres de carbone, 44% de matrice en carbure de silicium, 27-28% de matrice en silicium, et 3-4% de porosité. Il se distingue du composite C/SiC par la présence de silicium, en proportion importante dans la matrice, et par une porosité très inférieure (celle du C/SiC est de l'ordre de 15%). Ainsi, les différences de comportement entre le C/SiC-Si et le C/SiC, testés suivant le même protocole, sont attribuables au silicium libre et/ou à la porosité. L'intervention simultanée probable de ces deux paramètres complique les interprétations.

Nous avons vu au chapitre II que le matériau C/SiC-Si possède de meilleures propriétés thermiques que le composite C/SiC, grâce à la réduction de porosité par l'infiltration de silicium. Celles-ci sont rappelées au tableau IV-4, à la fin de ce paragraphe. Les écarts constatés entre les températures maximales mesurées à 1 mm de la surface des stators en C/SiC-Si et en C/SiC (tableau IV-3) pour une même séquence du protocole sont insignifiants. Les intervalles de température $T_{\max (1\text{mm})}$ correspondant aux six premiers enchaînements de freinages sont sensiblement identiques (61°C-318°C pour le C/SiC-Si et 62°C-316°C pour le C/SiC). Il est délicat de s'appuyer sur les propriétés thermiques pour expliquer les divergences tribologiques des deux composites.

Etant données les valeurs prises par μ_{moy} , la *rupture fragile des premiers corps* ($S_{1,5M_2}$) est certainement le mécanisme d'accommodation de vitesse entre les disques en C/SiC-Si, pour l'ensemble du protocole. Comme nous l'avons souligné au chapitre II, le silicium est également sujet à ce mode d'endommagement.

Le débit d'usure des éprouvettes en C/SiC-Si est particulièrement important. Cette spécificité est attribuée au mode d'élaboration de la matrice (infiltration de SiC par voie gazeuse puis imprégnation par du silicium liquide, sans réaction entre l'un et l'autre), qui conduit à une cohésion médiocre entre les différents constituants.

En fin d'essai, les surfaces frottées ont fait l'objet d'un examen visuel. Le relief est très irrégulier du fait de la présence de nombreuses stries et ondulations. On distingue l'alternance chaotique de bandes polies et de bandes mates (figure IV-6). Le profil des éprouvettes antagonistes est complémentaire : les bandes polies du rotor correspondent aux bandes mates du stator et réciproquement. Les parties mates sont couvertes de troisième corps pulvérulent de couleur marron. Cette particularité a déjà été observée lors des essais sur le tribomètre pion-disque (chapitre III) ; elle est attribuée à l'oxydation du silicium. Cet état amoindrit certainement le pouvoir abrasif des débris, ce qui pourrait expliquer le coefficient de frottement μ_{moy} inférieur à celui obtenu avec le matériau C/SiC.



Figure IV-5 : Eprouvette en C/SiC en fin de protocole « BalayW3ter »



Figure IV-6 : Eprouvette en C/SiC-Si en fin de protocole « BalayW3ter »

n° séquence	1	2	3	4	5	6	7	8
C/SiC	62	97	203	268	285	316	447	567
C/SiC-Si	61	91	180	237	272	318	-	-

Tableau IV-3 : Températures maximales mesurées à 1 mm de la surface des stators en C/SiC et C/SiC-Si lors du protocole « BalayW3ter »

Matériau	Diffusivité thermique (z) ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	Conductivité thermique (z) ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
C/SiC	21,37	33,00
C/SiC-Si	30,24	51,89

Tableau IV-4 : Propriétés thermiques des matériaux C/SiC et C/SiC-Si à température ambiante

4.2. Protocole « WD3 »

Le protocole « WD3 » comporte deux phases :

- *phase I* : répétition de 18 freinages d'atterrissage normal (avec refroidissement des éprouvettes à 50°C avant le freinage suivant),
- *phase II* : simulation d'un freinage de détresse.

Les matériaux testés sont les suivants : deux couples en C/SiC (le second ayant déjà servi pour le protocole « BalayW3ter »), un couple en C/SiC-Si et un couple en C/C (référence).

Résultats obtenus lors de la phase I (enchaînement de 18 freinages d'atterrissage normal)

La figure IV-7 présente le coefficient de frottement moyen obtenu pour chaque freinage d'atterrissage normal. La figure IV-8 indique la hauteur usée pour chaque matériau. Les températures maximales atteintes à 1 mm de la surface au cours du cycle complet sont respectivement de 543°C / 569°C, 517°C et 559°C pour les composites C/SiC (premier couple / second couple), C/SiC-Si et C/C.

Matériau C/C

Le matériau C/C de référence présente un coefficient de frottement μ_{moy} satisfaisant et parfaitement stable (0,30) lors des freinages successifs, ainsi qu'une perte de cote faible (0,9 $\mu\text{m}/\text{face}/\text{freinage}$). Ce comportement est idéal pour un disque de frein.

Matériau C/SiC

Les deux couples d'éprouvettes en C/SiC conduisent à un coefficient de frottement μ_{moy} inférieur (0,26 / 0,28) et moins régulier que le composite C/C. Quant à l'usure, celle du C/SiC est supérieure (5,2 / 6,2 $\mu\text{m}/\text{face}/\text{freinage}$). Ce matériau présente donc peu d'intérêt pour l'application freinage. On note que le second couple présente des résultats reproductibles pour ce type de sollicitation ($\mu_{\text{moy}} = 0,29$ avec $T_{\text{max}} = 567^\circ\text{C}$ lors du protocole « BalayW3ter »). Les mécanismes tribologiques impliqués ont déjà été identifiés (rupture des premiers corps $S_{1,5}M_2$ et cisaillement du troisième corps S_3M_3) et expliqués au paragraphe consacré au protocole « BalayW3ter ».

Matériau C/SiC-Si

Parmi les composites testés, le C/SiC-Si présente les valeurs de coefficient de frottement μ_{moy} les plus élevées (0,47 en moyenne pour l'ensemble des freinages). Les essais sur le tribomètre pion-disque (à 400°C) ont mis en évidence l'existence de puissantes forces adhésives en présence de silicium dans la matrice. Un parallèle peut être effectué avec les métaux, pour lesquels *l'adhérence* devient considérable à partir de 0,3-0,4 fois la température de fusion [Semenov & Pozdnyakov, 1970] et conduit à des coefficients de frottement particulièrement hauts. Ce seuil devrait donc se situer entre 232°C et 400°C dans le cas du silicium, or un thermocouple débouchant à 1 mm de la surface du stator en C/SiC-Si a révélé une température maximale $T_{\text{max}(1\text{mm})}$ de 517°C .

Les valeurs de μ_{moy} sont très dispersées d'un freinage à l'autre (de 0,36 à 0,56), néanmoins avec une certaine continuité quant au tracé de $\mu_{\text{moy}} = f(n^\circ \text{ freinage})$. Ces derniers étant réalisés dans des conditions identiques (pression appliquée, vitesse et température initiales, hygrométrie), cela signifie que l'état de surface des éprouvettes (rugosité, chimie superficielle...) influence le coefficient de frottement du freinage suivant.

Le C/SiC-Si est de loin le matériau qui s'use le plus, ce qui corrobore les résultats et les interprétations exposés pour le protocole « BalayW3ter » (rupture fragile et manque de cohésion entre les différents constituants de la matrice).

Résultats obtenus lors de la Phase II (simulation d'un freinage de détresse)

La figure IV-9 présente les courbes de frottement dynamique $\mu = f(t)$. Les températures maximales atteintes à 1 mm de la surface au cours de l'essai sont respectivement de 895°C , 953°C et 912°C pour les matériaux C/SiC, C/SiC-Si et C/C.

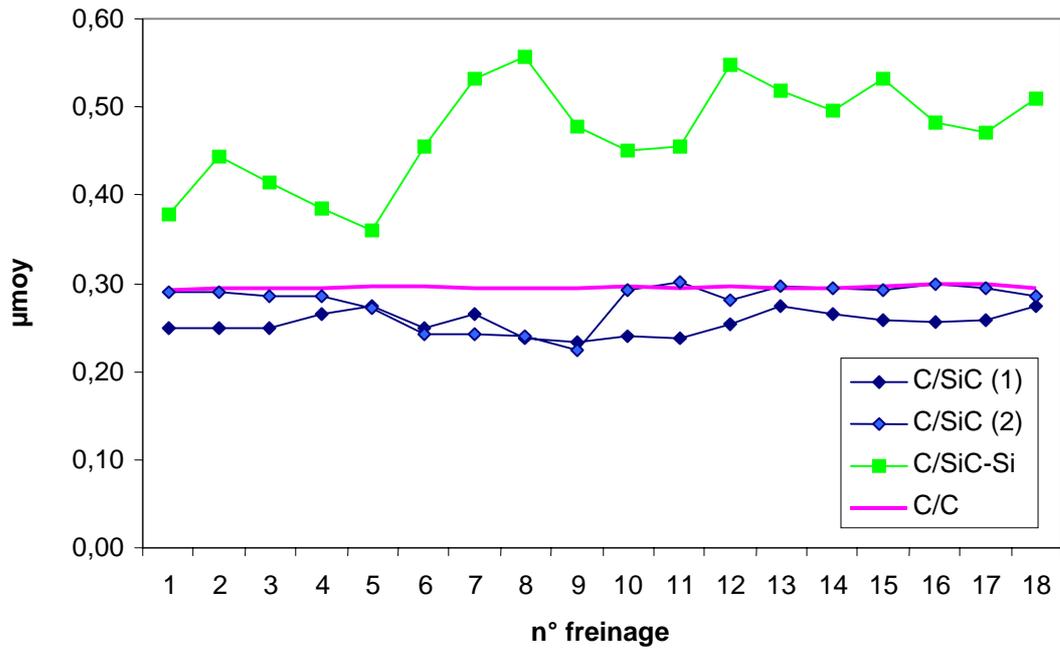


Figure IV-7 : Coefficient de frottement moyen par freinage lors de la première phase du protocole « WD3 »

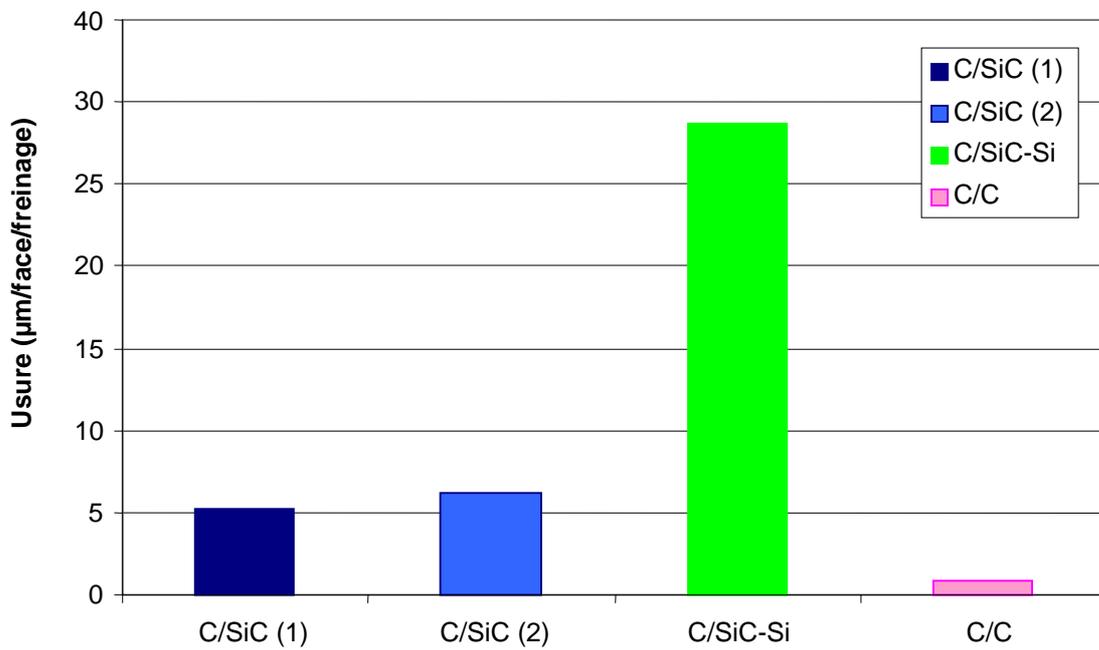


Figure IV-8 : Usure des matériaux lors de la première phase du protocole « WD3 »

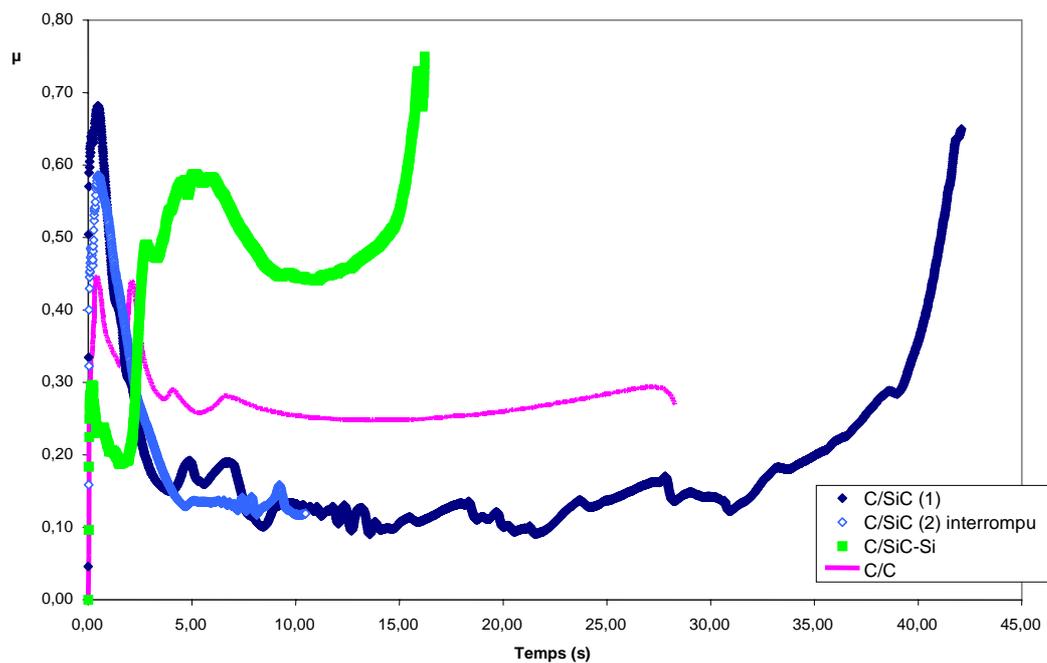


Figure IV-9 : Evolution du coefficient de frottement au cours du freinage d'atterrissage de détresse (fin du protocole « WD3 »)

Matériau C/C

Le matériau C/C de référence présente un coefficient de frottement plutôt haut et stable (excepté au tout début). Le rotor est arrêté en 28 secondes. Ce comportement est représentatif de celui d'un frein d'avion réel.

Matériau C/SiC

Le C/SiC donne lieu à un coefficient de frottement très instable : élevé durant les premières secondes ($\mu_{\max} = 0,68$), il s'effondre et sa valeur moyenne est de 0,15 pendant la majorité du freinage ($\mu_{\min} = 0,10$) ; c'est seulement aux faibles vitesses qu'il reprend des valeurs hautes ($\mu_{\max} = 0,65$). Le temps d'arrêt du rotor est de 42 secondes, ce qui se situe bien au delà des spécifications des avionneurs.

Ces variations (chute du coefficient de frottement dynamique ou « fading » en début d'essai et remontée à la fin) sont typiques des composites à matrice céramique. Elles ont fréquemment été observées lors des études réalisées par Messier-Bugatti.

Afin de déterminer l'origine du fading, un essai supplémentaire a été réalisé sur le second couple d'éprouvettes en C/SiC (celui ayant déjà servi pour le protocole « BalayW3ter »), en prenant soin de séparer les disques au moment où ce phénomène se produit. Cela est illustré à la figure IV-9 (courbe de frottement dynamique référencée « C/SiC interrompu »). On voit qu'à l'instant où le freinage est suspendu, le coefficient de frottement est de 0,12.

