



HAL
open science

Elaboration, characterization and wear resistance of SiC / TiB₂ ceramic composites

Carine Blanc

► **To cite this version:**

Carine Blanc. Elaboration, characterization and wear resistance of SiC / TiB₂ ceramic composites. Engineering Sciences [physics]. Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne; Ecole nationale Supérieure des mines de Paris, 1997. English. NNT: . tel-01784230

HAL Id: tel-01784230

<https://hal.science/tel-01784230>

Submitted on 3 May 2018

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

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

A
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE PARIS

N° d'ordre : 167 TD

THESE

Présentée par

Carine BLANC

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en Sciences et Génie des Matériaux

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Préparée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne

**Elaboration, caractérisation et
résistance à l'usure
de composites céramiques SiC/TiB₂**

Soutenue le 18 décembre 1997

Composition du jury

Président :	M. M. BOUSSUGE	EMP, PARIS
Rapporteurs:	M. J.P. BONNET M. D. TREHEUX	ENSCI, LIMOGES ECL, LYON
Examineurs	M. M. BOUGOIN M. P. BOWEN M. F. THEVENOT	Céramiques et Composites, BAZET EPFL, LAUSANNE (Suisse) EMSE, SAINT ETIENNE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE PARIS

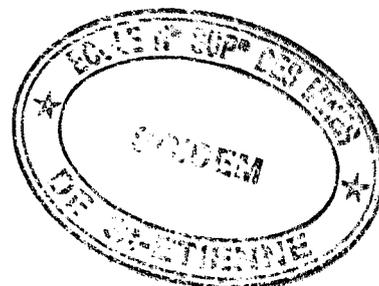
N° d'ordre : 167 TD

THESE

Présentée par

Carine BLANC

pour obtenir le titre de



DOCTEUR en Sciences et Génie des Matériaux

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Préparée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne

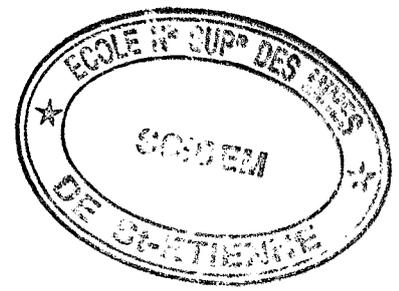
**Elaboration, caractérisation et
résistance à l'usure
de composites céramiques SiC/TiB₂**

Soutenue le 18 décembre 1997

Composition du jury

Président :	M. M. BOUSSUGE	EMP, PARIS
Rapporteurs:	M. J.P. BONNET	ENSCI, LIMOGES
	M. D. TREHEUX	ECL, LYON
Examineurs	M. M. BOUGOIN	Céramiques et Composites, BAZET
	M. P. BOWEN	EPFL, LAUSANNE (Suisse)
	M. F. THEVENOT	EMSE, SAINT ETIENNE





REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le Département Céramiques Spéciales de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, en collaboration avec le Département Matériaux-Mécanique-Physique de l'Ecole Centrale de Lyon, et l'entreprise Céramiques et Composites de Bazet.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur François THEVENOT pour son accueil, son soutien, sa confiance et l'autonomie qu'il m'a laissée. Je tiens à remercier également Monsieur Daniel TREHEUX pour avoir permis mon intégration au sein de son laboratoire, pour les discussions fructueuses qu'il m'a accordées, et enfin pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie aussi Monsieur Michel BOUSSUGE pour avoir accepté la présidence du jury, et pour avoir formulé un avis critique sur la partie mécanique de ce travail.

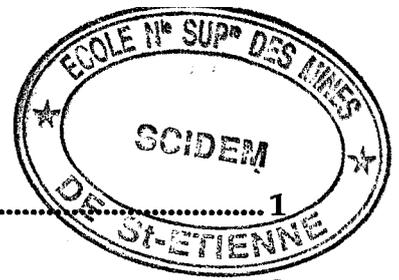
Mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Pierre BONNET qui a accepté d'être rapporteur. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Michel BOUGOUIN et Monsieur Paul BOWEN, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour leur participation au jury de thèse.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du laboratoire de céramiques, ainsi que toutes les personnes, permanents et thésards de l'Ecole des Mines, pour les échanges scientifiques et amicaux au cours de cette thèse. Je pense tout particulièrement à Paul JOUFFREY pour m'avoir fait découvrir le monde passionnant de la microscopie à balayage, à Dominique GOEURIOT pour la Microscopie en Transmission, à Patrice GOEURIOT, à Gilles BLANC pour son soutien sans faille pour le polissage des échantillons, à Marie-Claude MATHAIS pour l'agilité de ses doigts et son aide au quotidien, à Georges TRIBOULET pour son soutien et ses connaissances du vide, à André GAULT pour sa rapidité à trouver des solutions à mes problèmes, à Pierre IGIER pour la qualité de son travail, à Florence AVONDO, et à Gaby BRAYET, Danièle CHAVANNE et René GOUTTE pour leur soutien technique. Je pense également à François, Jacqueline, Alice, Carole, François, César, Cécile, Djamel, Sandrine, Céline, Olivier, Florence, et plus récemment Christophe et Florent.

1900

1900

1900



INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I - Etude bibliographique.....	3
I - 1 - Elaboration et propriétés des matériaux.....	3
I-1-1- Introduction	3
I-1-2- Le Carbure de Silicium.....	3
I-1-2-1- Structure du SiC.....	3
I-1-2-2- Frittage du SiC	4
I-1-2-3- Les applications	6
I-1-3- Les composites à matrice SiC.....	6
I-1-3-1- Les composites SiC/TiC.....	6
I-1-3-2- Les composites SiC/particules de borures métalliques.....	7
I-1-4- Le cas des composites SiC/TiB ₂	7
I - 2 Etude bibliographique de l'usure	9
I-2-1- Introduction	9
I-2-2- Définition de la tribologie	9
I-2-3- Les acquis de la tribologie	11
I-2-4- La chronologie de l'usure.....	12
I-2-5- Le circuit tribologique.....	12
I-2-6- Les mécanismes d'accommodation de vitesse	14
I-2-7- Application aux céramiques	16
I-2-7-1- Les mécanismes d'usure.....	17
I-2-7-2- Influence de la charge normale sur les mécanismes d'usure	18
I-2-7-3- Relations propriétés mécaniques-usure.....	18
I-2-7-4- Rôle du troisième corps.....	19
I-2-8- Comportement tribologique du carbure de silicium et des composites à matrice SiC	21
I-2-8-1- Les mécanismes d'usure.....	21
I-2-8-2- Les paramètres influençant l'usure	24
 Chapitre II- Elaboration et caractérisation des matériaux, résultats.....	 29
II-1- Elaboration des matériaux.....	29
II-1-1- Les poudres utilisées	29
II-1-2- Matériaux en cru.....	32
II-1-2-1- Préparation de la barbotine.....	32
II-1-2-2- Préparation des échantillons en cru	32

II-1-3- Matériaux frittés	36
II-1-4- Densité des échantillons frittés	38
II-1-5- Analyse par Rayons X.....	43
II-2- Caractérisations microstructurales des matériaux.....	43
II-2-1- Microscopie optique, analyse d'images	43
II-2-2- Microscopie Electronique à Balayage	48
II-2-3- Microscopie à Force Atomique (AFM)	50
II-2-4- Microscopie Electronique en Transmission.....	52
II-3- Caractérisations mécaniques des matériaux.....	57
II-3-1- Dureté	57
II-3-2- Ténacité	58
II-4- Conclusion	65
Chapitre III - Résistance à l'usure	67
III-1- Procédure expérimentale	67
III-1-1- Appareillage (tribomètre).....	67
III-1-2- Les échantillons.....	68
III-1-3- Volumes d'usure.....	68
III-1-4- Tests	70
III-2- Résultats d'usure - Couples homogènes.....	71
III-2-1- Usure dans l'air.....	71
III-2-1-1- Usure des plans	71
III-2-1-2- Usure des pions.....	75
III-2-1-3- Coefficients de frottement.....	78
III-2-2- Usure dans l'eau	79
III-2-2-1- Usure des plans.....	79
III-2-2-2- Usure des pions.....	81
III-2-2-3- Coefficients de frottement	83
III-2-3- Conclusions.....	84
III-3- Résultats d'usure - Couples inhomogènes: Frottement d'une bille SiC contre un plan composite.....	85
III-3-1- Usure dans l'air.....	85
III-3-1-1- Usure des plans	85
III-3-1-2- Usure de la bille SiC	86
III-3-1-3- Coefficients de frottement.....	88

III-3-2- Usure dans l'eau.....	89
III-3-2-1- Usure des plans.....	89
III-3-2-2- Usure de la bille SiC.....	91
III-3-2-3- Coefficients de frottement.....	92
III-3-3- Conclusions.....	93
III-4- Résultats d'usure - Couples inhomogènes: Frottement de pions composites contre un plan SiC.....	94
III-4-1- Usure dans l'air.....	94
III-4-1-1- Usure des plans SiC.....	94
III-4-1-2- Usure des pions composites.....	95
III-4-1-3- Coefficients de frottement.....	97
III-4-2- Usure dans l'eau.....	98
III-4-2-1- Usure des plans SiC.....	98
III-4-2-2- Usure des pions composites.....	99
III-4-2-3- Coefficients de frottement.....	101
III-4-3- Conclusion.....	101
III-5- Discussion - conclusions.....	102
CONCLUSION GENERALE.....	105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	107

1. Introduction

2. Méthodologie

3. Résultats

4. Discussion

Introduction générale

Les travaux présentés ici résultent du projet commun au laboratoire de Céramiques Spéciales et à l'entreprise Céramiques et Composites de réaliser de nouveaux composites, à base de carbure de silicium, résistant mieux à l'usure que le carbure de silicium seul.