Nous avons d'abord procédé à un examen visuel des éprouvettes. Le rotor et le stator présentent un état de surface similaire, avec certaines analogies par rapport à celui observé en fin de protocole « BalayW3ter » (achevé par un freinage de détresse). On constate l'existence de zones brillantes et de zones mates, ces dernières étant localisées essentiellement sur la partie externe du disque (figure IV-10). Les macroporosités de la texture et les bords de l'éprouvette montrent des traces de oxydation : à ces endroits, on discerne une coloration blanchâtre (sur une largeur de 1 mm pour le bord intérieur et 2 à 4 mm pour le bord extérieur).

La surface de l'un des disques (rotor) a été observée en microscopie électronique à balayage¹ (couplée à un dispositif de spectrométrie de rayons X, permettant une analyse qualitative et semi-quantitative des éléments chimiques). La figure IV-11 présente une portion de l'éprouvette. De la gauche vers la droite, on distingue successivement le bord interne oxydé, une zone polie, une zone mate, le bord externe oxydé.

¹ Observations effectuées à Snecma Propulsion Solide

L'étude fine de chacune de ces zones a mis en évidence les spécificités suivantes :

- *en bordure* (figures IV-12 et IV-13) : l'aspect des fibres et de la matrice (convertie en silice, d'après l'analyse élémentaire) témoigne d'une oxydation importante du matériau. En effet, aucune protection anti-oxydation n'a été appliquée sur le disque, et l'échauffement est particulièrement important lors de l'essai RTO (la température maximale mesurée à 1 mm de la surface du stator est de 895°C),
- *en zone mate* (figure IV-14) : l'absence de pouvoir réflecteur est dû à un état de surface chaotique et à la présence de débris de taille hétérogène (également observé en géométrie pion-disque),
- *en zone polie* (figure IV-15) : on découvre un *film de particules compactées*. L'analyse de cette couche, par spectrométrie de rayons X, indique la prédominance des éléments Si et C ; il s'agirait donc de particules de carbure de silicium (de la matrice), et de carbone (des fibres) éventuellement. L'oxygène est présent mais minoritaire, ce qui est surprenant car étant données les températures locales susceptibles d'être atteintes en RTO, on peut s'attendre à une importante oxydation du carbure de silicium. Il est possible que la quantité d'oxygène présente dans le contact soit insuffisante, ou que la technique d'analyse employée ne soit pas adéquate. Par endroits, le film est rompu sous forme de plaques larges et épaisses, qui en se détachant les unes des autres laissent apparaître un lit de poudre sous-jacent (images a et b). L'aspect du bord des plaques prouve que le film résulte de l'agglomération de *particules nanométriques* (image c). Ces dernières seraient obtenues par *broyage* de débris plus gros. Les grains localisés dans les fissures du matériau possèdent une forme polygonale et une taille plus proche du micromètre (image d, prise au même grandissement que l'image c), ce qui suggère que ceux-ci ont passé peu de temps dans le contact après avoir été détachés des premiers corps. Ils pourraient être des vestiges des freinages précédents. L'analyse élémentaire de ces débris n'a pas pu être effectuée du fait de leur localisation.

L'apparition du phénomène de *fading* pourrait être liée à la formation du *film de particules* entrevu dans les zones polies (qui représentent une proportion importante de la surface des éprouvettes). Très souvent, cette morphologie de troisième corps est associée à l'existence d'un frottement bas.

Cela nous amène à réfléchir sur la *nature des interactions existant entre les particules* constituant cette couche. Les débris de frein possèdent une surface spécifique élevée (de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme), donc une forte réactivité vis-à-vis des molécules environnantes (eau, oxygène). L'étude par Désorption Thermique Programmée d'un composite C/C-SiC-Si broyé a montré une adsorption d'eau moindre lorsque le carbure de silicium et le silicium sont substitués à la matrice en carbone (chapitre III). En d'autres termes, *les molécules d'eau s'adsorbent préférentiellement sur les atomes de carbone* (cf. synthèse bibliographique, chapitre I). L'aspect des fibres et de la matrice en bordure des éprouvettes en C/SiC montre que *les molécules d'oxygène réagissent à la fois avec le carbone*



Figure IV-10 : Epreuve en C/SiC après essai de freinage de détresse interrompu (protocole WD3)

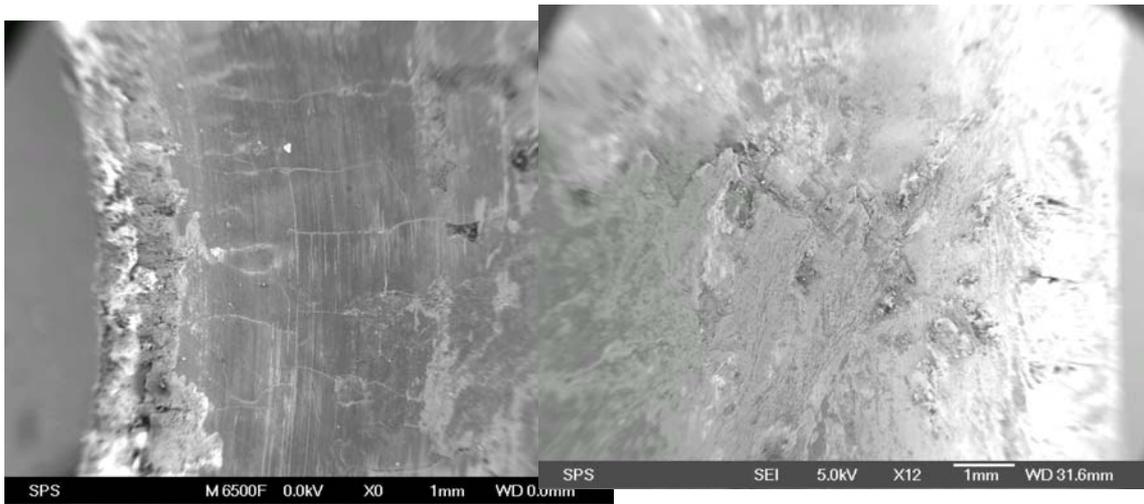


Figure IV-11 : Surface de l'épreuve en C/SiC après essai de freinage de détresse interrompu (protocole WD3)

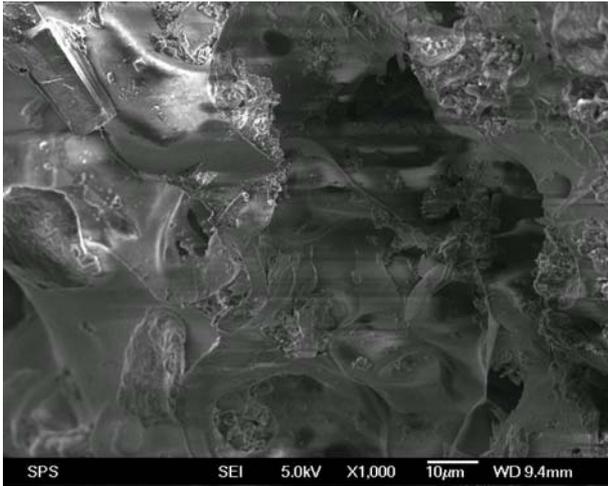


Figure IV-12 :
Bord interne de l'éprouvette en C/SiC
(freinage de détresse interrompu)

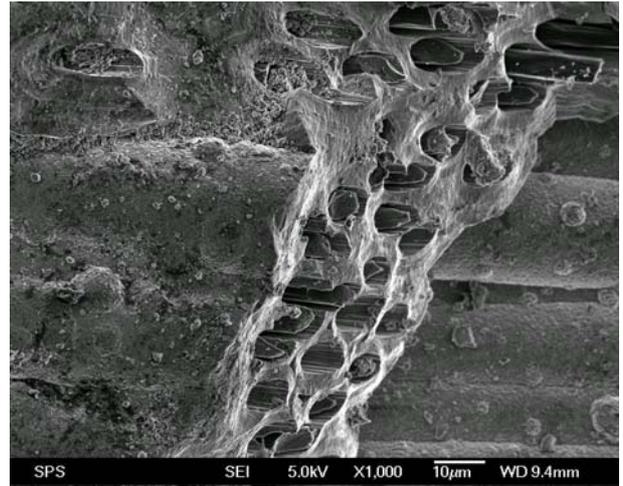
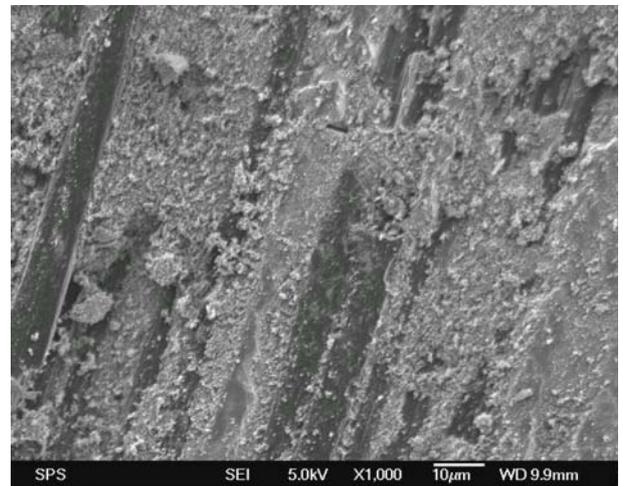
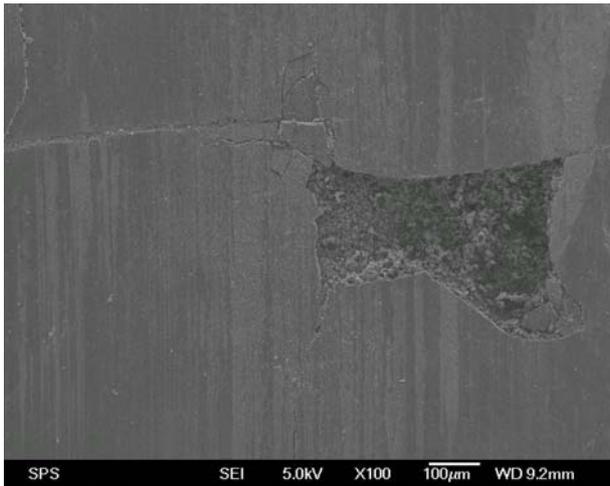


Figure IV-13 :
Bord externe de l'éprouvette en C/SiC
(freinage de détresse interrompu)



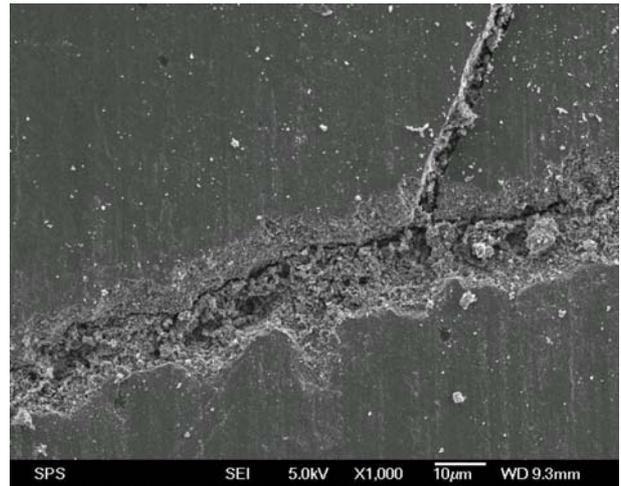
Figure IV-14 : Zone mate de l'éprouvette en C/SiC (freinage de détresse interrompu)





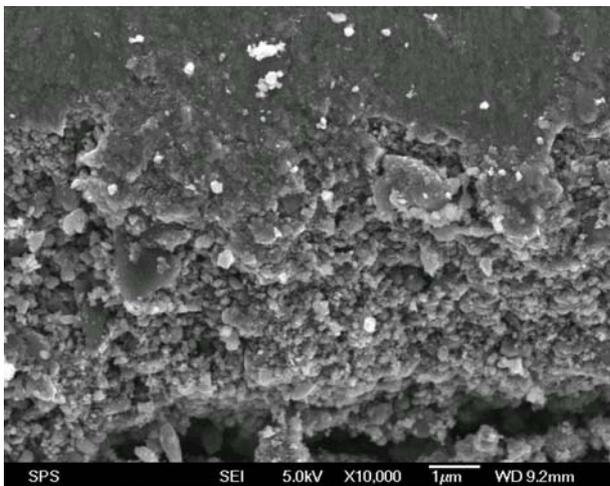
(a)

Film de débris compactés



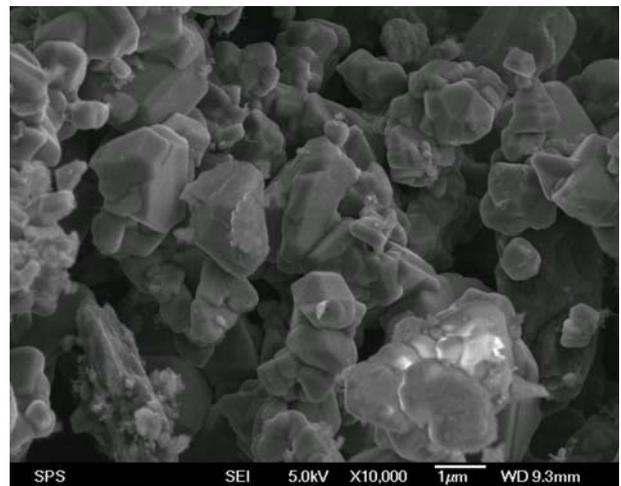
(b)

Détachement de plaques



(c)

Bord de plaque



(d)

Débris présents dans les porosités

Figure IV-15 : Zone polie de l'éprouvette en C/SiC (freinage de détresse interrompu)

(fibres exposées) et le *carbure de silicium* (formation de silice). La configuration fermée du montage disque-disque n'est pas favorable à l'alimentation du contact en espèces adsorbables durant l'essai, cependant le couple a déjà subi une série de freinages (création de débris et de surfaces fraîches) et de refroidissements (réadsorption). Les débris produits et oxydés lors des séquences antérieures, adhérents aux surfaces ou piégés dans les cavités, pourraient constituer des *réservoirs de phase vitreuse participant à la structuration des particules en une couche compacte* responsable du frottement faible.

La disparition du fading en fin de freinage (aux faibles vitesses), typique des CMC, suscite d'autres interrogations. Des essais effectués sur BETSI (pression de 3 MPa ; *vitesse initiale de plusieurs mètres par seconde*) avec le composite C/C-SiC-Si, déjà évoqué dans ce mémoire (chapitre II et III), conduisent à une courbe dynamique $\mu = f(t)$ semblable à celle du C/SiC (figure IV-9). Le même matériau C/C-SiC-Si testé en frottement continu (pression de 3 MPa ; *vitesse constante de 1,5 m/s*) sur le tribomètre anneau-anneau de l'ISMCM-CESTI (décrit en annexe A4) conserve des valeurs de coefficient de frottement hautes ($0,52 < \mu < 0,8$) tout au long de l'essai. A l'ouverture du contact, les surfaces frottées sont incandescentes. L'examen au microscope électronique à balayage montre que celles-ci sont abrasées et couvertes de débris peu cohésifs (aucun film de particules agglomérées n'a été remarqué). Il est difficile de comparer ces résultats du fait des nombreuses différences de fonctionnement des deux dispositifs, cependant il semble que *le fading ne se produit pas aux basses vitesses*. Le paramètre vitesse influe peut être sur la taille des débris générés, et par conséquent sur leur capacité ou non à former un empilement compact. Il s'agit d'une piste à approfondir afin de mieux saisir les conditions de formation et de stabilité du film lubrifiant présumé être la cause du fading.

Matériau C/SiC-Si

L'influence de la présence de silicium libre dans la matrice sur le comportement en freinage de détresse a été abordée à partir du test effectué sur le composite C/SiC-Si (figure IV-9). Celui-ci présente un coefficient de frottement globalement élevé et très irrégulier (valeurs fluctuant entre 0,20 et 0,75). L'arrêt du rotor est réalisé en 17 secondes seulement.

Mise à part la remontée du coefficient de frottement en fin d'essai, la courbe dynamique $\mu = f(t)$ est tout à fait *atypique* des composites à matrice céramique. Il s'agit de déterminer les mécanismes interfaciaux correspondant à ces variations.

Observées à l'œil, les surfaces frottées des éprouvettes antagonistes possèdent une apparence semblable. Structurées en bandes, elles comportent toutes les deux des zones externes plutôt mates et striées, et une zone centrale brillante, avec un aspect fondu et recristallisé (figure IV-16). Le profil en ligne entre le rayon interne et le rayon externe est très irrégulier, et les variations, estimées visuellement, sont de l'ordre du millimètre. Les reliefs respectifs du rotor et du stator sont complémentaires.

L'aspect de la partie centrale des disques est attribué à la fusion du silicium lors de l'essai. En effet, la température maximale mesurée par un thermocouple à 1 mm sous la surface est de 953°C. Localement, au niveau des aspérités de contact, il est certain que *la température dépasse le point de fusion du silicium* ($T_f = 1410^\circ\text{C}$).

La piste de frottement de l'une des éprouvettes a été examinée au microscope électronique à balayage. L'image de la figure IV-17 en présente une portion. Nous avons sélectionné six zones d'intérêt, notées A, B, C, D, E et F, en allant du diamètre le plus petit vers le plus grand.

Ces domaines possèdent des morphologies très variées et parfois insolites :

- zone A (figure IV-18) : l'image a ($\times 100$) révèle des traînées de substance fondue, étalée dans le sens du glissement et des fissures interconnectées, probablement apparues au refroidissement. Sur l'image b ($\times 500$) on remarque des fragments de fibres, ainsi que des éclats, des agglomérats et des plaques (ancrés aux premiers corps) de matière fondue. L'image c est une vue agrandie ($\times 2000$) de l'une de ces plaques qui présente un aspect nodulaire, témoignant d'une recristallisation. On discerne des sortes de tubes, dont la longueur peut dépasser le micromètre, et des petites poches, de diamètre supérieur à celui des tubes. Ces singularités résultent de l'évacuation *d'espèces gazeuses (monoxydes de silicium et de carbone)* formées au sein de la phase liquide,
- zone B (figure IV-19) : on note de nouveau des traces de substance fondue, étalée dans le sens du glissement (image a, $\times 100$). Toutefois, la texture est beaucoup plus fine que celle de la zone A et présente un aspect « corralien » (image b, $\times 1000$). A plus fort grandissement (image c, $\times 10000$), on découvre qu'il s'agit d'un *enchevêtrement de filaments et de gouttelettes*. L'analyse chimique de cette zone indique la présence des éléments Si (majoritaire), C, et O. Manifestement, les conditions locales permettent la croissance de *monocristaux de SiC*. Elles s'apparenteraient à celles utilisés dans le procédé VLS² (Vapeur-Solide-Gaz), développé pour la fabrication de trichites de SiC- β ,
- zone C (figure IV-20) : celle-ci correspond à la partie brillante visible au centre de la piste frottante. L'image a ($\times 100$) révèle un relief très accidenté et la présence de débris disséminés sur l'ensemble de la surface. Un zoom sur cette zone (image b, $\times 1000$) montre l'existence de vallées aux parois lisses avec quelques plis sur les flancs. Cet état de surface témoigne de *déformation plastique* et de *rupture fragile*. Un tel faciès a été observé sur un wafer de silicium ayant subi un test d'indentation (cliché MEB en

² La synthèse est effectuée dans un réacteur à une température de 1400°C en présence d'un mélange gazeux CH_4 / H_2 et de particules de fer, liquides, sur les parois. Le monoxyde de silicium volatil formé à partir de la phase solide et le carbone issu du vapocraquage du méthane viennent se dissoudre dans les gouttelettes de métal fondu jusqu'à saturation et précipitation de SiC. La croissance des monocristaux se poursuit suivant l'axe cristallographique (111). Des filaments de diamètre $\varnothing < 10 \mu\text{m}$ et de longueur $L < \text{quelques mm}$ peuvent être synthétisés par cette technique [Goursat, 2001].



Figure IV-16 : Epreuve en C/SiC-Si en fin de protocole « WD3 »

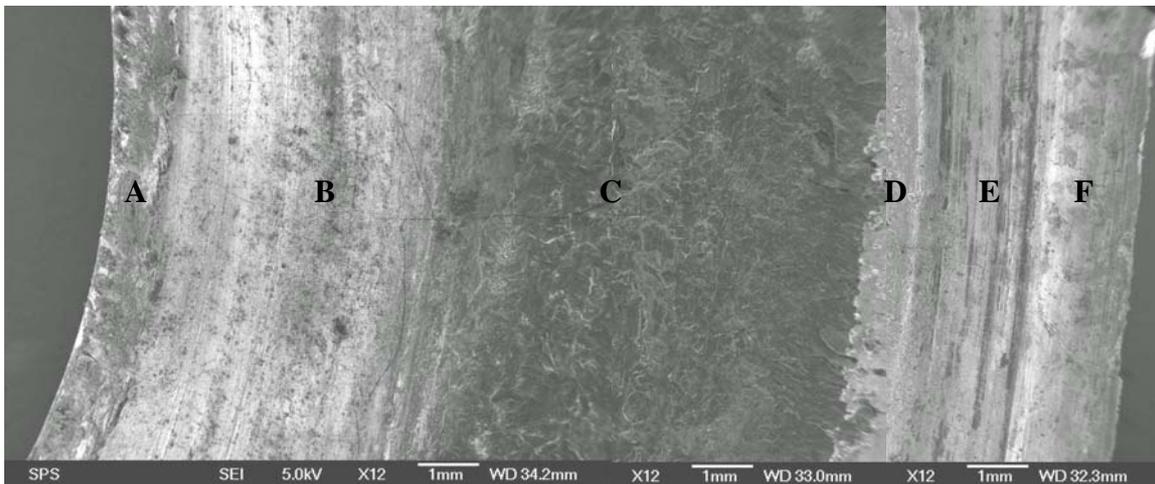
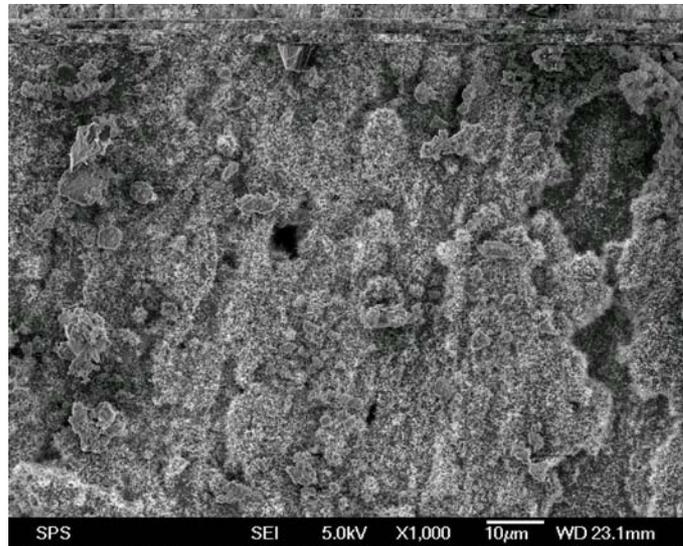


Figure IV-17 : Surface de l'éprouvette en C/SiC-Si en fin de protocole « WD3 »
Distinction des zones A, B, C, D, E et F

(a)



(b)



(c)

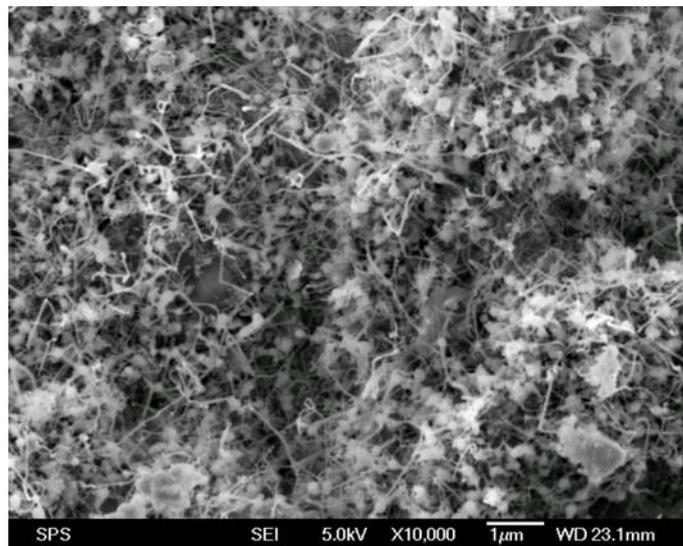
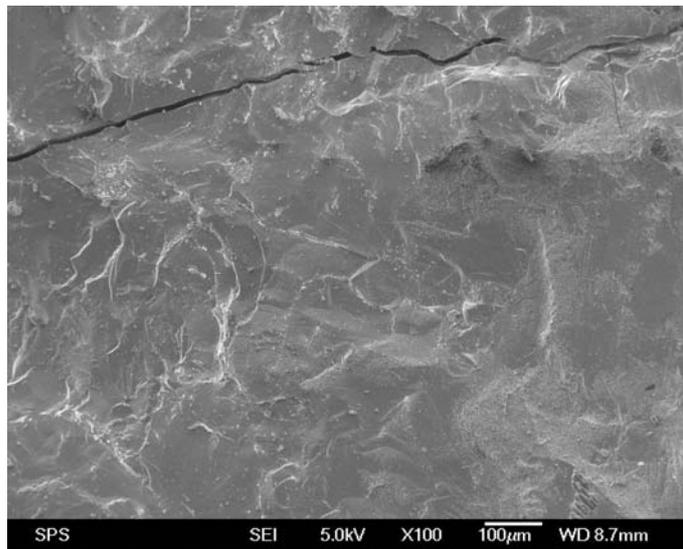
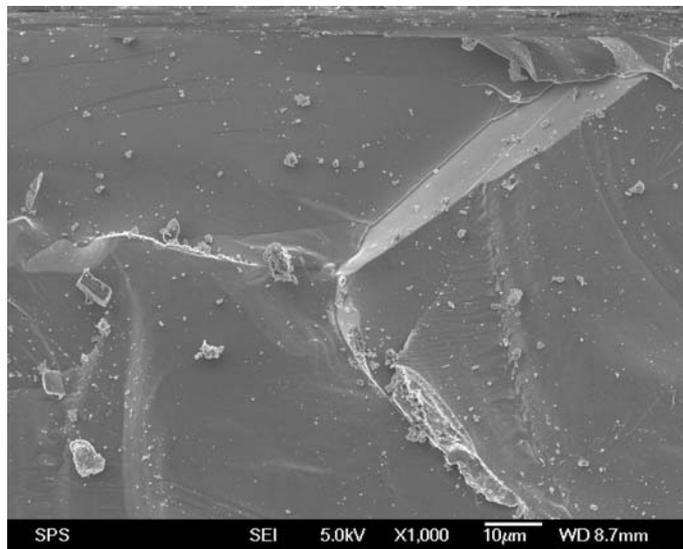


Figure IV-19 : « Zone B » de la surface de l'éprouvette en C/SiC-Si en fin de protocole « WD3 »

(a)



(b)



(c)

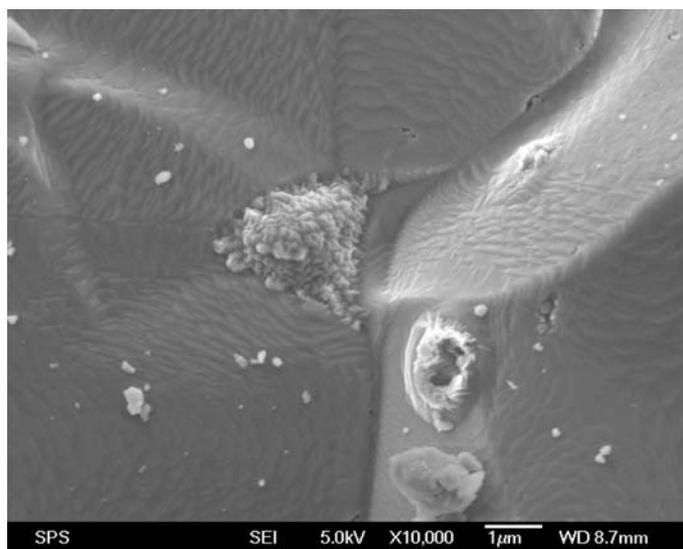
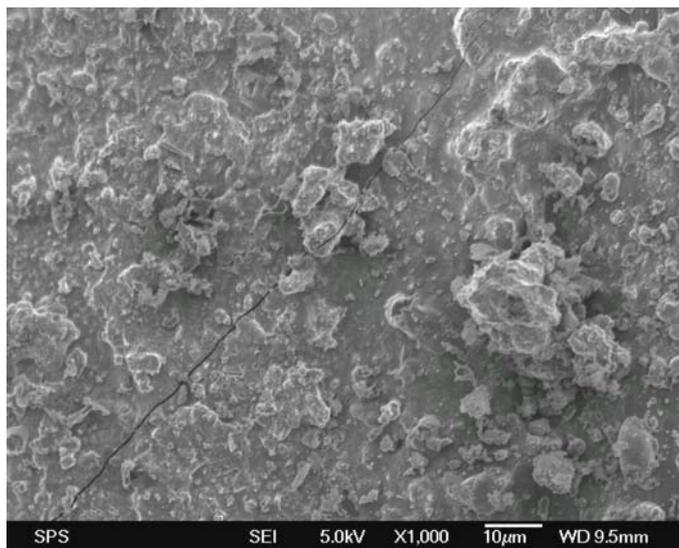


Figure IV-20 : « Zone C » de la surface de l'éprouvette en C/SiC-Si en fin de protocole « WD3 »

(a)



(b)

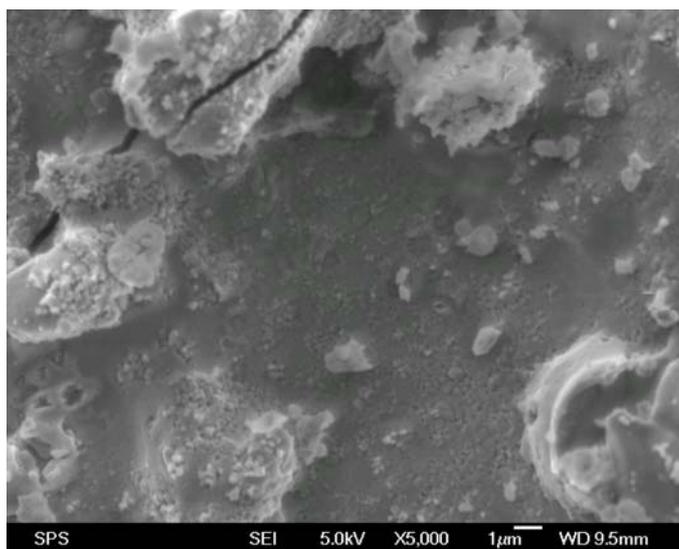
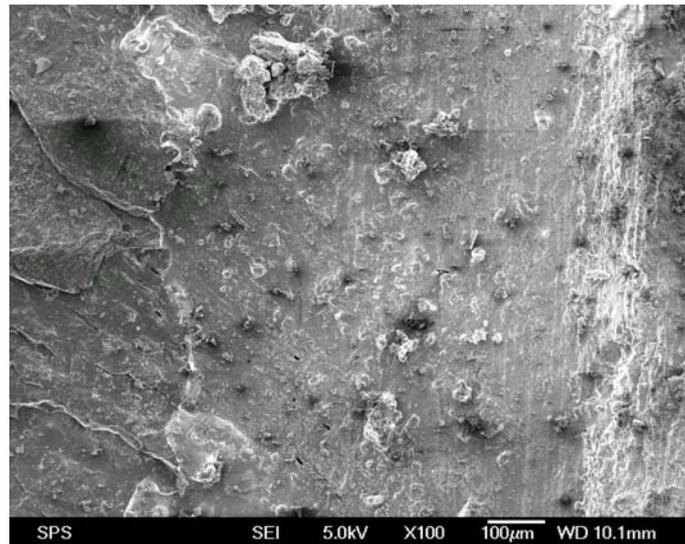
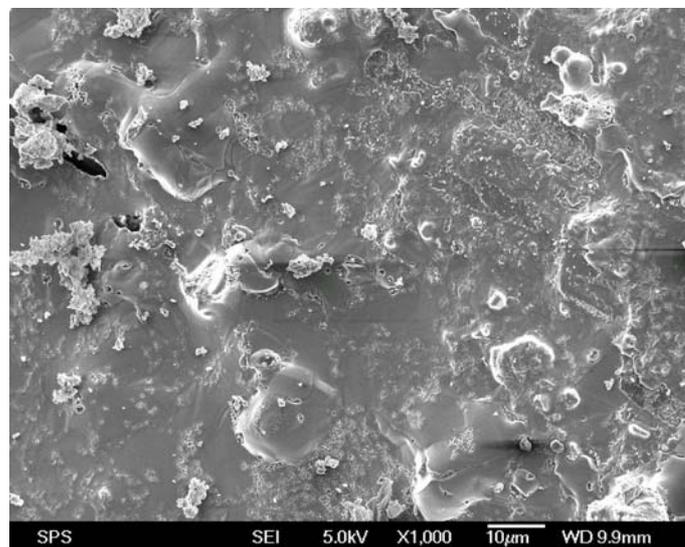