Les compétences et les moyens de l'Ecole Centrale de Lyon en usure, ont également été mis à contribution pour cette étude (à noter la thèse d'Alice Médevielle effectuée récemment dans ce cadre sur la zircone).

Le carbure de silicium, présentant un faible coefficient de frottement, une grande dureté, une bonne résistance à l'abrasion, une conductivité thermique élevée et une excellente résistance à la corrosion par les bases et les acides forts, est très attractif pour des applications tribologiques dans des fluides corrosifs ou abrasifs. Ainsi, dans le secteur de l'industrie chimique et pétrochimique, les applications les plus répandues de ces matériaux sont les garnitures mécaniques et les paliers lisses, composants des pompes industrielles. Les bagues en SiC sont également largement utilisées pour les joints tournants des pompes à eau d'automobiles.

L'usure des bagues doit être minimale aussi bien en milieu liquide qu'à sec afin de répondre aux exigences de performances, de fiabilité et de sécurité.

Nous avons donc, dans un premier temps, examiné la bibliographie afin d'élaborer par frittage réactif des matériaux composites céramiques-céramiques.

Notre choix s'est porté sur des composites SiC/TiB₂ (réalisés à partir de TiO₂, B₄C et C) pour deux raisons :

- le mélange initial des poudres peut être réalisé en milieu aqueux; la poudre de TiO₂ submicronique est disponible à coût relativement faible.
- le frittage réactif doit permettre d'obtenir des composites submicroniques, dont le principal avantage est de réduire le déchaussement des particules lors

du frottement. De plus, une lubrification par tribo-oxydation (formation de TiO_2 , B_2O_3 , et SiO_2) doit conduire à une réduction de l'usure.

Nous avons ensuite optimisé l'élaboration de nos matériaux en frittage naturel, pour trois compositions différentes :

SiC/5% vol. TiB_2 , SiC/10% vol. TiB_2 , et SiC/15% vol. TiB_2 .

Une fois les matériaux frittés, nous avons caractérisé leur microstructure par microscopie optique, analyse d'images, microscopie à balayage, à force atomique, et en transmission, afin de déterminer la taille et la répartition de la seconde phase dispersée. Nous avons enfin mesuré leurs propriétés mécaniques (dureté, ténacité).

Dans un dernier temps, nous avons effectué des tests d'usure afin d'évaluer leur résistance à l'usure, et de comprendre leur comportement. Ces tests ont été conduits avec différentes configurations (utilisation d'un carbure de silicium de référence, frottement entre des matériaux de même nature, de nature différente, et inversion des antagonistes), et dans deux environnements (air et eau); ceci afin d'établir une classification entre les différents matériaux, et de comprendre les mécanismes mis en jeu.

Chapitre I - Etude bibliographique

I. 1-Elaboration et propriétés des matériaux

I. 1. 1 Introduction

Les composites à matrice céramique sont l'objet de nombreuses recherches.

En effet, les céramiques monolithiques ont comme principales qualités leur réfractarité, leur inertie chimique, leur faible conductibilité thermique, et leur résistance à l'abrasion. Par contre, elle sont fragiles, peu tenaces et présentent une faible déformation à la rupture.

Les composites à matrice céramiques sont ainsi développés pour augmenter la ténacité des matériaux tels que le carbure de silicium.

I. 1. 2. Le Carbure de Silicium

Avec d'autres céramiques comme l'alumine Al_2O_3 , la zircone ZrO_2 ou le nitrure de silicium Si_3N_4 , le carbure de silicium fait partie des céramiques les plus largement utilisées. En effet, ses bonnes propriétés à hautes températures, sa dureté élevée (22 GPa), sa résistance à l'abrasion et à la corrosion en font un matériau de structure très apprécié.

I. 1. 2. 1. Structure du SiC

Le carbure de silicium est un composé stoechiométrique bien défini par le diagramme de phases établi par SCACE et SLACK [SCAC 70] à une pression supérieure à 35 bars : il présente une réaction péritectique à 2830°C (fig. 1).

C'est un matériau fortement covalent existant sous les formes β et α , appelées respectivement formes 'basse' et 'haute' température.

La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ s'effectue vers 2100°C mais elle dépend des impuretés, de l'atmosphère gazeuse et de la pression. La structure

cristallographique de la forme β est cubique alors que celle de la forme α est hexagonale ou rhomboédrique.

Etant donnée l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques, la structure de base du SiC est construite à partir d'un tétraèdre : chaque atome de silicium est entouré de 4 atomes de carbone et vice-versa. Des couches successives de tétraèdres se superposent de 2 façons différentes : de manière parallèle (notée 'a') ou antiparallèle (notée 'b') (figure I-2). Les combinaisons de couches 'a' et 'b' conduisent à une périodicité à grande distance et donc à de très nombreux polytypes (plus de 2000).

En fait les polytypes les plus courants sont 6 H (aaa bbb), 15 R (aaa bb)₃, 4H (aabb) pour le SiC α , et 3 C (aaa) pour le β [SHAF69].

I. 1. 2. 2. Frittage du SiC

Le carbure de silicium a longtemps été réputé pour sa mauvaise aptitude au frittage en raison de son caractère fortement covalent.

En ce qui concerne le frittage naturel en phase solide, PROCHAZKA [PROC 74] a montré que le rapport élevé de l'énergie des joints de grains sur l'énergie de surface γ_{jg}/γ_s (dû à la présence d'une fine couche de silice en surface des grains de SiC) rend le frittage du matériau difficile. L'ajout de carbone, réduisant en surface la silice et tout le silicium libre, augmente l'énergie de surface, tandis que l'ajout de bore, ségrégeant aux joints de grains sous forme de B₄C amorphe, diminuerait leur énergie. L'action combinée du bore et du carbone conduit alors à la diminution de γ_{jg}/γ_s , et donc à une amélioration de la densification du matériau.

GRESKOVICH [GRES 76] ajoute que les mécanismes de frittage prépondérants (diffusion en surface et évaporation-condensation) sans toutefois contribuer à la densification, ainsi que le grossissement de grains, sont inhibés par la présence de bore à basse température (<1500°C), favorisant ainsi la densification à température plus élevée. La densification commence vers 1500°C avec une diminution de la surface spécifique. La densité augmente avec la température de frittage jusqu'à 1900°C environ, mais une température de 2050 à 2100°C est nécessaire pour obtenir des densités théoriques supérieures à 95 %. Pour le frittage naturel en phase solide, aucun autre système d'ajouts vraiment efficace n'a été découvert [TANA 91]. L'ajout d'aluminium en plus du bore et du carbone conduit à la formation d'une phase liquide, ou à une croissance des grains, ou encore à la précipitation de phases "parasites".

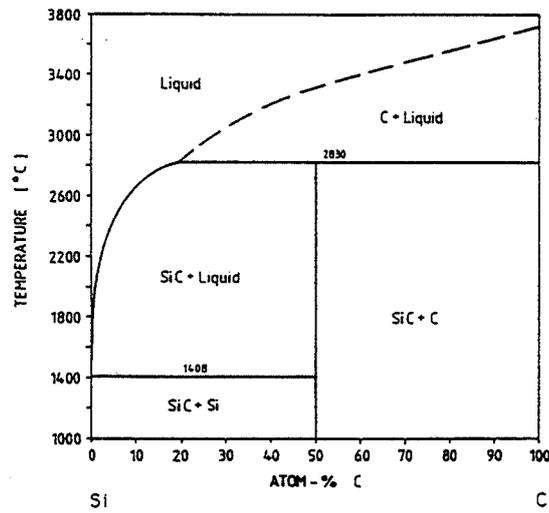


Figure I-1 : Diagramme de phases silicium-carbone [SCAC 70]

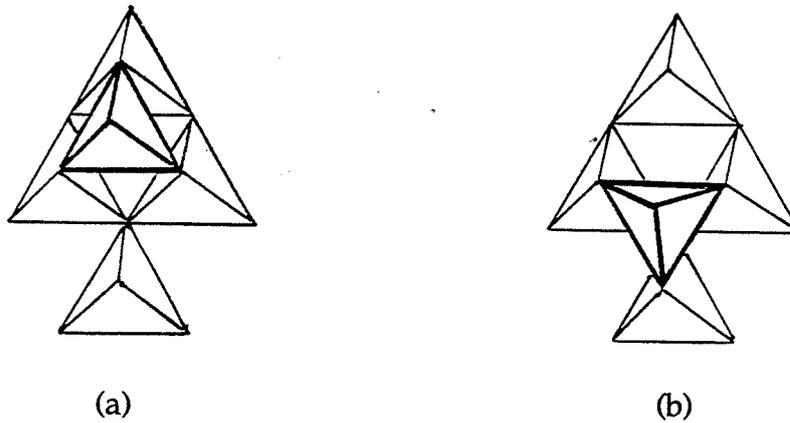


Figure I-2 : orientation des tétraèdres en couches hexagonales successives :
 (a) "parallèles" (b) "anti-parallèles" [SHAF 69]

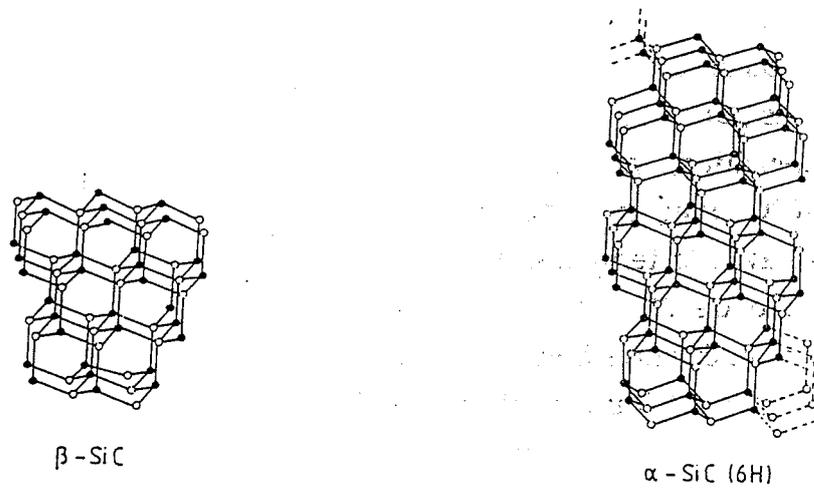


Figure I-3 : polytypes de SiC

I-1-2-3 Les applications

Les principales applications industrielles du Carbure de Silicium (K_{1c} d'environ $3,5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, σ_f d'environ 450MPa) sont les suivantes:

- bagues pour pompes industrielles
- bagues de pompes à eau pour l'automobile, et de pompes pour l'électro-ménager
- paliers d'arbres; tubes pour échangeurs de chaleur; blindages
- en petites quantités, des filtres à métaux liquides pour les superalliages.
- applications optiques pour les télescopes spatiaux

I. 1. 3. Les composites à matrice SiC

Pour augmenter la ténacité des matériaux à base de carbure de silicium, des composites à matrice SiC ont été étudiés. Le renforcement est souvent réalisé par la dispersion d'une seconde phase (sphères, plaquettes ou aiguilles). Une augmentation de ténacité s'obtient en créant des mécanismes dissipatifs absorbant de l'énergie lors de la propagation des fissures. Deux solutions sont possibles :

- les transformations de phase induites sous contrainte. C'est le cas pour la zircone, où des particules métastables quadratiques vont se transformer en particules monocliniques avec une variation de volume positive : cette transformation martensitique se fait sans diffusion, avec uniquement une réorientation des atomes les uns par rapport aux autres et une modification des longueurs des liaisons.

- les effets d'interface : on crée des discontinuités de matière sous forme de particules ou de fibres de façon à dévier la fissure autour ou à l'arrière de la discontinuité.

Dans les deux cas, de l'énergie est absorbée en front de fissure, la fissure est freinée, d'où une augmentation de la ténacité.

Le développement du carbure de silicium a eu lieu dans le domaine des composites à dispersoïdes, la seconde phase introduite étant un carbure (TiC) ou un borure (TiB_2 , Nb B_2 , Zr B_2) ([MEST 90], [WEI 84], [TANA 95]).

I. 1 3. 1. Les composites SiC/TiC

Des composites SiC-TiC ont été élaborés par pressage à chaud ([WEI 84], [ENDO 90]).

Le TiC est un matériau de composition non stoechiométrique usuellement décrit par Ti C_x ($x : 0,52 - 0,98$). Il possède une dureté élevée (3200H_V).

L'incorporation de TiC dans une matrice SiC permet d'améliorer les propriétés mécaniques : ENDO et WEI ont montré que la ténacité et la résistance à la flexion sont nettement améliorées lorsqu'on incorpore 20 % en volume de TiC : $K_{1c} \approx 6 \text{ MPa } \sqrt{\text{m}}$, $\sigma_f \approx 700 \text{ MPa}$. Le renforcement est dû à un mécanisme de déviation de fissure : la différence de coefficient de dilatation entre la matrice SiC ($\alpha_{\text{SiC}}=4,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et TiC ($\alpha_{\text{TiC}}=7,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) engendre des contraintes résiduelles dans le matériau composite, et les fissures sont ainsi déviées autour des particules de TiC (diamètre moyen de TiC $\approx 2 \text{ } \mu\text{m}$).

I. 1.3. 2. Les composites SiC / particules de borure métalliques

TANAKA et al [TANA 95] ont élaboré, par frittage naturel, des composites SiC/NbB₂, SiC/TaB₂, SiC/TiB₂ et SiC/Zr B₂. La poudre initiale de SiC est de type β . Les composites obtenus montrent une augmentation sensible de la ténacité (1,5 à 1,7 fois supérieure à celle du SiC monolithique). Le renforcement est dû à une augmentation de la taille et à l'allongement des grains de en plaquettes SiC qui subissent la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Le comportement tenace peut être expliqué par le mécanisme de pontage des grains. Toutefois, ils ont montré que le grossissement exagéré de grains de SiC est supprimé par la présence des particules de borure métallique.

Des composites SiC / borures métalliques (TiB₂, NbB₂, CrB₂, ZrB₂) ont également été préparés par frittage réactif à chaud par TANI et WADA [TANI 91 B]. Les borures sont obtenus par réaction entre l'oxyde, B₄C et le carbone à des températures inférieures à celle du début de frittage de SiC. Les matériaux dans lesquels les particules de borures sont fines et uniformément dispersées, présentent une résistance mécanique supérieure aux autres. Ceci implique qu'il est préférable d'utiliser une poudre initiale d'oxyde de granulométrie fine pour obtenir un matériau résistant.

I. 1. 4. Le cas des composites SiC/TiB₂

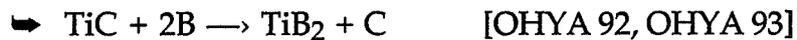
Deux voies ont été suivies pour fabriquer ces matériaux :

- * l'incorporation initiale de poudre commerciale de TiB₂.
- * la formation de TiB₂ par frittage réactif.
 - Dans le premier cas, Yoon et al [YOON 95] ont montré l'influence de la taille et du taux des particules de TiB₂ ($\leq 23 \%$ en volume). Par contre, au delà d'une taille critique de TiB₂ ($\sim 6 \text{ } \mu\text{m}$), les propriétés diminuent en raison du déchaussement des particules.

Mc Murthy et al [MURT 87] ont étudié les propriétés de composites SiC/TiB₂: ils ont constaté une augmentation de 90% de la ténacité par rapport à celle du SiC monolithique.

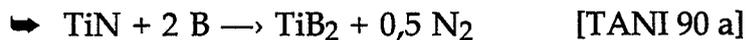
Pour Janney [JANN 87], cette augmentation est de 45%. Brett [BRETT 93] observe aussi un renforcement, mais montre qu'il disparaît pour une température de 1600 °C.