Figure IV-21 : « Zone D » de la surface de l'éprouvette en C/SiC-Si en fin de protocole « WD3 »

(a)



(b)



(c)

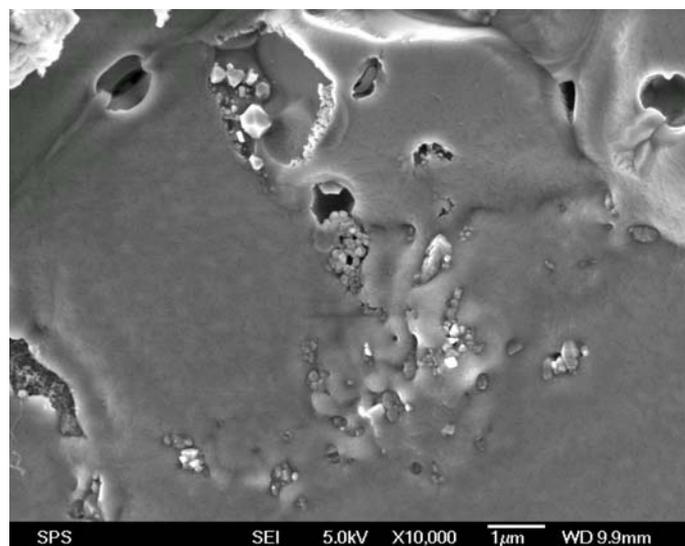
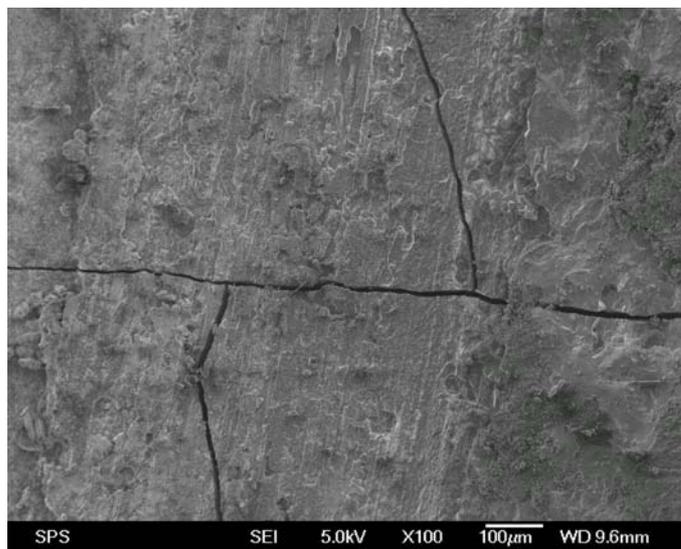
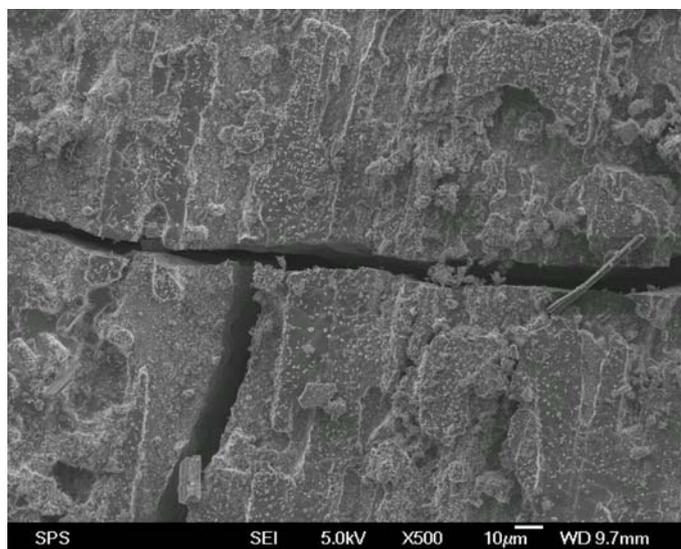


Figure IV-22 : « Zone E » de la surface de l'éprouvette en C/SiC-Si en fin de protocole « WD3 »

(a)



(b)



(c)

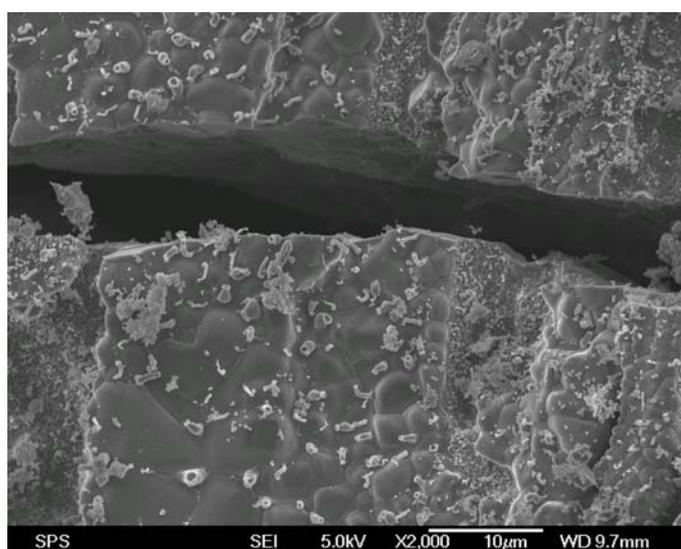
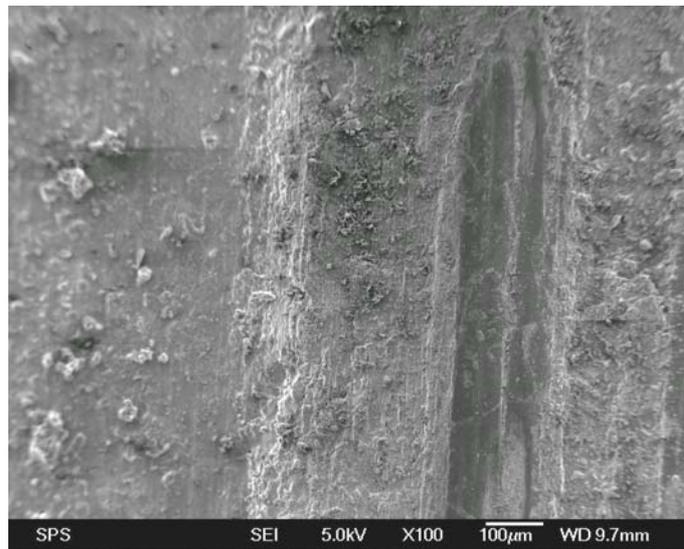
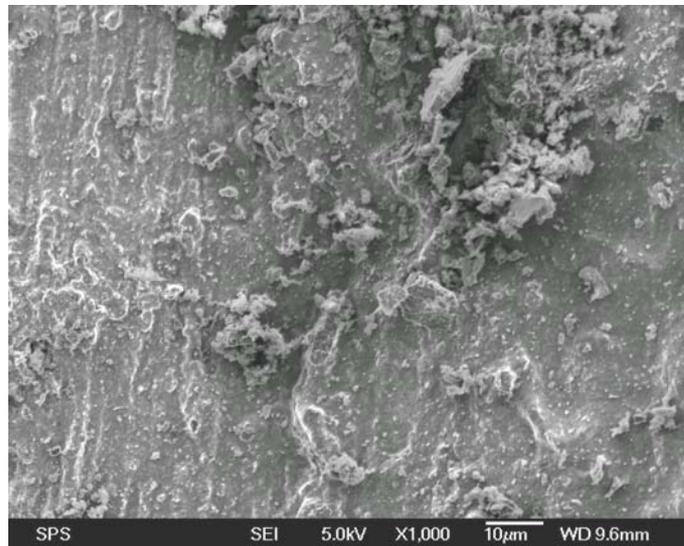


Figure IV-18 : « Zone A » de la surface de l'éprouvette en C/SiC-Si en fin de protocole « WD3 »

(a)



(b)



(c)

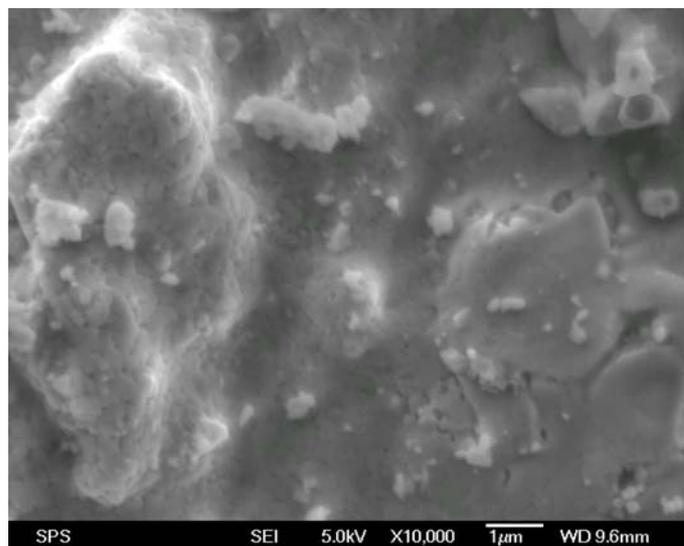


Figure IV-23 : « Zone F » de la surface de l'éprouvette en C/SiC-Si en fin de protocole « WD3 »

annexe A5). Il a été démontré, par microspectrométrie Raman, que la déformation plastique s'accompagne de changements de phases, ou d'une amorphisation [**Thivolle-Morand, 2003**]. Cela pourrait expliquer les coulées (formation d'une phase visqueuse) discernables sur l'image c ($\times 10000$),

- zone D (figure IV-21) : des agglomérats ancrés aux premiers corps et quelques débris couvrent la majeure partie de la piste (image a, $\times 1000$). Localement (image b, $\times 5000$), on aperçoit une microstructure granulaire. L'analyse élémentaire indique qu'il s'agit de *grains de carbure de silicium, enrobés dans une gangue mixte silicium – silice*,
- zone E (figure IV-22) : située en retrait par rapport aux zones D et F (image a, $\times 100$), la microstructure de ce domaine ressemble fortement à celle précédemment décrite pour la zone D. Néanmoins, on note une densité inférieure d'agglomérats ancrés aux premiers corps (image b, $\times 1000$). Quant à la composition de la surface, il s'agit également de grains de carbure de silicium enveloppés dans un mélange de silicium et de silice (image c, $\times 10000$),
- zone F (figure IV-23) : il s'agit d'une bande en surplomb par rapport à la zone E (image a, $\times 100$), de hauteur et d'aspect comparables à ceux de la zone D. La surface est très hétérogène : on distingue des traînées de matière fondue, ainsi que des fragments, des particules et des agglomérats de taille et de densité variables (image b, $\times 1000$). La microstructure et la composition de ce domaine sont sensiblement identiques à celles de la zone D (image c, $\times 10000$).

L'étude du matériau C/SiC-Si à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à un dispositif de microanalyse élémentaire a mis en évidence les spécificités morphologiques de la piste de frottement consécutive à une simulation de freinage de détresse. Nous disposons maintenant des éléments nécessaires à la compréhension de son comportement atypique.

La *structuration des surfaces en bandes concentriques* et les singularités observées à l'échelle micrométrique résultent de la *multiplicité des réactions chimiques* ayant eu lieu lors de l'ensemble du protocole « WD3 ». Celles-ci sont essentiellement conditionnées par le profil thermique surfacique et l'accès des molécules environnantes au contact. Ainsi le *silicium* prédomine en milieu de piste, peu exposé à l'atmosphère. La présence concomitante de *carbure de silicium*, de *silicium* et de *silice* a été décelée de part et d'autre de la bande centrale. Concernant le tiers interne, plusieurs indices prouvent la volatilisation de *monoxyde de silicium*. Les causes des disparités existant entre le bord interne et le bord externe de la piste n'ont pas été totalement élucidées.

Pour expliquer les *variations du coefficient de frottement* durant l'essai RTO (figure IV-9), nous proposons le scénario suivant :

- d'abord, la rupture des aspérités de surface crée des débris (fragments de fibres, éclats et grains de matrice en carbure de silicium et en silicium),

- rapidement, l'échauffement par friction engendre la fusion du silicium libre ; l'apparition de cette phase fluide, de faible résistance au cisaillement, est responsable de la valeur modérée de coefficient de frottement (0,20) quelques secondes après le début du freinage. Les débris générés auparavant sont enrobés dans le silicium fondu,
- ensuite, des liaisons chimiques fortes de type Si-Si (soudures) s'établissent entre les disques, notamment dans la partie centrale du contact. La rupture des micro-jonctions sous l'effet du mouvement (suggérée par les images de la figure IV-20) conduit au coefficient de frottement particulièrement élevé jusqu'à la fin de l'essai (processus *adhésif*). En outre, les diverses aspérités de surface (plaques, agglomérats et grains ancrés aux premiers corps, « tubes », « poches », filaments...) et les débris libres de circuler dans le contact (fragments de fibres, grains de matrice en carbure de silicium, éclats de matière recristallisée...) contribuent également au frottement (processus *abrasif*).

En général, les CMC *siliciurés* testés en freinage d'urgence présentent un comportement proche de celui du matériau C/SiC (*fading*). Les caractéristiques exceptionnelles du composite C/SiC-Si proviennent du fait que *la fusion du silicium s'est produite*.

5. CONCLUSION

L'étude réalisée sur le *banc d'essai de freinage aéronautique* avait pour objectifs la compréhension des *instabilités de frottement* des CMC sollicités à hautes énergies, et l'évaluation de *l'influence du silicium libre* dans la matrice sur les performances tribologiques des CMC siliciurés.

Les mécanismes associés aux instabilités de frottement ont été déterminés à partir des simulations de freinage de détresse effectuées sur le matériau C/SiC. En effet, celui-ci présente un comportement typique des CMC : le coefficient de frottement, élevé durant les premières secondes de l'essai, chute remarquablement (phénomène de *fading*) avant de reprendre des valeurs hautes en fin de freinage.

La responsabilité du silicium libre vis-à-vis des variations observées est exclue : la matrice de composite étudié n'en contient pas.

La diminution du coefficient de frottement en début d'essai est attribuée à la formation, sur une fraction importante de la surface de contact, d'un *film lubrifiant* constitué de *particules nanométriques agglomérées* sous l'effet de l'importante pression exercée sur les disques. Ces nano-particules résultent du broyage de débris de fibres de carbone et de matrice en carbure de silicium. La cohésion entre les particules est assurée par une phase visqueuse (silice), provenant de l'oxydation superficielle du carbure de silicium. Cette phase de faible résistance au cisaillement contribue au frottement bas.

La remontée du coefficient de frottement en fin de freinage n'a pas été clairement comprise. Elle pourrait être la conséquence de l'augmentation de la viscosité de la phase vitreuse, ou bien de l'élimination progressive de la couche compacte.