- Dans le cas du frittage réactif, trois réactions *in situ* ont été étudiées :



Les particules de TiB₂ sont formées par réaction entre TiC et B. Cette réaction s'accompagne d'une augmentation de volume (différence de volume entre TiC et B, et les produits de la réaction : TiB₂ et C), qui peut induire la formation de fissures si la montée en température est trop rapide.

Une densification élevée, supérieure à 98 % de densité théorique, peut être atteinte dans des conditions optimales (ajouts de B et C) par frittage naturel. Du point de vue des propriétés mécaniques, la ténacité est augmentée d'environ 30% par rapport au SiC monolithique. Ceci s'explique par la déviation du front de fissure par les particules de TiB₂ et de carbone.



Le pressage à chaud partiellement réactif d'un mélange de SiC, TiN et B a été réalisé pour élaborer des composites SiC/TiB₂. La formation de TiB₂ commence à 1100 °C et se termine après un maintien à 1800 °C pendant 1 heure. Elle est favorisée sous vide.

La taille moyenne des particules obtenues est d'environ 1µm, et la ténacité est augmentée de 50% par rapport au SiC monolithique. Par contre, cette technique revient assez cher en raison du coût de la poudre de bore, et de l'utilisation du pressage à chaud.



Le principal inconvénient des méthodes précédentes est ici évité : des poudres de TiO_2 submicroniques sont disponibles à un coût peu élevé (contrairement à TiB_2 , TiC ou B). De plus, les poudres de B_4C et de C peuvent aussi être mélangées dans l'eau.

Les barbotines sont atomisées, puis la poudre obtenue est pressée à chaud à 2150°C pendant 1 heure. La réaction s'effectue à 1400°C sous vide pendant 4 heures sans application de pression.

Les microstructures obtenues par frittage sous charge sont caractérisées par la présence de particules de TiB_2 uniformément dispersées mais de taille supérieure à $2\ \mu\text{m}$.

Dans le cas où les auteurs effectuent un frittage naturel, des densités de 96% (pour 20 % vol. TiB_2) sont atteintes et les particules de TiB_2 ont également une taille supérieure à $2\ \mu\text{m}$.

I-2 - Etude bibliographique de l'usure

I-2-1 - Introduction

Dans cette partie, nous allons tout d'abord nous intéresser à la tribologie en général afin de mieux comprendre ce qui peut se passer lors d'un test de frottement. Nous nous intéresserons tout particulièrement à la notion de "troisième corps".

Ensuite, nous examinerons le cas particulier des céramiques, et enfin celui du SiC et des composites à matrice SiC .

I-2-2 - Définition de la tribologie

La tribologie recouvre l'étude de la lubrification, du frottement et de l'usure. Elle fait appel à la fois à la mécanique et à la physique des volumes et des surfaces.

La mécanique du frottement a été tout d'abord étudiée par Léonard de Vinci en 1500, puis par Amontons en 1699 [BERT 92]. Amontons a proposé le premier un formalisme du frottement sec en reliant la force normale et la force tangentielle par le coefficient de frottement (figure. I-4).

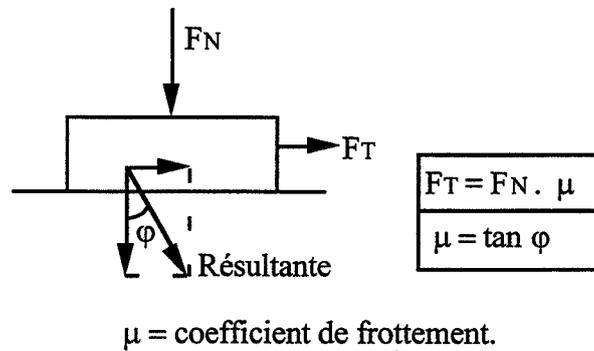


Figure. I-4 : Définition du coefficient de frottement

Plus tard, Coulomb introduira la notion de frottement lubrifié. Reynolds, enfin, parlera de lubrification hydrodynamique qui permet de déterminer en tout point de contact le profil de vitesse du fluide, et la distribution des contraintes normales et tangentielles [BERT 92].

Le frottement a pour origine les interactions entre les aspérités où se produisent des phénomènes de dissipation d'énergie pendant les différents stades de la formation et de la séparation des micro-contacts.

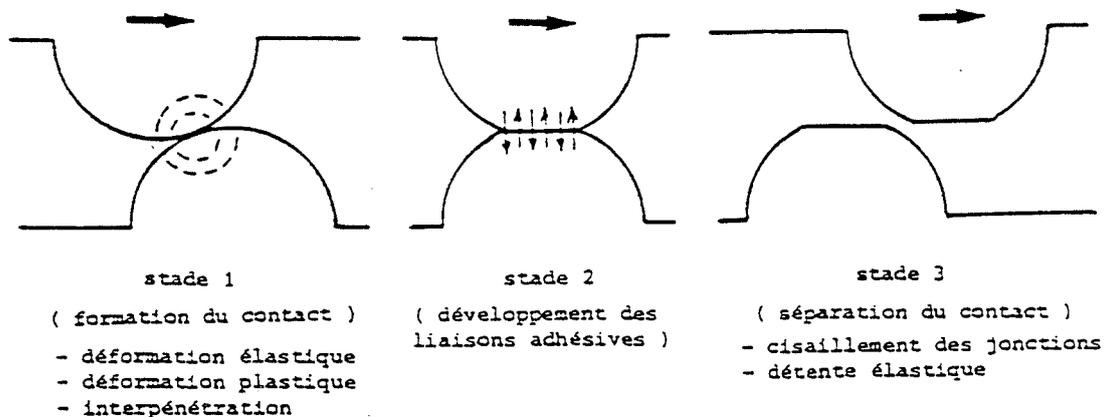


Figure I-5: origine du frottement [DENA 86].

L'usure sera définie par l'élimination progressive de matière et son éjection de l'interface. Elle débute par des déformations, et se termine par la rupture causée par des contraintes de contacts dues aux forces normales et tangentielles [FISC 92].

Au cours des 40 dernières années, l'approche de la tribologie a beaucoup évolué. Après de vaines tentatives pour rechercher des lois de frottement qui soient des propriétés intrinsèques des premiers corps, c'est-à-dire des massifs qui bordent le contact, la tribologie a évolué vers la tribologie des surfaces qui voulait que le frottement soit une propriété intrinsèque des surfaces. Enfin, en introduisant la notion d'interface, la tribologie des interfaces a fait le lien entre les deux précédentes approches. Le frottement n'est alors plus une propriété intrinsèque des premiers corps, mais une propriété d'usage.

I-2-3 - Les acquis de la tribologie

Citons ce qui est bien connu [GODE 84 et 86].

- les surfaces sont rugueuses. Des contacts locaux s'établissent au sommet des aspérités.
- des surfaces "propres" adhèrent les unes aux autres. Mais des écrans naturels ou artificiels peuvent limiter l'adhérence entre ces solides. Les surfaces sont couvertes d'un ou plusieurs écrans statiques (couche d'adsorption, d'oxydation, d'écrouissage).
- ces écrans statiques sont fragiles et peuvent être détruits par le frottement. Ils peuvent se reconstituer par interaction entre les solides et l'atmosphère.

L'usure peut être :

- régulière (ou douce), ce qui correspond à l'élimination des écrans.
- destructrice si les écrans ne jouent pas leur rôle.

La destruction de ces écrans par le frottement suppose la création de débris qui sont "piégés" dans l'espace confiné formé par le contact. La notion d'écran dynamique (ou troisième corps) doit alors s'ajouter à celle d'écran statique.

I-2-4 - La chronologie de l'usure

Un nombre élevé de paramètres et de phénomènes gouvernent le frottement et l'usure. On peut cependant noter l'enchaînement suivant :

- destruction de la surface (élimination des écrans statiques)
- formation et piégeage des particules d'usure
- formation d'un écran dynamique ou troisième corps (formation d'un lit de poudre qui sépare les premiers corps)
- vie propre de ce troisième corps dans le contact.

La vie propre du troisième corps, une fois formé, dépend de tous les paramètres qui contrôlent son maintien dans le contact ou son élimination :

1. l'adhérence entre premiers et troisième corps
2. l'autoadhérence des particules (sensible à l'environnement car la surface spécifique des débris est élevée)
3. la forme du contact :
 - ouvert (sphère/plan), il piège peu les débris et s'use beaucoup.
 - fermé (rotule), il les piège tous et s'use peu.
4. l'environnement vibratoire (un système qui vibre piège moins qu'un système qui vibre peu).
5. la rhéologie du troisième corps : des débris qui se compactent bien s'éliminent moins facilement que des débris qui ne se compactent pas (écoulement du troisième corps).