En présence de silicium libre dans la matrice, deux tendances de comportement ont été recensées au cours des simulations de freinage de détresse, en fonction de l'échauffement du contact :

- si la température de fusion du silicium n'est jamais atteinte (cas des matériaux siliciurés testés par Messier-Bugatti) : l'évolution du coefficient de frottement est semblable à celle du composite C/SiC,
- si la température de fusion du silicium est dépassée (cas du matériau C/SiC-Si de la présente étude) : il se produit de nombreuses *réactions chimiques en phase hétérogène* (solide – liquide – vapeur), auxquelles participent les différents constituants du composite et du troisième corps. Le coefficient de frottement fluctue entre des valeurs très élevées ; cette spécificité est attribuée à l'établissement de *soudures*, rompues sous l'effet du mouvement.

L'influence du silicium libre sur le comportement tribologique est intimement liée au procédé d'élaboration utilisé, dans la mesure où la continuité entre les différents constituants des composites est déterminante vis à vis de leurs propriétés thermiques et mécaniques (ténacité).

Conclusion générale

Grâce à des propriétés thermomécaniques et tribologiques exceptionnelles, les composites carbone / carbone se sont implantés en tant que matériau de freinage à haute énergie (avions, voitures de Formule 1). Les méthodes employées pour optimiser les performances des C/C ont longtemps reposé sur des modifications de la texture du renfort fibreux ou de la matrice. Depuis quelques années, un procédé novateur permettant d'accroître le coefficient de frottement, est développé : il consiste à substituer une partie du carbone de la matrice par du *carbure de silicium*. Les matériaux ainsi réalisés ont récemment fait leurs preuves en freinage automobile : plusieurs modèles de sport ou haut de gamme sont équipés de disques de freins en composites à matrice céramique. Les perspectives économiques offertes par l'application des CMC à l'ensemble du marché automobile et aux autres secteurs du transport (ferroviaire, aéronautique) suscitent un vif intérêt pour cette famille de matériaux, dont les mécanismes de frottement et d'usure sont encore mal connus.

Le but de l'étude était d'évaluer et de comprendre *l'influence de la présence de carbure de silicium dans la matrice sur les propriétés tribologiques des composites, à différentes échelles de sollicitation*. Pour cela, quatre types de matériaux ont été élaborés. Le premier possède une matrice mixte en carbone, carbure de silicium et silicium libre, répartis de manière aléatoire. Le deuxième dispose d'une matrice hybride en carbone et en carbure de silicium, introduits en couches alternées autour des fibres. Le troisième est doté d'une matrice en carbure de silicium uniquement. Le quatrième est semblable à celui précédemment décrit, à l'exception de l'ajout de silicium libre. Un composite C/C utilisé pour fabriquer des disques de freins d'avions a servi de référence à l'étude. La caractérisation structurale, thermique et mécanique (par *nano-indentation*) des matériaux a été effectuée préalablement aux tests de frottement et d'usure, conduits sur un *tribomètre pion-disque* (faibles énergies) et sur un *banc de simulation de freinage aéronautique* (hautes énergies).

Aux faibles énergies, les C/C présentent deux régimes de frottement, bas ($\mu = 0,05-0,10$ et taux d'usure de quelques $\mu\text{g}/\text{m}$) et haut ($\mu = 0,30-0,40$ et taux d'usure de quelques dizaines de $\mu\text{g}/\text{m}$). Le passage de l'un à l'autre, aux alentours de $150^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$, se produit sous l'effet des variations de tout paramètre gouvernant la désorption des molécules d'eau physisorbées (pression, vitesse, température). Aux hautes énergies, les C/C présentent des coefficients de frottement stables ($\mu = 0,30-0,40$ pour les freinages de taxiage et d'atterrissage normal / $\mu = 0,25$ pour le freinage d'atterrissage de détresse) et des taux d'usure faibles (inférieurs au $\mu\text{m}/\text{face}/\text{freinage}$) sur toute la gamme de sollicitation aéronautique.

Les tests effectués sur le *tribomètre pion-disque* montrent que les composites à matrice hybride en carbone et en carbure de silicium présentent également une transition de frottement, cependant ils se différencient des C/C par des coefficients de frottement et des taux d'usure plus élevés ($\mu = 0,10-0,25$ et taux d'usure de quelques microgrammes par mètre à quelques dizaines de microgrammes par mètre pour le premier régime ; $\mu = 0,55-0,70$ et taux d'usure de quelques centaines de microgrammes par mètre voire de l'ordre du milligramme

par mètre pour le second régime). Ces spécificités sont attribuées à *l'action abrasive du carbure de silicium* constituant les aspérités des premiers corps, les éclats et les grains circulant dans le contact. Le mécanisme d'endommagement du carbure de silicium varie selon le procédé d'élaboration utilisé. Le *SiC obtenu par voie gazeuse*, disposé en couches concentriques autour des fibres, forme des éclats par *rupture fragile*. Le *SiC élaboré par voie liquide*, réparti de manière aléatoire, est sujet à la *décohésion intergranulaire*. Ces mécanismes sont *accentués avec la température*, et la présence d'*oxycarbures de silicium* a été détectée au sein des débris d'usure.

Concernant le SiC élaboré par voie liquide, le silicium libre enveloppant les grains de SiC confère à ce dernier des propriétés mécaniques apparentes (module élastique, dureté) inférieures à celui issu de la voie gazeuse. L'incidence éventuelle sur le comportement en friction n'a pas été démontrée.

La seconde particularité liée à la présence de carbure de silicium dans la matrice des composites est la *facilité d'obtention du régime de frottement haut*. En effet, la transition se produit vers 30°C-40°C (température de masse). Cela est attribuable à *l'action abrasive du SiC*. En outre, l'analyse physico-chimique des débris d'usure d'un CMC siliciuré a révélé une *capacité d'adsorption d'eau moindre* par rapport à ceux issus d'un C/C, ce qui pourrait aussi expliquer la restriction du domaine d'existence du régime de frottement bas.

Dans le cas extrême d'une matrice exclusivement constituée de carbure de silicium, le comportement tribologique du composite s'apparente davantage à celui du SiC monolithique.

Les quelques essais réalisés sur le *banc de simulation de freinage aéronautique* ont permis d'appréhender la réponse des CMC à ce type de sollicitation. Par rapport aux composites C/C, un C/SiC présente des *taux d'usure supérieurs* (plusieurs micromètres par seconde par face et par freinage), le SiC étant sensible à la rupture fragile, *et des régimes de frottement instables* (le coefficient de frottement varie entre 0,10 et 0,70). En particulier, cette catégorie de matériaux possède un défaut majeur : en situation de détresse (au moment du décollage), le coefficient de frottement s'effondre et devient insuffisant (environ 0,15) pour assurer le ralentissement de l'avion sur la distance fixée par les constructeurs (longueur de la piste d'atterrissage). *L'hypothèse de la responsabilité du silicium libre a été écartée*. Ce phénomène de *fading* est vraisemblablement la conséquence de la formation d'un *film aux propriétés lubrifiantes, constitué de particules nanométriques agglomérées*. Ces nanoparticules résulteraient du broyage de débris de fibres et de matrice. Elles seraient liées entre elles par compactage sous l'effet de l'importante *pression* appliquée sur les disques, et / ou par de la silice issue de l'oxydation superficielle du carbure de silicium suite à l'élévation de la *température*.

La présence de *silicium libre* dans la matrice des composites engendre un *coefficient de frottement irrégulier* (variant entre 0,15 et 1,6 à basse énergie ; entre 0,20 et 0,75 à haute

énergie), accompagné de *phénomènes acoustiques* (vibrations, bruits). Ces particularités sont dues à un *processus de frottement de type adhésif*. L'éventualité de la *fusion* du silicium a été confirmée lors d'une simulation de freinage de détresse. Lorsque cela se produit, la piste de frottement est couverte de nombreux corps (fragments de fibres, éclats et grains de matrice, agglomérats, tubes, poches, filaments) de natures chimiques variées (carbone, carbure de silicium, silicium, oxycarbures de silicium, silice, monoxyde de silicium). Ces derniers sont issus de réactions chimiques multiples et complexes entre les divers constituants du matériau et l'oxygène (voire l'azote) présent dans le contact.

Perspectives

Ce travail a permis d'acquérir une meilleure connaissance des mécanismes opérant lors du frottement des CMC à base de carbure de silicium. Certains points méritent d'être approfondis.

Au sujet de la précocité du déclenchement du régime de frottement haut par rapport aux composites C/C, il faudrait confirmer l'hypothèse d'une capacité d'adsorption d'eau moindre en poursuivant l'étude par désorption et combustion thermiques programmées sur des débris émis par un échantillon de SiC massif. Il serait également intéressant de déterminer leur réactivité propre vis-à-vis de l'oxygène. Cela permettrait d'apporter des éléments de compréhension aux nombreux phénomènes tribochimiques observés (morphologies particulières de troisième corps en configuration pion-disque et faciès insolites des éprouvettes après simulation de freinage de détresse).

L'influence du procédé utilisé pour l'élaboration du SiC (ainsi que d'autres facteurs corrélés, tels que la ténacité et la porosité résiduelle du matériau) sur l'ampleur du frottement et de l'usure nécessite d'être clarifiée, par exemple en effectuant une série de tests sur un même type de composite, à différents stades de la densification. Il est peu probable d'obtenir des relations simples car plusieurs paramètres peuvent varier de manière concomitante et leurs effets, notamment sur l'usure, peuvent se compenser. Il reste à imaginer un protocole de mesures facilitant leur décomposition.

Il serait intéressant d'aborder les aspects thermiques du frottement des CMC considérés. Des essais d'indentation et de rayure à chaud pourraient être entrepris afin de suivre l'évolution des propriétés mécaniques du carbure de silicium et du silicium avec la température. Le développement de codes de calculs spécifiques permettrait d'estimer l'échauffement des surfaces frottantes et de prévoir certains événements tels que la fusion du silicium.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail inspirent une certaine réserve quant à l'aptitude au freinage à haute énergie des matériaux CMC à base de SiC élaboré par voie gazeuse. Compte tenu de l'ensemble des informations à disposition, il serait judicieux d'orienter les recherches vers les axes suivants :

- utiliser un procédé d'élaboration limitant la sensibilité à la fissuration / rupture de la matrice en carbure de silicium, par exemple la siliciuration,
- minimiser le taux de silicium résiduel, voire le supprimer, afin de s'affranchir de ses inconvénients (frottement instable, vibrations, crissements, risques liés à la fusion) : par exemple en employant, au lieu du silicium pur, des alliages du silicium conduisant à la formation de siliciures,
- privilégier les très faibles taux de carbure de silicium (quelques pour cent en volume). La quantité introduite doit être suffisante pour faciliter l'obtention du régime de frottement haut par rapport à un composite à matrice purement en carbone.

Références bibliographiques

Avertissement : Une première liste regroupe les ouvrages, articles de périodiques et thèses disponibles sur support papier, classés par ordre alphabétique des noms d'auteurs. Une seconde liste concerne les informations recueillies sur Internet, numérotées par ordre d'apparition dans le texte du mémoire, avec renvoi vers les références électroniques correspondantes.

Abbé D., Parlier M., 2001

Composites céramiques à fibres longues, Matériaux émergents, Traité des matériaux, C. Janot & B. Ilschner, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **19**, pp. 315-344.

Abu El-Hija H., Krenkel W., 2001

Cost analysis for the manufacture of C/C-SiC structural parts, High Temperature Ceramic Matrix Composites HTCMC-4, W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider (Eds).

Ahmed S., Back M.H., 1987

The effect of water vapour and inert gases on the carbon-oxygen reaction, *Carbon*, **25**, pp. 783-789.

Andersson P., Blomberg A., 1994

Instability in the tribochemical wear of silicon carbide in unlubricated sliding contacts, *Wear*, **174**, pp. 1-7.

Arbabi H., Watts J.F., Briggs J., 1990

A chemical study of wear particles and other features associated with the wear of ceramics, *Tribology International*, **23**, pp. 235-243.

Archard J.F., 1953

Contact and rubbing of flat surfaces, *Journ. of Appl. Phys.*, **24**, pp. 981-988.

ASTM, 1990

Norme G40-90A.

Awatshi S., Wood J.L., 1988

Adv. Ceramic Mater., **3**, pp. 449-456.

Baumberger T., 1996

Dry friction dynamics at low velocity, Eds. B.N.J. Persson and E. Tosatti, Kluwer Academic Publishers, Pays Bas, Physics of Sliding Frictions, pp. 1-26.

Berthier Y., 1988

Mécanismes et tribologie, Thèse de Doctorat de l'INSA-Lyon, n° 1-8209.

Berthier Y., Godet M., Brendlé M., 1989

Velocity accommodation in friction, *Tribology Transactions*, **32**, 4, pp. 490-496.

Berthier Y., 1990

Experimental evidence for friction and wear modelling, *Wear*, **139**, pp. 77-92.

Bertrand S., 1998

Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 1927.

Boch P., Platon F., Kapelski G., 1989

Tribological and interfacial phenomena in Al₂O₃ and SiC/SiC couples at high temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, **5**, 4, pp. 223-228.

Boehm H.P., 1984

Some aspect of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, **32**, 5, pp. 759-769.

Bokros J.C., 1969

Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon, Chemistry and Physics of Carbon, Ed. P.L. Walker & J.M. Dekker, New York, **5**, pp. 1-118.

Bourrat X., Roche E.J., Lavin J.G., 1990

Structure of mesophase pitch fibers, *Carbon*, **28**, 2/3, pp. 435-446.

Bourrat X., Oberlin A., Bachelard R., 1993

Carbon, **31**, 2, pp. 287-302.

Bourrat X., 1999

Structure in carbons and carbon artefacts, Science of carbon materials, H. Marsh and F. Rodriguez-Reinoso, Pub. Universidad de Alicante, pp. 1-97.

Bowden F.P., Tabor D., 1950

Friction and lubrication of solids, Clarendon Press, Oxford.

Bowden F.P., Tabor D., 1964

Friction and lubrication of solids Part II, Clarendon Press, Oxford.

Bragg W.L., 1928

Introduction to crystal analysis, Bell, London.

Brendlé M., Fatkin J., Turgis P., Gilmore R., 1990

Mechanisms of graphite transfer on steel as studied by image analysis, *Tribology Transactions*, **33**, 4, pp. 471-480.

Brendlé M., Turgis P., 1992

Friction-transfer relations in discontinuous transfer films, *Wear particles*, D. Dowson et al (Eds), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 313-321.

Brendlé M., Turgis P., Gilmore R., 1993

Modelling of discontinuous transfer films – role of local shear stress in the build up of load carrying capacity, *Thin films in Tribology*, D. Dowson & al (Eds), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 649-659.

Brendlé M., Turgis P., Lamouri S., 1996

A general approach to discontinuous transfer films : the respective role of mechanical and physico-chemical interactions, *Tribology Transactions*, **39**, 1, pp. 157-165.

Brennan R.O., 1948

J. Appl. Chem, **19**, pp. 1-10.

Briscoe J.B., Warren B.E.W., 1942

Journal of Applied Physics, **13**, p. 364.

Bruneton E., Narcy B., Oberlin A., 1997

Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process I: synthesis and physico-chemical data, *Carbon*, **35**, 10-11, pp. 1593-1598.

Buckley D.H., 1981

Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication, *Tribology Series*, **5**, Elsevier, Amsterdam.

Caputo A.J., Lackey W.J., 1984

Ceram. Eng. Sci. Proc., **5**, 7-8.

Carslaw H.S., Jeager J.C., 1979

Heat Conduction in Solids, 2nd Edition, Oxford University Press, London.

Carton J., Zambelli G., 1995

Etude du rôle de la rigidité du tribomètre ART sur la dispersion des mesures de frottement (bruit), Séminaire EPFL-LMPH, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Santa Vittoria d'Alba, Piémont, Italie.

Chen J.D., Chern Lin J.H., Ju C.P., 1996 a

Effect of load on tribological behaviour of carbon-carbon composites, *Journal of Materials Science*, **31**, pp. 1221-1229.

Chen J.D., Chern Lin J.H., Ju C.P., 1996 b

Effect of humidity on the tribological behavior of carbon-carbon composites, *Wear*, **193**, pp. 38-47.

Chiang S.S., Marshall D.B., Evans A.G., 1982

The response of solid to elastic/plastic indentation. II – Fracture initiation, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1, pp. 298-311.

Chiang & al, 1996

Reactive infiltration processing of SiC metal and SiC intermetallic composites, *Journal of Materials Research*, **11**, 9, pp. 2346-2357.

Christin F., 1979

Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 641.

Cranmer D.C., Galuska A.A., 1986

Quantitative wear surface analysis of SiC using a multiple-technique approach, *Advanced Ceramic Materials*, **1**, 3, pp. 247-251.

Danyluk S., McNallan M., Park D.S., 1994

Friction and wear of silicon nitride exposed to moisture at high temperatures, *Friction and wear of ceramics*, Ed. Marcel Dekker, New York.

Delhaès P., 1985

Les composites matériaux carbone, Introduction aux matériaux composites 2 - Matrices métalliques et céramiques, Ed. R. Naslain, CNRS & IMC.

Delhaès P., 2002

Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials, *Carbon*, **40**, pp. 641-657.

Denape J., Lamon J., 1990

Sliding friction of ceramics: mechanical action of the wear debris, *Journal of Material Science*, **25**, pp. 3592-3604.

Denape J., Laraqi N., 2000

Aspect thermique du frottement : mise en évidence expérimentale et éléments de modélisation, *Mec. Ind.*, **1**, pp. 563-579.

Diss P., Brendlé M., 1997

A general approach to discontinuous transfer films: influence of sliding speed and stick-slip phenomena, *Wear*, **203-204**, pp. 564-572.

Domnich V. & al, 2000

Effect of phase transformations on the shape of the unloading curve in the nano-indentation of silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 16, p. 2214.

Domnich V., Gogotsi Y., 2001

Pressure-induced phase transformations in semi-conductors under contact loading, *Frontiers of high pressure research II : application of high pressure to low dimensional novel electronic materials*, Kluwer Academic Publishers.

Dong X., Jahanmir S., Ives L.K., 1995

Wear transition diagram for silicon carbide, *Tribology International*, **28**, 8, pp. 559-572.

Favre A., 1999

Action du silicium liquide sur des matériaux carbonés, Thèse de Doctorat de l'Université de Savoie.

Féron O., 1998

CVD/CVI du pyrocarbone - analyse in-situ de la phase gazeuse - études cinétique et structurale, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 1867.

Figueiredo J.L. & al, 1999

Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, **37**, pp. 1379-1389.

Fillion A., 2000

Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 2168.

Fischer T.E., Tomizawa H., 1985

Wear, **105**, p. 29.

Fischer T.E. & al, 1987

Wear of materials, Ed. K. Ludema, American Society of Mechanical Engineers: New York, p. 257.

Fischer T.E. & al, 2000

Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics, *Wear*, **245**, pp. 53-60.

Flamand L., 1989

Fonctionnement du contact EHD rugueux, Thèse de Doctorat es Science de l'INSA-UCB Lyon I.

Forrest C.W. & al, 1972

The fabrication and properties of self-bonded silicon carbide, *Special Ceramics*, **5**, p. 99-123.

Fournier P. & al., 1999

Tribological behaviour of carbon-reinforced SiC matrix composites, *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, **214**, J, pp. 291-306.

François M., 2003

Matériaux composites C/C pour le freinage aéronautique : éléments de compréhension des régimes de frottement et d'usure haut et bas, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, n° 2003-04.

Franklin R.E., 1951

Proc. Royal Society, 209, pp. 196-218.

Gadow R., Speicher M., 2001

Manufacturing of ceramic matrix composites for automotive applications, *Advances in Ceramic Matrix Composites VII, Ceramic Transactions*, N.P. Bansal, J.P. Singh, H-T Lin (Eds), **128**, pp. 25-41.

Gao C., 1995

Stick-slip motion in boundary lubrication, *Tribology Series*, **7**, Elsevier, Amsterdam.

Gates R.S., Hsu S.M., Klaus E.E., 1989

Tribol. Trans., **32**, p. 357.

Georges J-M., 1982

Microscopic aspects of adhesion and lubrication, *Tribology Series*, **7**, Elsevier, Amsterdam.

Georges J-M., 2000

Frottement, usure et lubrification, la tribologie ou science des surfaces, CNRS Editions, Editions Eyrolles. Collection Sciences et Techniques de l'Ingénieur.

Gilmore R., 1994

La friction des composites carbone-carbone et le rôle de la chimie superficielle, Thèse de Doctorat de l'Université de Haute-Alsace, n° 94MULH0330.

Godet M., 1984

The third body approach : a mechanical view of wear, *Wear*, **100**, pp. 437-452.

Gomes J.R. & al, 2001

The effect of sliding speed and temperature on the tribological behaviour of carbon-carbon composites, *Wear*, **249**, pp. 240-245.

Goursat P., 2001

Matériaux et processus céramiques, sous la direction de Ph. Boch, Paris, Hermès Science Publications, chap. 7, pp. 253-283.

Guigon M. & al, 1984

Microtexture and structure of some high tensile strength PAN-based carbon fibers, *Fib. Sci. Techn.*, **20**, pp. 55-60.

Halling J., 1975

Principles of tribology, The Macmillan Press Ltd., London.

Harris C.E., Shuart M.J., Gray H.R., 2002

Emerging materials for revolutionary aerospace vehicle structures and propulsion systems, *SAMPE Journal*, **38**, 6, pp. 33-43.

Heidenreich B., Renz R., Krenkel W., 2001

Short fibre reinforced CMC materials for high performance brakes, High Temperature Ceramic Matrix Composites HTCMC-4, W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider (Eds).

Heshmat H., 1992

The quasi-hydrodynamic mechanism of powder lubrication – Part I: lubricant flow visualisation, *J. STLE*, **48**, 2, pp. 96-104.

Heurtevent F., 1996

Matériaux multicouches nanoséquencées (PyC/SiC)_n ; application en tant qu'interphase dans des composites thermostrostructuraux, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 1476.

Hirai T., Sasaki M., 1991

Silicon carbide prepared by chemical vapor deposition, Silicon Carbide Ceramics-1, Elsevier Applied Science, S. Somiya & Y. Inomata (Eds), London, pp. 77-98.

Hirsch P.B. & Roberts S.G., 1991

The brittle-ductile transition in silicon, *Phil. Mag. A*, **64**, 1, pp. 55-80.

Hishiyama Y. & al, 1974

Graphitization of carbon fibre / glassy carbon composites, *Carbon*, **12**, 249-258.

Hokao M. & al, 2000

Friction and wear properties of carbon/silicon carbide composites, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2**, pp. 191-195.

Hozer L. & al, 1995

Reaction-infiltrated, net-shape SiC composites, *Materials Science and Engineering*, **A195**, pp. 131-143.

Hutchings I.M., 1992

Tribology, friction and wear of engineering materials, E. Arnold Ed., London.

Hutton T.J., Johnson D., McEnaney B., 2001

Effects of fibre orientation on the tribology of a model carbon-carbon composite, *Wear*, **249**, pp. 647-655.

Ichard J-C., 2002

Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée, Thèse de Doctorat, de l'Université Bordeaux I, n° 2625.

Iijima S., 1991

Nature, **354**, p.56.

Inomata Y., 1991

Crystal chemistry of silicon carbide, Silicon Carbide Ceramics-1, Elsevier Applied Science, S. Somiya & Y. Inomata (Eds), London, pp. 1-12.

Ishikawa H., Fudetani S., Hirohashi M., 2001

Mechanical properties of thin films measured by nanoindenters, *Applied Surface Science*, **179**, pp. 56-62.

Jahanmir S., 1994

Friction and wear of ceramics, Ed. Marcel Dekker, New York.

Jouannigot S. & al, 2002

Essais de nanorayure sur les composites C/C, Compte-Rendu du CPR friction des composites Carbone/Carbone, Réunion de St-Martin d'Hères, 6-7 novembre.

Ju C.P. & al, 2000

Process and wear behavior of monolithic SiC and short carbon fiber-SiC matrix composite, *Journal of Materials Science*, **35**, pp. 4477-4484.

Kelly B.T., 1981

Physics of graphite, Applied Science, London.

Kevorkijan V., 2002

Ceramic brake rotor for passenger cars, *American Ceramic Society Bulletin*, **81**, 4, pp. 27-29.

Kitaoka S. & al, 1994

Tribological characteristics of SiC ceramics in high-temperature and high-pressure water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 7, pp. 1851-1856.

Ko F.K., 1989

Preform fiber architecture for ceramic-matrix composites, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 2, pp. 401-414.

Kochendörfer R., 1991

A fast and low cost CMC-manufacturing process, ICCM-8, Honolulu, 15-19 juillet.

Kochendörfer R., 1999

Low cost processing for C/C-SiC composites by means of liquid silicon infiltration, *Key Engineering Materials*, **164-165**, pp. 451-456.

Krenkel W., Kochendörfer R., 2000

Method of manufacturing a friction element, US-Patent n°6.086.814, July 11th.

Krenkel W., Heidenreich B., Renz R., 2002

C/C-SiC composites for advanced friction systems, *Advanced Engineering Materials*, **4**, 7, pp. 427-436.

Kroto H.W., Heath J.R. & al, 1985

Nature, **318**, pp.162-163.

Lancaster J.K., 1975

Wear, **34**, pp. 275-290.

Lancaster J.K., Pritchard J.R., 1980

J. of Appl. Phys. D , **13**, pp. 1551-1564.

Lancaster J.K., Pritchard J.R., 1981

J. of Phys. D, **14**, 4, pp. 747-762.

Langlais F., 2000

Chemical vapor infiltration processing of ceramic matrix composites, *Comprehensive Composite Materials*, A. Kelly, C. Zweben, R. Warren (Eds), Pergamon Press, **4**, pp. 611-644.

Lavenac J., 2000

CVD/CVI de pyrocarbone laminaire à partir du propane. Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructures, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 2274.

Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B., 1980

J. Am. Ceram. Soc., **63**, p. 574.

Lee K.J., Chern J.H., Ju C.P., 2002

Acoustic microscopic examination of wear-induced debris film of PAN-pitch based carbon-carbon composite, *Proc. Conf. Carbon 2002*, Shanxi Chungin Audio-Visual Press Ed., Beijing, 15-19 sept.

Le Mogne T. & al., 1992

Roll formation with triboceramics : which parameters and what mechanism ? Wear particles: from the cradle to the grave, *Tribology Series*, D. Dowson, C.M. Taylor, T.H.C. Childs, M. Godet, G. Dalmaz (Eds), Ed. Elsevier, Amsterdam, **21**, pp. 285-292.

Le Poche H., 2003

Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 2657.

Li X., Bhushan B., 1999

Micro/nanomechanical characterization of ceramic films for microdevices, *Thin Solid Films*, **340**, pp. 210-217.

Lieberman M.L., Pierson H.O., 1974

Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites, *Carbon*, **12**, pp. 233-241.

Lieberman M.L., Pierson H.O., 1975

The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers, *Carbon*, **13**, pp. 159-166.

Liu W., Sun S. & al, 1993

The preparation of C/C-SiC nanomatrix composites by chemical vapour infiltration, *Journal of Materials Science Letters*, **12**, pp. 886-888.

Liu W., Wei Y., Deng J., 1995

Carbon-fiber-reinforced C-SiC binary matrix composites, *Carbon*, **33**, 4, pp. 441-447.

Lochet F., 1998

Le rôle de la vitesse de glissement et de l'humidité dans le frottement basse énergie des composites carbone-carbone, Thèse de Doctorat de l'Université de Haute-Alsace, n° 98MULH0508.

Lu G., Cui P., Wang Q., 2002

Influence of structure of the reinforcement in C/C composite on its friction and wear behavior, *Proc. Conf. Carbon 2002*, Shanxi Chungin Audio-Visual Press Ed., Beijing, 15-19 sept.

Luo R., 2002

Friction performance of C/C composites prepared using rapid directional diffused chemical vapor infiltration processes, *Carbon*, **40**, pp. 1279-1285.

Marsh H., Heinz E.A., Rodriguez-Reinoso F., 1997

Introduction to carbon technologies, Publicaciones de la Universidad de Alicante.

Martin J-M., Le Mogne Th., Gardos M.N., 1990

Friction of alpha silicon carbide under oxygen partial pressure : high resolution analysis of interface films, *Proceedings of the JTC Int. Conf.*, Nagoya, pp. 1407-1412.

Matsumoto R.L.K. & al, 2002

Reduced wear carbon brake material, Honeywell International Inc., US Patent n°6376431, April 23th.

McAllistair L.E., Lachman W.L., 1983

Multidirectional C-C composites, *Handbook of composites*, **4**, A. Kelly & S.T. Mileiko (Eds.), p. 109.

McColm I.J., 1990

Ceramic hardness, Plenum Press, New York and London.

Mischler S. & al, 1993

Effect of sulphuric acid concentration on the rate of tribocorrosion of iron, *Wear*, **167**, pp. 101-108.

Miyoshi K., Buckley D.H., Srinivasan M., 1983

Tribological properties of sintered polycrystalline and single-crystal silicon carbide, *Ceramic Bulletin*, **62**, 4, pp. 494-500.

Moreau R., 2002

Analyse structurale et mécanique locales de matériaux par microspectroscopie Raman, Rapport de stage effectué au LCTS.

Mühlratzer A., 1999

Production, properties and applications of ceramic matrix composites, *Ceramic Forum International*, **76**, 4, pp. 30-35.

Mulhearn T.O., Samuels L.E., 1962

The abrasion of metals: a model of the process, *Wear*, **5**, pp. 478-498.

Müller M. & al., 2001

Origin and effect of fiber attack for the processing of C/SiC, High Temperature Ceramic Matrix Composites HTCMC-4, W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider (Eds).

Murdie N. & Ju C.P., 1991

Microstructure of worn pitch/resin/CVI C-C composites, *Carbon*, **29**, 3, pp. 335-342.

Murdie N., 1997

Carbon fiber / carbon composites : production, properties and applications, Introduction to carbon technologies, H. Marsh, E.A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso (Eds), Pub. Universidad de Alicante, pp. 597-633.

Naslain R., 1985

Les composites céramique-céramique, Introduction aux matériaux composites 2 - Matrices métalliques et céramiques, Ed. R. Naslain, CNRS & IMC.

Oberlin A., 1989

High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization, Chemistry and Physics of Carbon, Ed. P.A. Thrower & M. Dekker, New York, **22**, pp. 1-143.

OECD, 1969

Glossary of terms and definitions in the field of friction, Organisation for Economic Cooperation and Development.

Olesinski R.W., Abbachian G.J., 1984

The C-Si (Carbon-Silicon) system, *Bulletin of Phase Diagrams*, **5**, 5, pp. 486-489.

Oliver W.C., Pharr G.M., 1992

J. Mater. Res., **7**, pp. 1564-1583.

Pailler R., Labruquère S., Naslain R., 2000

Protection interne de composites carbone/carbone, Journées Scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones, Perpignan, 25-29 septembre.

Pampuch & al, 1986

Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperature, *Ceramics International*, **12**, pp. 99-106.

Paris J-Y., Vincent L., Denape J., 2001

High-speed tribological behaviour of a carbon/silicon carbide composite, *Composite Science and Technology*, **61**, pp. 417-423.

Petit P., Journet C., 2001

Nanotubes de carbone, Matériaux émergents, Traité des matériaux, C. Janot & B. Ilschner, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **19**, pp. 57-80.

Platon F., Berthier Y., 1992

Etude du comportement tribologique de couples céramiques SiC et Si₃N₄ en fonction de la température : la réalité, *Proc. Internat. Symp. 'Advanced materials for lightweight structures'*, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 25-27 March.

Rabinowicz E., 1965

Friction and wear of materials, Ed. J. Wiley & Sons, New York.

Rak Z.S., 2000

CMC material for train brake system, *British Ceramic Transactions*, **99**, 6, pp. 270-273.

Rak Z.S., 2001

C_f/SiC/C composites for tribological applications, High Temperature Ceramic Matrix Composites HTCMC-4, W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider (Eds).

Rohini Devi G. & Rama Rao K., 1993

Carbon-carbon composites – an overview, *Defence Science Journal*, **43**, 4, pp. 369-383.

Rouxel T., 2001

Propriétés et applications des céramiques, sous la direction de Ph. Boch, Paris, Hermès Science Publications, chap. 1, pp. 19-74.