I-2-5 - Le circuit tribologique

Le circuit tribologique regroupe les différents débits de matière identifiés à l'intérieur et à l'extérieur du contact (Fig. I-6). Ces débits sont de trois types :

- le débit source ou alimentation du contact. Ce débit est obtenu par détachement de particules lors de la dégradation des premiers corps ou par alimentation externe en troisième corps artificiel tels que des lubrifiants solides.
- le débit interne ou circulation du troisième corps dans le contact.
- le débit externe ou éjection du troisième corps hors du contact.

Ce dernier se scinde en deux :

- le débit de recirculation qui correspond au débit des particules qui seront réintroduites dans le contact.
- le débit d'usure qui correspond au débit des particules qui ne seront jamais réintroduites dans le contact.

L'usure correspondra donc au débit du troisième corps définitivement perdu pour le contact. Seules les particules détachées qui seront définitivement perdues par le contact seront appelées particules d'usure. Le troisième corps sera donc l'élément déterminant de la vie du contact. Ainsi la tribologie des interfaces a d'abord traité de la portance des particules de troisième corps et de la relation entre l'usure et le débit du troisième corps, puis plus récemment de l'accommodation de vitesse entre les premiers corps [BERT 88, VINC 90, BERT 91].

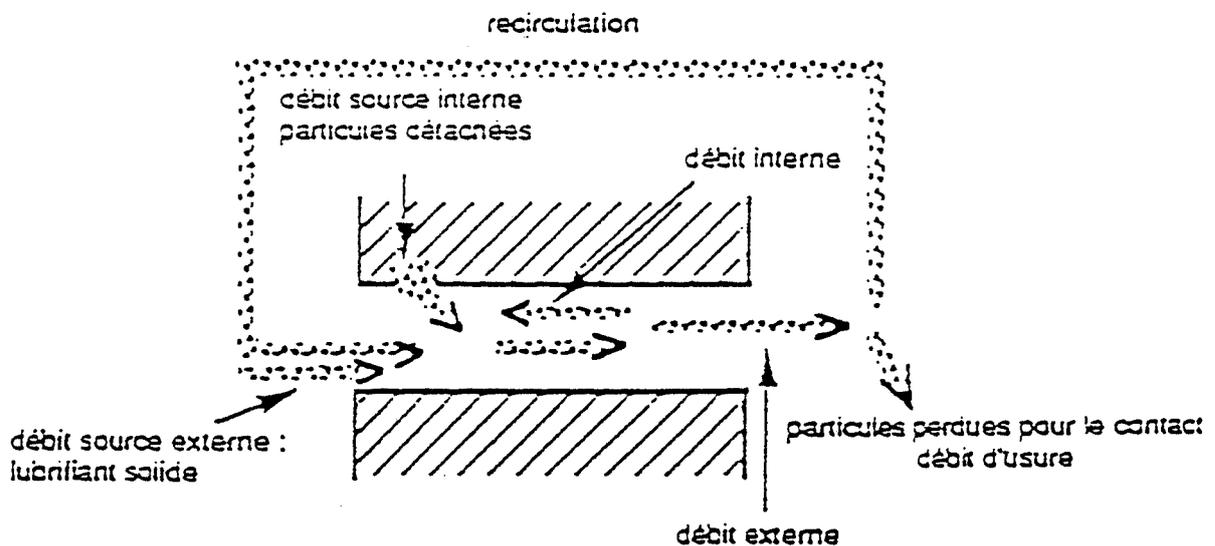


Figure. I-6 : Circuit tribologique ([BERT 92])

I-2-6 - Les mécanismes d'accommodation de vitesse

Puisqu'on ne peut pas avoir de discontinuité de vitesse entre deux corps, les vitesses des deux premiers corps seront accommodées par le troisième corps (figure I-7).

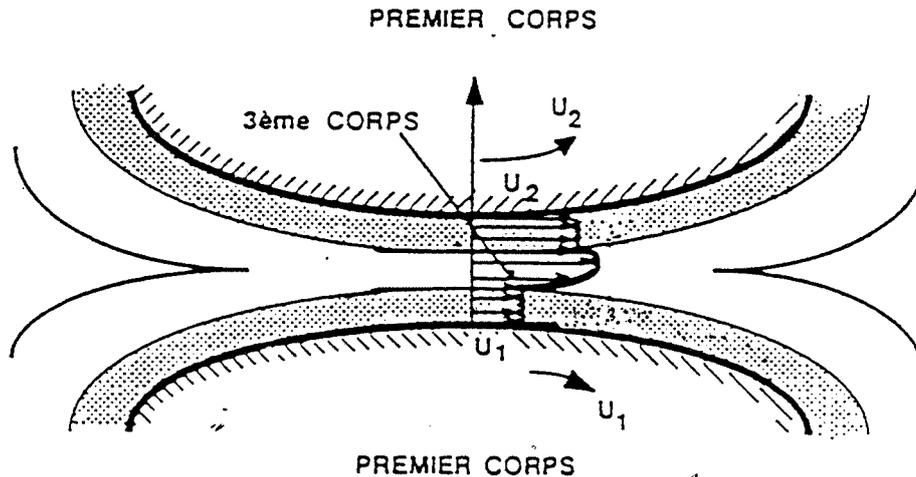


Figure I-7 : Accomodation de vitesse entre les deux premiers corps [BERT 88a]

Le concept d'accommodation de vitesse a permis d'analyser avec plus de finesse les sites et les modes qui, à l'interface des deux corps frottants, participent à l'accommodation de vitesse entre ces corps. Cinq sites et quatre modes ont été identifiés (figure I-8).

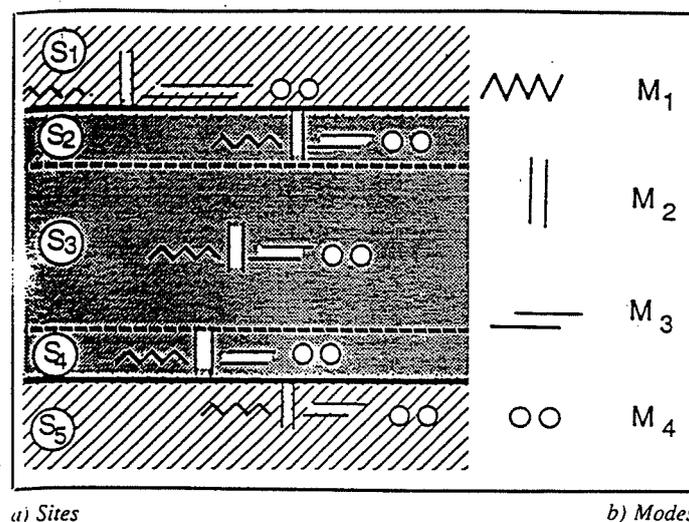


Figure I-8 : sites et modes d'accommodation de vitesse [VINC 90].

La figure I-8 représente les cinq sites et les quatre modes d'accommodation :

* Les sites S_i :

- les premiers corps correspondent aux sites S_1 et S_5
- le troisième corps correspond aux sites S_2 , S_3 et S_4 (les écrans)

* Les modes M_j :

- mode élastique M_1 : mécanisme réversible de déformation élastique
- mode de rupture M_2 : mécanisme irréversible de rupture normale du matériau à la surface de contact
- mode de cisaillement M_3 : mécanisme réversible d'écoulement par cisaillement du matériau
- mode roulement M_4 : mécanisme irréversible de formation de rouleaux ou de billes.

La combinaison de ces sites et de ces modes définit vingt mécanismes d'accommodation de vitesse $S_i M_j$.

Plusieurs mécanismes peuvent être activés simultanément dans un contact, et pour une même abscisse de contact, les mécanismes d'accommodation peuvent varier rapidement. Ceci est illustré par la "bûche" de frottement (figure I-9) dans laquelle le coefficient de frottement est tracé en fonction du déplacement et du temps. Le processus général de dégradation des surfaces est ainsi décomposé en quatre stades :

- 1) l'élimination des écrans naturels (ou pollution des surfaces).
- 2) l'interaction entre les premiers corps liée à leur prédisposition à créer des débris.
- 3) la création des débris : les premières particules (ou débris) se détachent des massifs, créent des séparations locales entre les corps frottants et marquent ainsi le passage de deux à trois corps. Le coefficient de frottement est alors maximum.
- 4) Evolution des débris et état stationnaire (formation d'un lit de poudre, modification de composition et du comportement rhéologique).