Ruppe J.P., 1980

Today and the future in aircraft wheel and brake development, *Canadian Aeronautics and Space Journal*, **26**, p. 209.

Sakai T., Hirosaki N., Aikawa T., 1991

Sintering aids and thermal conductivity of polycrystalline SiC, *Silicon Carbide Ceramics-1*, Elsevier Applied Science, S. Somiya & Y. Inomata (Eds), London, pp. 275-288.

Sang K., Jin Z., 2001

Unlubricated wear of Si/SiC and its composite with nickel Si/SiC-Ni, *Tribology International*, **34**, pp. 315-319.

Savage R.H., 1945

Gen. Elec. Rev., **48**, 13.

Savage R.H., 1948

Trans. ASME, **70**, p. 497.

Savage R.H., 1951

Ann. N.Y. Acad. Sci., **53**, 862.

Savage G., 1993

Carbon-carbon composites, Eds. Chapman & Hall, London.

Schamm S. & al, 1991

HREM identification of « one-dimensionally-disordered » polytype in the SiC-CVI matrix of SiC/SiC composites, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **2**, pp. 59-73.

Sedricks A.J., Mulhearn T.O., 1963

Mechanics of cutting and rubbing in simulated abrasive processes, *Wear*, **6**, pp. 457-466.

Semenov & Pozdnyakov, 1970

Structures and properties of heat resistant metals and alloys, Pridantsev A. Sc., URSS-KETER Press, Jérusalem.

Sikorski M.E., 1963

Correlation of the coefficient of adhesion with various physical and mechanical properties of metals, *Trans. ASME, D*, **85**, pp. 279-285.

Slack G.A., 1973

Nonmetallic crystals with high thermal conductivity, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, p. 321.

Sliney H.E., 1982

Solid lubricants materials for high temperatures – a review, *Tribology International*, **5**, pp. 303-314.

Somorjai G.A., Delplancke M.P., 1995

Chimie des surfaces et catalyse, Ediscience International.

Spano F., Brendlé M., 2002

Influence de l'oxygène sur le comportement tribologique des matériaux composites C/C, Compte-Rendu du CPR friction des composites Carbone/Carbone, Réunion de Villeurbanne, 14-15 mai.

Spear H.E., Dismukes J.P., 1994

Synthetic diamond, The Electrochemical Society Series, Ed. J. Wiley & Sons, New York.

Stempflé P., 2001

Tribologie des matériaux carbonés – étude des mécanismes contrôlant la formation et la stabilité du 3^{ème} corps en frottement sec, Thèse de Doctorat de l'Université de Haute-Alsace, n° 01MULH068.

Stinton D.P. & al, 1986

Ceram. Eng. Sci. Proc., **7**, 7-8.

Stribeck R., 1902

Die wesentlich eigenschaften der gleit- und rollenlager, *Zeitsch. des Vereines Deutscher Ingenieure*, **46**, 38, pp. 1341-1348, pp. 1432-1438.

Suh N.P., 1973

The delamination theory of wear, *Wear*, **25**, pp. 111-124.

Tai N.H. & al., 2002

Mechanical and tribological properties of 2-D carbon/carbon composites densified through pulse chemical vapor infiltration, *Journal of Materials Science*, **37**, pp. 3693-3703.

Takadom J. & al, 1994 a

Correlation between friction coefficient and wear mechanism of SiC/SiC system, *Journal of Materials Science Letters*, **13**, pp. 474-476.

Takadom J. & al, 1994 b

Wear mechanism of silicon carbide: new observations, *Wear*, **174**, pp. 239-242.

Taylor C., 2000

Carbon matrix composites, *Comprehensive Composite Materials*, A. Kelly, C. Zweben, R. Warren (Eds), Pergamon Press, **4**, pp. 387-426.

Thivolle-Morand Y., 2003

Etude du comportement sous sollicitation de contact de céramiques base Si-C et de composites C/SiC(Si), Rapport de stage de DEA, LCTS, janvier-juin 2003.

Trouvat B., 1996

Analyse et optimisation des interfaces dans les composites C/C à renfort fibreux, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux, n° 1635.

Tomizawa H., Fischer T.E., 1986

Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water: hydrodynamic lubrication at low sliding speed obtained by tribochemical wear, *ASLE Transactions*, **30**, 1, pp. 41-46.

Vaidyaraman S. & al, 2001

C/SiC material evaluation for aircraft brake applications, High Temperature Ceramic Matrix Composites HTCMC-4, W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider (Eds).

Venkataraman B., Sundararajan G., 2002

The influence of sample geometry on the friction behaviour of carbon-carbon composites, *Acta Materiala*, **50**, pp. 1153-1163.

Walker P.L., Janov J., 1968

155th Meeting of the Am. Chem. Soc., San Francisco, April 1st-2nd.

Wang D.F., She J.H., Ma Z.Y., 1995

Effect of microstructure on erosive wear behaviour of SiC ceramics, *Wear*, **180**, pp. 35-41.

Wang Y., Hsu S.M., 1996

Wear and wear transition mechanisms of ceramics, *Wear*, **195**, pp. 112-122.

White J.L., Sheaffer P.M., 1989

Pitch-based processing of C-C composites, *Carbon*, **27**, pp. 697-715.

Wu C.C. & al, 1985

Wear and microstructure of SiC ceramics, *Ceram. Eng. & Sci. Proceedings*, **2**, pp. 1023-1039.

Xiao H., Senda T., 1997

Friction and wear of silicon carbide at elevated temperatures, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition*, **105**, 9, pp. 750-755.

Yamada K., Mohri M., 1991

Properties and applications of silicon carbide ceramics, Silicon Carbide Ceramics-1, Elsevier Applied Science, S. Somiya & Y. Inomata (Eds), pp. 13-44.

Yamamoto Y., Ura A., 1991

Wear and friction characteristics of SiC-C ceramics, *Wear of Materials, ASME*.

Yen B.K., Ishihara T., 1994

Wear, **174**, pp. 111-117.

Yen B.K., 1995

Roles of oxygen in lubrication and wear of graphite in dusting and ambient conditions, *Journal of Materials Science Letters*, **14**, pp. 1481-1483.

Yen B.K., 1996

Influence of water vapor and oxygen on the tribology of carbon materials with sp^2 valence configuration, *Wear*, **192**, pp. 208-215.

Yen B.K., Ishihara T., 1996 a

An investigation of friction and wear mechanisms of carbon-carbon composites in nitrogen and air at elevated temperatures, *Carbon*, **34**, 4, pp. 489-498.

Yen B.K., Ishihara T., 1996 b

On temperature-dependant tribological regimes and oxidation of carbon-carbon composites up to 1800°C, *Wear*, **196**, pp. 254-262.

Yen B.K., Ishihara T., Yamamoto I., 1997

Influence of environment and temperature on dusting wear transitions of carbon-carbon composites, *Journal of Materials Science*, **32**, pp. 681-686.

Zambelli G., Vincent L., 1998

Matériaux et contacts, une approche tribologique, Presses polytechniques et universitaires romandes.

Zanoria E., Danyluk S., McNallan M., 1995

Effect of length, diameter and population density of tribological rolls on friction between self-mated silicon, *Wear*, **100**, pp. 437-452.

Zhang L., Zarudi I., 1999

An understanding of the chemical effect on the nano-wear deformation in mono-crystalline silicon components, *Wear*, **225-229**, pp. 669-677.

Zou Z. & al, 2002

The microstructure of C/C composites brake materials and its frictional properties, *Proc. Conf. Carbon 2002*, Shanxi Chungin Audio-Visual Press Ed., Beijing, 15-19 sept.

Zum Gahr K-H., 1998

Wear by hard particles, *Tribology International*, **31**, 10, pp. 587-596.

Documents disponibles en ligne sur Internet :

[1] http://supervroum.free.fr/Conseils_Freins.html

[2] <http://www.messier-bugatti.com>

[3] <http://www.carbonelorraine.com>

[4] <http://www.porsche.com>

[5] <http://www.movit.de/rahmen/ceramic.htm>

Annexes

Détermination des propriétés mécaniques locales par nano-indentation

Dureté

La courbe de décharge est approchée par une loi puissance de type $F(h) = a (h-b)^c$ où F est la charge, h la profondeur d'indentation, a et b sont des constantes [Oliver & Pharr, 1992]. La dureté H est déterminée en considérant la tangente à la courbe $F(h) = a (h-b)^c$ à charge maximale F_{\max} et l'aire de l'empreinte A :

$$H = \frac{F_{\max}}{A}$$

La valeur de A étant calculée à partir de la profondeur résiduelle h_r (déformation plastique) de l'indentation et de l'angle θ de la pointe :

$$A = \frac{9h_r^2 \tan(\theta/2)}{3 - \tan^2(\theta/2)} \text{ en géométrie pyramidale triangulaire idéale}$$

Module élastique

A partir de la rigidité S du contact (ou compliance C avec $C = 1 / S$) correspondant à la pente de la courbe de décharge (caractéristique des propriétés élastiques du matériau), on déduit le module réduit E_r avec l'égalité suivante :

$$S = \frac{dF}{dh} = C_a E_r A_r^{1/2}$$

S rigidité du contact

C_a constante $\{C_a = 0,91 + 22,7/(h_{\max} - 10,3)$

dans le cas d'un indenteur type Berkovitch [Ishikawa & al, 2001]}

E_r module réduit

A_r aire réelle de contact

Il est alors possible de connaître le module élastique du matériau E_M en considérant la formule suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_I^2}{E_I} + \frac{1 - \nu_M^2}{E_M}$$

E_r module réduit

ν_I coefficient de Poisson de l'indenteur

E_I	module élastique de l'indenteur
ν_M	coefficient de Poisson du matériau
E_M	module élastique du matériau

Ténacité

Dans le cas de matériaux fragiles, l'indentation peut initier la propagation de fissures radiales et latérales ; la figure A1-1 illustre ce phénomène pour une pointe de type Vickers. La ténacité locale (microténacité) peut alors être déterminée à partir de la formule suivante [Lawn & al, 1980] :

$$K_{Ic} = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{F_{\max}}{c^{3/2}} \right)$$

K_{Ic}	ténacité
α	constante empirique égale à 0,016 dans le cas d'un indenteur Vickers
E	module élastique
H	dureté
F_{\max}	force normale maximale appliquée
c	longueur de fissure mesurée à partir du centre de l'empreinte

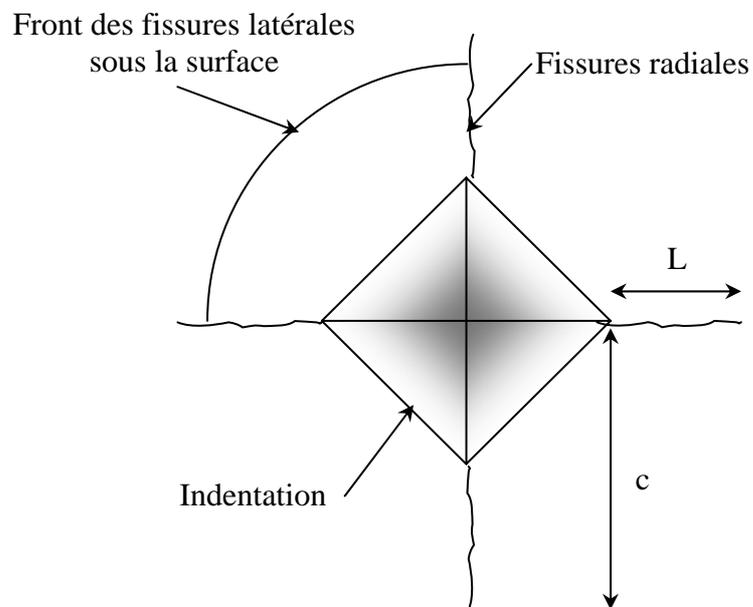


Figure A1-1 : Fissures d'indentation induites par une pointe Vickers à la surface d'un matériau fragile

Données cristallographiques relatives au graphite, au carbure de silicium et au silicium

Plan de diffraction h k l	Distance interréticulaire d (pm)	Angle de diffraction 2θ (°)
0 0 2	338	26,345
1 0 0	214	42,213
1 0 1	204	44,390
0 0 4	168	54,544
1 1 0	123	77,246
1 1 2	116	83,178

Tableau A2-1 : Raies de diffraction les plus intenses pour le graphite-2H
(fiche JCPDS n°41-1487)

Plan de diffraction h k l	Distance interréticulaire d (pm)	Angle de diffraction 2θ (°)
1 1 1	252	36,626
2 0 0	218	41,418
2 2 0	154	60,029
3 1 1	131	71,843
2 2 2	126	75,562

Tableau A2-2 : Raies de diffraction les plus intenses pour le carbure de silicium-3C
(fiche JCPDS n°29-1129)

Polytype	Plan de diffraction h k l	Distance interréticulaire d (pm)	Angle de diffraction 2θ (°)	N° fiche JCPDS
2H	1 0 0	252	35,596	29-1130
4H	1 0 1	258	34,784	29-1127
6H	1 0 2	251	35,728	29-1131
5H	0 0 5	252	35,626	42-1360
15R	0 1 20	154	60,077	22-1301
33R	1 0 10	253	35,481	22-1316

Tableau A2-3 : Raies de diffraction les plus intenses pour les variétés α de carbure de silicium

Plan de diffraction h k l	Distance interréticulaire d (pm)	Angle de diffraction 2θ (°)
1 0 0	267	33,536
0 0 2	252	34,763
1 0 1	236	38,100

Tableau A2-4 : Raies de diffraction les plus intenses pour le carbure de silicium-2H
(fiche JCPDS n°29-1130)

Plan de diffraction h k l	Distance interréticulaire d (pm)	Angle de diffraction 2θ (°)
1 1 1	314	28,443
2 2 0	192	47,303
3 1 1	164	56,122
3 3 1	125	76,379
4 2 2	111	88,056

Tableau A2-5 : Raies de diffraction les plus intenses pour le silicium
(fiche JCPDS n°27-1402)

Le stick-slip ou mouvement saccadé : modèle de Gao

Dans certaines situations, liées aux paramètres mécaniques du système tribologique, le frottement peut devenir instable. Le mouvement n'est pas continu ; il consiste en une succession de phases d'adhérence (stick) et de glissement (slip).

Le modèle de stick-slip développé par Gao repose sur le montage pion-disque illustré à la figure A3-1 : une charge normale M est appliquée sur le pion lié au bâti par un ressort de raideur k et un amortisseur γ . Le disque est en mouvement relatif par rapport au pion ; la vitesse de glissement est V_0 .

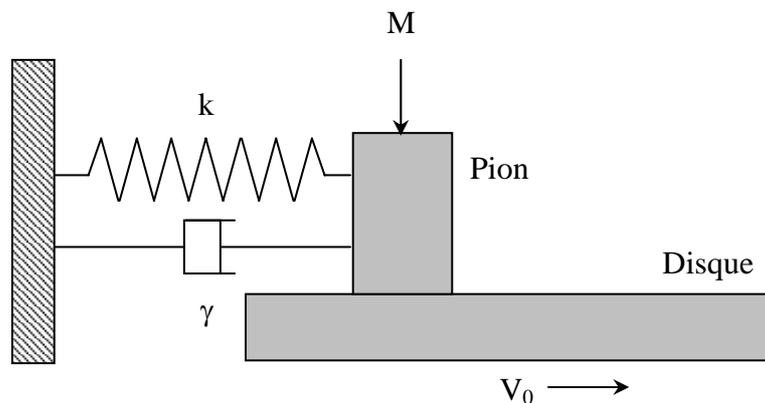


Figure A3-1 : Modèle de stick-slip [Gao, 1995]

Appliqué au pion durant le glissement, le principe fondamental de la dynamique conduit à l'équation différentielle suivante :

$$M \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + kx = F_d(V_r)$$

où la force de frottement dynamique F_d et la vitesse relative V_r entre le pion et le disque sont liées par une relation linéaire du type :

$$F_d(V_r) = F_0 + \alpha(V_0 - \frac{dx}{dt})$$

F_0 et α sont des constantes arbitraires, et V_r est définie par l'égalité suivante :

$$V_r = V_0 - \frac{dx}{dt}$$

x étant la position du pion et t le temps.

Durant la phase de stick (pour laquelle $V_r = 0$), la force de frottement est fonction du coefficient de frottement statique (μ_s). Sous l'effet de la rotation imposée, le pion adhérent au disque subit une force de rappel de la forme :

$$F_s(t_s) - F_k(V_0) = C(M, \gamma).k.V_0.t_s$$

F_s étant la force de frottement statique, t_s la durée de stick et C une constante.

Lorsqu'elle excède $F_s(t) - F_d$, la phase de slip se déclenche (on a alors $V_r \neq 0$).

Gao propose une méthode de détermination graphique de la durée de stick t_s , en considérant l'intersection de la droite de pente $C.k.V_0$ passant par l'origine avec la courbe $F_s(t) - F_d$ (figure A3-2).

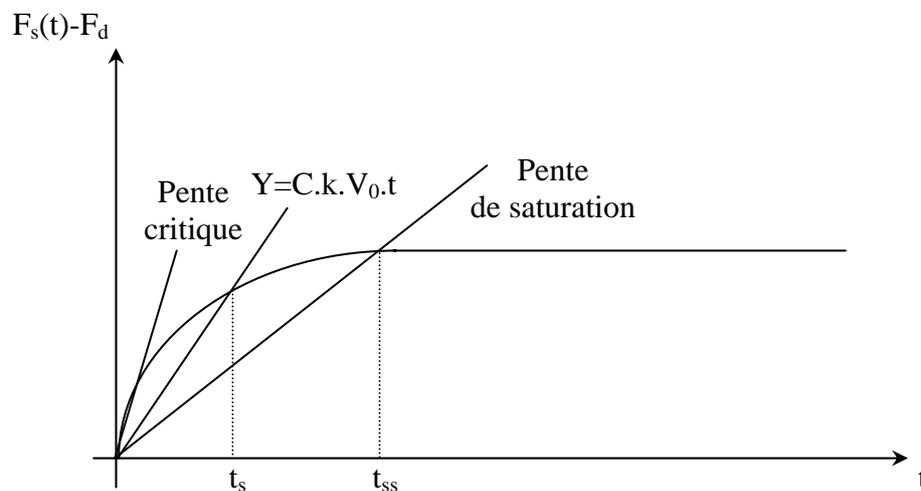


Figure A3-2 : Détermination graphique de la durée de stick [Gao, 1995]

Il est ensuite possible de calculer l'amplitude A du stick-slip (déplacement du pion pendant l'adhérence) à l'aide de la relation :

$$A = V_0.t_s$$

En fonction de la pente de la droite $C.k.V_0$, donc de la valeur de la vitesse de glissement V_0 , on distingue deux cas particuliers :

- $V_0 > V_c$ (vitesse critique) : il n'y a pas d'intersection possible entre la droite et la courbe. L'amplitude des oscillations est nulle, le stick-slip ne se produit pas. On a alors un mouvement de glissement continu,
- $V_0 < V_{ss}$ (vitesse de saturation) : l'amplitude reste constante.

L'évolution de l'amplitude en fonction de la vitesse de glissement est illustrée à la figure A3-3. On note qu'un accroissement de la raideur k ou de l'amortissement γ (C étant une fonction croissante de ce paramètre) induit des variations similaires.

Enfin, ce modèle prend en compte l'effet des paramètres physico-chimiques, dans la mesure où ils gouvernent en partie les valeurs de $F_s(t)$ et de F_d .

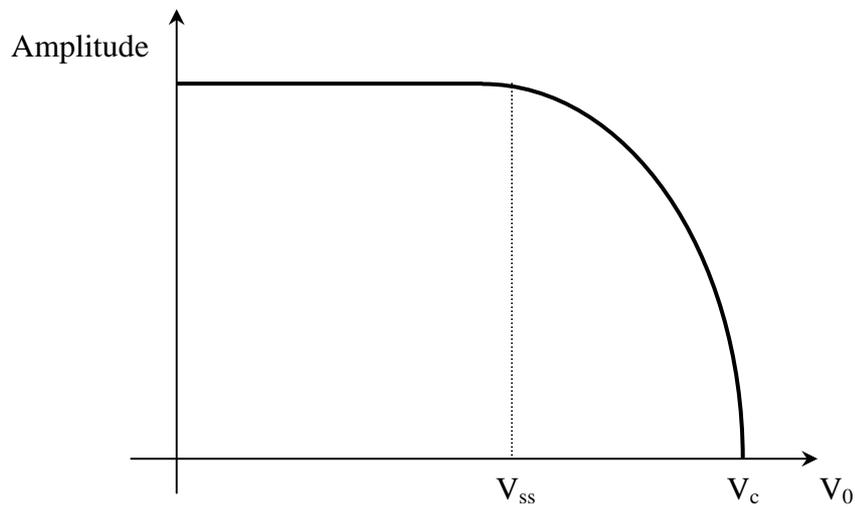


Figure A3-3 : Variation de l'amplitude du stick-slip avec la vitesse de glissement [Gao, 1995]

Tribomètre anneau-anneau de l'ISMCM-CESTI*

Le dispositif a été conçu pour réaliser des essais de frottement à haute énergie, sous air ambiant. Le schéma de principe est illustré à la figure A4-1.

Ses principales caractéristiques sont :

- vitesse : 0,066 à 5 m/s (35 à 2750 tr/min),
- charge : 30 à 5000 N, soit une pression nominale de 0,14 à 22,73 MPa avec les éprouvettes utilisées, dont la surface de contact est de 220 mm² (cf. figure A4-2).

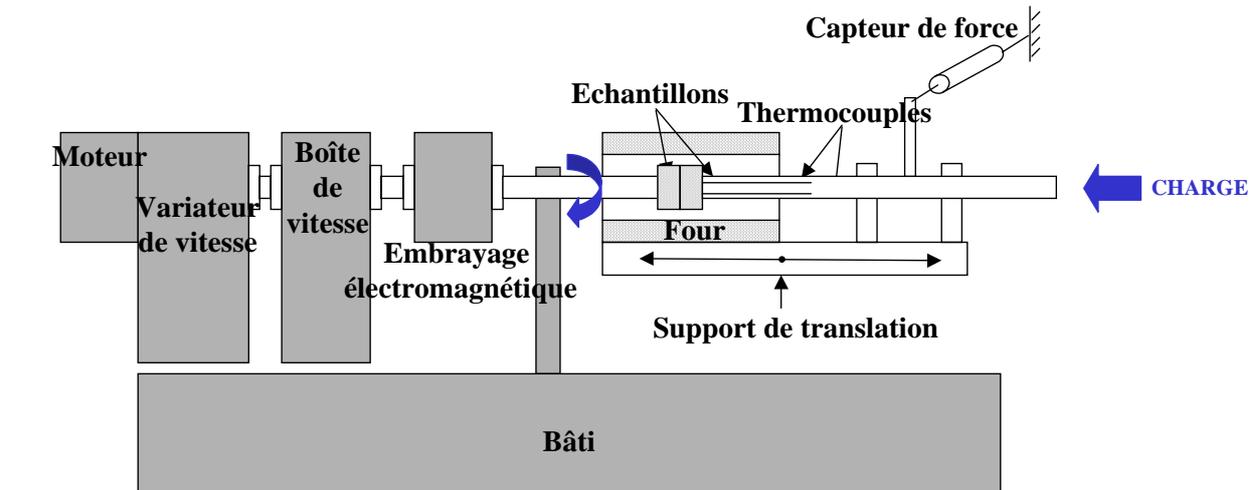


Figure A4-1 : Schéma de principe du tribomètre

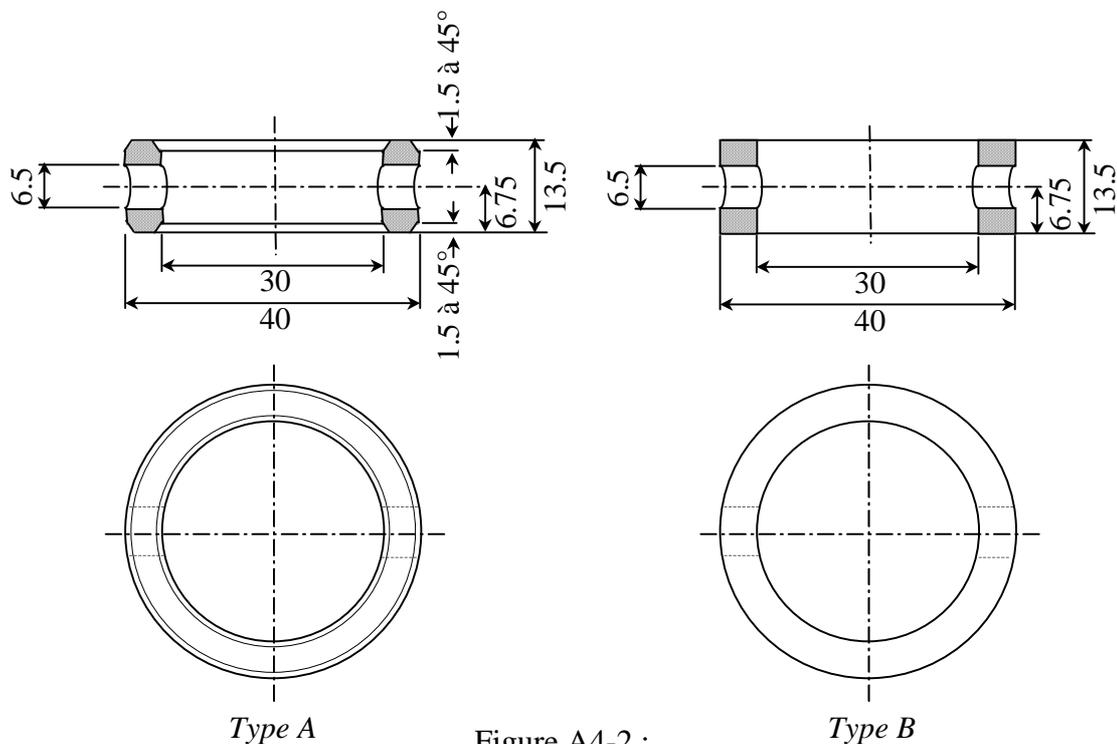


Figure A4-2 :
Géométries des éprouvettes

* Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique – Centre d'Etudes Supérieures des Techniques Industrielles, Saint Ouen

**Comportement d'un wafer de silicium
sous sollicitation de contact locale (nano-indentation)**

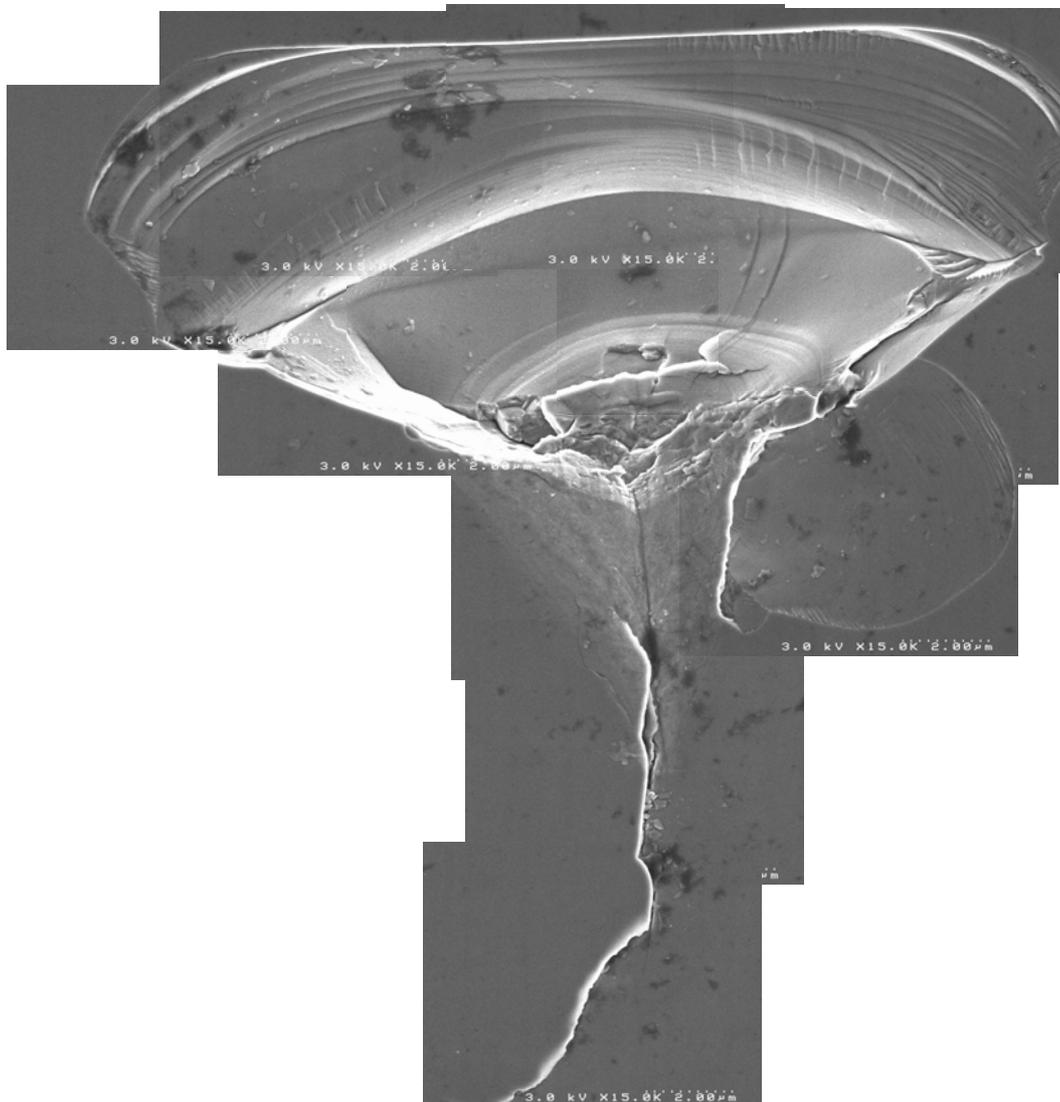


Figure A5-1 : Empreinte réalisée par nano-indentation sur un wafer de silicium
[Y. Thivolle-Morand, G. Chollon, S. Jouannigot (LCTS) / J. Alexis (ENIT*)]
[Thivolle-Morand, 2003]

Comportement tribologique de matériaux composites à fibres de carbone et à matrice céramique dans le système Si-C

Résumé

L'une des méthodes possibles pour agir sur les propriétés de friction des composites C/C consiste à introduire du carbure de silicium dans la matrice. L'objectif de ce travail était d'évaluer l'incidence de cette modification sur le comportement tribologique et d'identifier les mécanismes impliqués. Pour cela, différents composites à matrice hybride ont été élaborés puis testés sur un tribomètre de laboratoire et sur un banc d'essai industriel. Par rapport aux C/C de référence, ces matériaux présentent des coefficients de frottement et des taux d'usures généralement supérieurs, en raison de l'effet abrasif du carbure de silicium. Dans des conditions très sévères, le coefficient de frottement peut diminuer fortement, suite à la mise en place d'un mécanisme proche de la lubrification. Ces résultats mettent en évidence les aspects mécaniques et physico-chimiques de l'action du carbure de silicium sur les propriétés tribologiques des composites à matrice hybride à différentes échelles de sollicitation. Enfin, l'influence de la présence de silicium libre dans la matrice a été abordée.

Abstract

One of the possible ways to control the tribological properties of C/C composites is to introduce some silicon carbide within the matrix. The aim of this work was to evaluate the influence of such modification on the friction behavior and to identify the involved mechanisms. Friction and wear tests were performed on different hybrid matrix composites, using a pin-on-disc tribometer and an industrial bench. Compared to C/C, these materials exhibit higher friction coefficients and wear rates, as a consequence of the abrasive capacity of silicon carbide. For severe conditions, the friction coefficient may drop abruptly, through the occurrence of a mechanism similar to lubrication. These results highlight both mechanical and physico-chemical aspects of the silicon carbide effects on the tribological properties of hybrid matrix composites at various energies. At last, the influence of some free silicon within the matrix was discussed.