- ① élimination des écrans
- ② interaction entre premiers corps
- ③ genèse du 3ème corps
- ④ état stationnaire

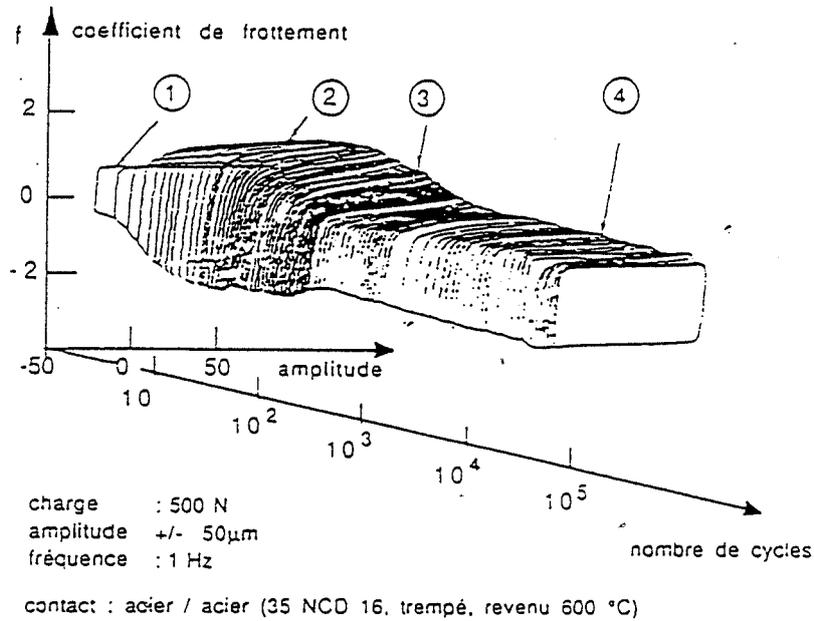


Figure I-9 : "Bûche" de frottement. ([BERT 88 a et b])

I-2-7 - Application aux céramiques

Beaucoup d'études ont été réalisées sur l'usure des métaux. L'attention s'est ensuite portée sur les céramiques : des tests d'usure ont été menés avec des matériaux céramiques afin de mieux comprendre leurs propriétés physiques et chimiques. Celles-ci affectent le comportement de ces matériaux lors de leur frottement contre eux-mêmes, d'autres céramiques ou des métaux. En général, les métaux se déforment plastiquement tandis que les céramiques sont fragiles et se cassent avec peu ou pas de déformation plastique. De plus, contrairement aux métaux, les céramiques sont peu sensibles à la corrosion à température ambiante.

Les principaux mécanismes d'usure sont les suivants :

- l'usure abrasive, caractérisée par la présence de rayures (déplacements de particules dures sur la surface).
- l'usure adhésive, caractérisée par un transfert de matière d'une surface à l'autre.
- l'usure tribochimique, due à l'interaction chimique des solides en contact, avec une influence possible de l'environnement.
- l'usure par polissage, caractérisée par un état de surface lisse.

I-2-7-1 - Les mécanismes d'usure

- *l'usure adhésive*

C'est le transfert du matériau d'une des pièces frottantes sur la surface du corps antagoniste.

Au cours du frottement, se succèdent formations de jonctions et ruptures des antagonistes. Les particules d'usure se forment préférentiellement à partir du matériau présentant la plus faible résistance au cisaillement et le transfert a lieu vers le matériau le plus résistant.

- *l'usure abrasive*

L'usure abrasive résulte de la pénétration et du rayage d'une surface par une autre. Il se produit un déplacement de matière et la dégradation de la surface se manifeste par un polissage de surface, l'apparition de rayures ou de sillons accompagnés ou non d'une émission de fins débris, copeaux ou écailles.

Deux mécanismes limites existent :

- le micro-labourage : il se fait avec transport de matière mais sans perte de matière. Il a lieu par déformation plastique.
- le micro-usinage : il y a formation d'un copeau.

- *l'usure tribochimique*

C'est un mécanisme dominé par la formation de produits de réactions due à des interactions chimiques entre les éléments frottants eux-mêmes et /ou l'environnement. Il se forme des films réactifs qui se détachent lorsqu'ils atteignent une certaine épaisseur.

- l'usure par polissage

Des particules d'usure très fines (taille comprise entre 0,1 et 0,5 μm) sont produites. L'état de surface obtenu est particulièrement lisse, et les débris ont tendance à s'accumuler dans la porosité.

I-2-7-2 - Influence de la charge normale sur les mécanismes d'usure

WANG et al. [WANG 96] ont montré que les mécanismes d'usure des céramiques dépendent de la charge normale :

- sous faible charge, l'usure est contrôlée par la déformation plastique.
- lorsque la charge augmente et atteint une valeur critique, des microfissures apparaissent à la surface. Ces fissures interagissent entre elles, avec la surface et les joints de grains, ce qui conduit généralement à l'usure sévère du matériau.
- si la charge augmente encore, la surface se fracture et l'usure est importante.

I-2-7-3 - Relations propriétés mécaniques-usure

Si le caractère fragile des céramiques est le facteur le plus important lors du frottement, leur résistance à l'usure est liée à l'ensemble de leurs propriétés mécaniques : la résistance à la rupture σ_r , la ténacité K_{1c} et la dureté [BROU 82]. En règle générale, les matériaux ayant à la fois une ténacité élevée et une dureté élevée seront les plus résistants. Cependant le rôle de la dureté est controversé [EVAN 80].

En réalité, les résultats dépendent du matériau étudié. Pour des composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON}$, l'usure diminue quand la dureté augmente, alors que pour des composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, la relation entre dureté, ténacité et usure est plus complexe [TREH 89].

Dans le cas de l'alumine ou de la zircone monolithique, la dureté semble être un facteur plus déterminant que la ténacité [MEDE 96]. Enfin, du carbure de silicium pressé à chaud présente un meilleur comportement en usure qu'un nitrure de silicium pressé à chaud, alors que sa ténacité et sa résistance à la rupture sont plus faibles [WOYD 93].

En fait, l'usure est gouvernée principalement par la rupture de la céramique, et plus précisément par la notion de seuil de fracture. En effet, il

indique un changement dans les mécanismes d'usure et une augmentation simultanée du taux d'usure.

Le seuil minimum de fracture P est donné par la relation suivante :

$$P = \xi \frac{K_{1c}^4}{H^3} f\left(\frac{E}{H}\right)$$

[EVAN 80, GUER 94]

avec : K_{1c} : ténacité

H : dureté

E : module élastique

ξ : constante dimensionnelle.

Cette charge seuil marque l'amorçage de fissures latérales dans le matériau.

L'usure des céramiques est également gouvernée par le troisième corps et les propriétés de celui-ci, comme les autres matériaux.

I-2-7-4 - Rôle du troisième corps

Le processus d'usure peut être décrit par la figure I-10.

Le phénomène fondamental déterminant le comportement en usure des céramiques peut être résumé comme suit :

- La destruction de la surface de frottement provoque à l'intérieur du contact la formation de particules d'usure. Les particules détachées, d'abord de même composition que le matériau dont elles proviennent, vont subir des variations de taille et éventuellement de composition. Les débris possèdent donc des propriétés distinctes du matériau initial, mais c'est leur comportement mécanique qui va déterminer la tenue du matériau au frottement. Ainsi, la constitution d'un lit de poudre dans le contact va conduire à un mécanisme de portance, équilibre particulier entre la création et l'élimination des débris hors du contact.
- Les variations du coefficient de frottement montrent également l'évolution du nombre de débris dans le contact.

En effet, lorsque les débris d'usure sont éliminés de l'interface, le coefficient de frottement chute et le taux d'usure correspondant augmente. Ceci implique que lorsque les débris s'accumulent à l'interface, le coefficient de frottement augmente et le taux d'usure diminue.

Ainsi les variations du coefficient de frottement reflètent l'évolution de la quantité de débris à l'interface et l'équilibre entre leur production et leur élimination de la trace d'usure.

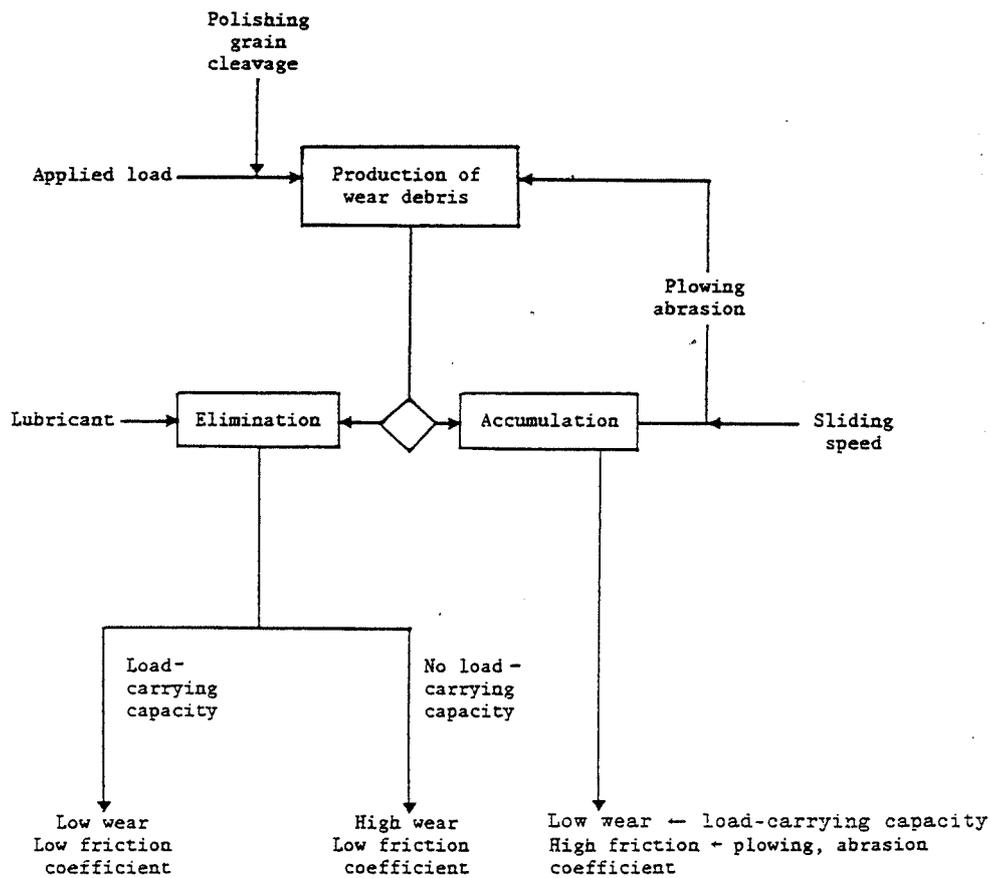


Figure I-10 : Rôle des débris dans l'usure des céramiques ([IDENA 90]).

- La quantité de débris est également très sensible à la vitesse : en dessous d'une vitesse critique, le coefficient de frottement augmente, indiquant une phase d'accumulation de débris. Au dessus de cette vitesse critique, le coefficient de frottement diminue, indiquant une phase d'élimination des débris et un taux d'usure croissant (figure I-11).

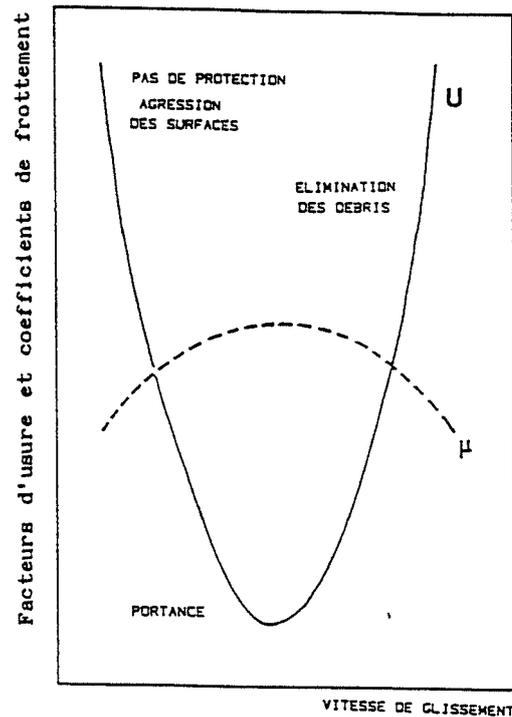


Figure I-11 : Evolution des débris en fonction de la vitesse ([IDENA 86])

I-2-8 - Comportement tribologique du carbure de silicium et des composites à matrice SiC

Les céramiques à base de carbure de silicium sont largement utilisées pour des applications tribologiques [BOUG 96]. En effet, le SiC présente un faible coefficient de frottement ($f < 0,1$ dans les liquides), une grande dureté (22 GPa), une conductivité thermique élevée (180 W/m.K à 20°C) et une excellente résistance à la corrosion.

De nombreuses études ont été faites sur le comportement tribologique de matériaux céramiques monolithiques, mais assez peu se sont intéressées aux matériaux composites. De plus, la plupart de ces études se sont portées sur des matériaux renforcés par des fibres [LIU 91] ou des matériaux métalliques renforcés par des particules [ZHAN 95a et b, LIAN 95].

I-2-8-1 - Les mécanismes d'usure

Ils sont résumés par le tableau I-1.

Auteur	Matériau	Test	Environnement	Vitesse/charge	Mécanismes d'usure
ANDERSON [ANDE 94]	SiC	Paliers de frottement	EAU	$F_N = 2,5$ à 4 kN $v = 1$ m/s	Rayures superficielles, polissage de surface.
DENAPE [DENA 90]	SiC	Galet/Galet et Galet/Plan	AIR EAU	$F_N = 2$ à 40 N $v = 0,25$ m/s	Air : surface lisse et polie, porosité remplie par de fins débris. Eau : surface polie, quelques fissures perpendiculaires à la direction de frottement, micro-écaillage au voisinage des porosités.
HSU [HSU 96]	SiC	Pion/Disque	AIR, EAU, huile de paraffine	$F_N = 2$ à 360 N $V = 0,0019$ à $0,57$ m/s	Cartes d'usure
KITAOKA [KITA 94]	SiC	Plan/Disque	EAU Température ambiante → 300°C	$F_N = 19,6$ N $v = 0,11$ à $0,84$ m/s	Surface usée très lisse. Réaction tribochimique (formation de SiO_2). Usure augmente quand T° augmente. Usure diminue quand v augmente.
KNOCH [KNOC 95]	1) α SiC, structure bimodale 2) SiC + pores $40\mu\text{m}$ 3) SiC + C + pores $60\mu\text{m}$		lubrification solide		1) surface lisse tant que le film lubrifiant est présent, sinon usure mécanique. 2) stabilisation du film par la porosité. 3) particules de C = lubrifiant solide + porosité = piégeage du lubrifiant.
TAKADOU [TAKA 94a]	SiC/SiC	Pion/Disque	Atmosphère contrôlée (20, 50 et 90% RH)	$F_N = 30$ à 50 N $v = 2$ mm/s	Formation d'importantes quantités de débris, puis compaction de ces débris, formation d'une couche protectrice oxydée. L'humidité facilite l'agglomération des débris : l'usure diminue quand RH augmente.

Tableau I-1 a: Usure du SiC et des composites

Auteur	Matériau	Test	Environnement	Vitesse/charge	Mécanismes d'usure
TAKADOUM [TAKA 94b]	SiC	Pion/Disque	AIR	FN = 5 à 100 N v = 2 mm/s	La charge augmente le temps nécessaire à l'agglomération des débris.
TAKADOUM [TAKA 93]	SiC/ Aluminium	Pion SiC/ Disque Al	RH = 20, 50 et 90%	FN = 5 N v = 5 mm/s	Transfert métal → SiC. Usure adhésive de l'Aluminium, protection de la céramique.
AJAYI [AJAY 93]	SiC / TiB2	Pion / plan	AIR	FN= 10, 20, 30 N 0,05 m/s	1) Rupture de l'interface entre SiC et TiB2 2) Fissuration de la matrice 3) Ecaillage, déchaussement Débris oxydés
CHO [CHO 96]	a) SiC(frittage en phase solide) b) SiC (en phase liquide) c) SiC/TiB2 (en phase liquide)	Bille /plan	huile de paraffine	FN= 40 à 360 N v=0,04 m/s	a) un seul mécanisme d'usure : rayage b) FN < 200 N → rayage FN > 200 N → 2 mécanismes successifs rayage puis déchaussement de grains La transition est plus rapide quand FN augmente . c) idem b) mais dès 40 N.
SKOPP [SKOP 95]	SiC/50%TiC SiC/TiB2	Pion/disque	AIR RH=15 à 40% T= 20 à 800°C	FN= 10 N v= 0,03 à 6 m/s	SiC/TiC s'use peu à T° ambiante SiC/ TiB2 est meilleur à 400 °C pour v>0,3 m/s.
UMEDA [UMED 93]	SiC+ZrB2+B4C	Pion/plan Anneau/ disque	AIR EAU	FN= 7,8 N v= 1,5 mm/s FN= 147 N v=12,5 à 800 mm/s	AIR surface polie EAU fines rayures.

Tableau I-1 b : Usure de SiC et des composites

Pour le carbure de silicium monolithique, tous les auteurs [DENA 90] parlent de surface lisse, de polissage de la surface. La surface usée est finement rayée. Certains parlent en plus de microécaillage, ou de fissures perpendiculaires à la direction de frottement. En fait, les phénomènes observés sont fonction des conditions expérimentales (vitesse, charge, durée).

Pour les composites à matrice SiC, l'usure dépend du type de dispersion:

- Dans le cas d'un ajout de TiC, les surfaces usées (dans l'air) sont caractérisées par l'adhésion de particules d'usure, par la déformation plastique et la tribo-oxydation [WOYD 93].

- Pour les composites SiC/ZrB₂ + B₄C, les surfaces ayant frotté dans l'air sont polies, rayées mais sans fissuration. Dans l'eau, on observe également de très fines rayures [UMED 93].

- Enfin, dans le cas d'une dispersion de TiB₂, les mécanismes suivants sont observés dans l'air [AJAY 93] :

1) la rupture de l'interface entre SiC et TiB₂ (interface faible) au début du frottement.

2) la fissuration de la matrice, perpendiculairement à la direction de frottement.

3) éventuellement, l'écaillage de la surface et le déchaussement de grains.

Pour des composites SiC/TiB₂ frittés en phase liquide ([CHO 96]), l'usure commence tout d'abord par un processus de rayage, puis se poursuit par des déchaussements de grains.

On peut noter ici, que dans la littérature, seule la résistance à l'usure des composites élaborés par simple mélange de poudres de SiC et de TiB₂ a été étudiée : celle de composites élaborés par frittage réactif ne l'a pas encore été.

I-2-8-2 - Les paramètres influençant l'usure

Des cartes d'usure ont été tracées afin de comprendre les interactions complexes entre les différents paramètres, et de déterminer les domaines de transition entre usure douce et usure sévère (figure I-12).

Les paramètres sont les suivants :

- les conditions opératoires : force normale, vitesse, température
- l'environnement : air, eau ou autre lubrifiant
- la microstructure : taille de grains, porosité
- la géométrie du contact (ouvert ou fermé) (cf. I-2-4)

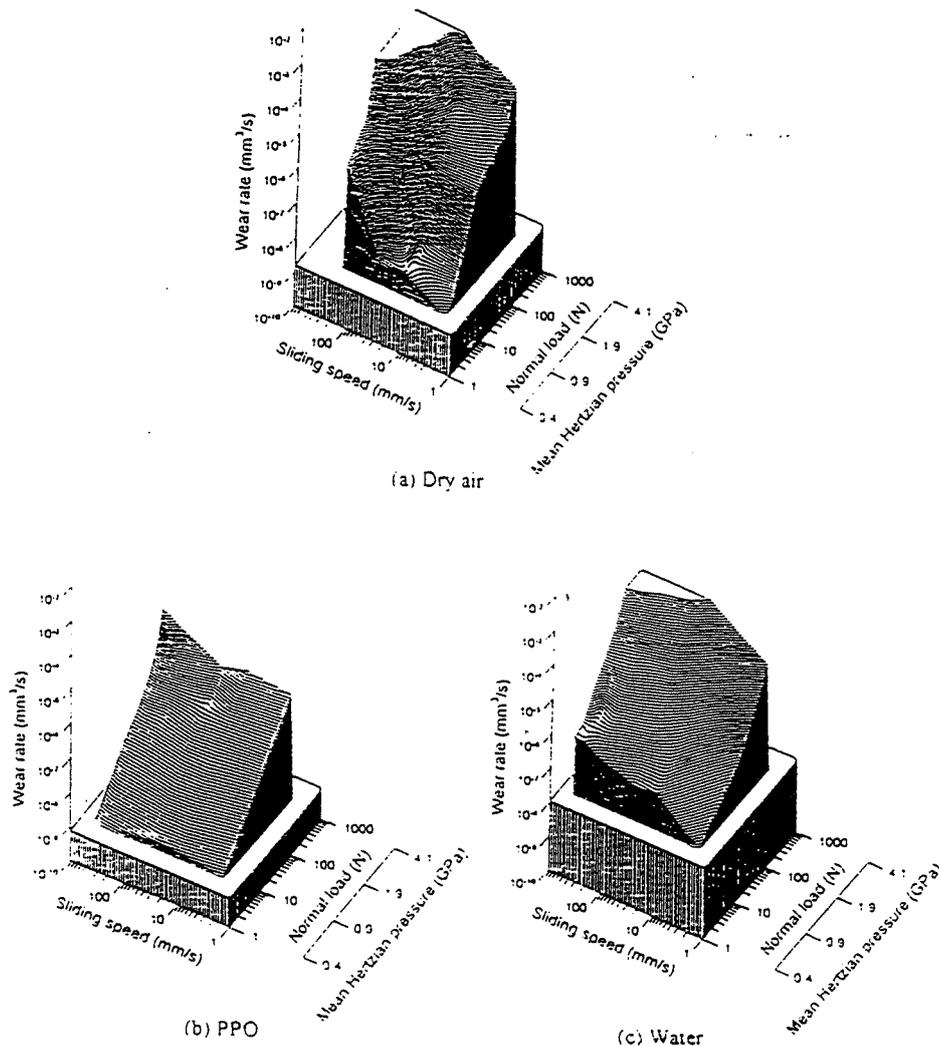


Figure I-12 : Cartes d'usure de SiC.

a) dans l'air b) dans de l'huile de paraffine c) dans l'eau ([HSU 96]).

Les conditions opératoires, l'environnement

- Tout d'abord pour le carbure de silicium monolithique, l'augmentation de la charge conduit à une usure plus sévère [TAKA 94]. CHO et al. ([CHO 95]) ajoutent que la transition entre usure douce et usure sévère se fait plus rapidement.

Pour DENAPE [DENA 90], la charge contrôle le processus d'enlèvement de matière et de formation des débris, mais ne contrôle pas l'interaction entre les deux surfaces, caractérisée par le coefficient de frottement.

- L'influence de la vitesse est moins nette : elle dépend aussi de la température et de l'environnement. Pour KITAOKA [KITA 94], à température ambiante et dans l'eau, le taux d'usure est indépendant de la vitesse. Au contraire, à 300°C, il est beaucoup plus élevé qu'à l'ambiante, mais diminue lorsque la vitesse augmente. DENAPE ([DENA 90]) montre lui que dans l'air et à température ambiante, la vitesse contrôle le coefficient de frottement et le taux d'usure (cf. figure I-11).

L'étude des cartes d'usure ([HSU 96]) permet de comprendre l'influence de la vitesse, de la charge et de l'environnement en terme de transition dans les mécanismes d'usure (figure I-13). Pour de faibles vitesses et de faibles charges, dans l'air ou dans l'eau, la matière est éliminée par microabrasion. Pour des vitesses et des charges intermédiaires, dans l'air et dans l'eau, l'usure se fait par rupture intergranulaire. Enfin, dans l'air, pour des vitesses et des charges élevées, l'usure se fait alors par rupture intragranulaire, alors que dans l'eau le mécanisme de rupture intergranulaire persiste.

Enfin, pour les composites SiC-TiB₂, la température augmente le coefficient de frottement et le taux d'usure ([SKOPP 95]).

Influence de la microstructure

HSU et al. [HSU 96] indiquent que la taille des grains, la distribution granulométrique et la forme des grains ont une influence sur l'usure des céramiques. Une structure équiaxe s'use peu à faible charge et à faible vitesse, mais, lorsque la structure commence à se fissurer, l'usure devient sévère. Au contraire, une structure des grains allongés présente un fort taux d'usure pour des charges et des vitesses faibles, mais des taux plus faibles pour des charges et des vitesses élevées. Ils concluent en exprimant le fait qu'il est difficile de prédire le comportement en usure par de simples règles : l'usure est fonction de nombreux paramètres (propriétés mécaniques, microstructure, environnement ...).

L'influence de la porosité sur le comportement en usure a été étudiée par différents auteurs.

Des industriels (Céramiques et Composites, ESK) se sont intéressés au développement de matériaux en carbure de silicium contenant une porosité contrôlée afin d'améliorer les performances tribologiques.

La porosité doit être proche d'une forme sphérique afin de limiter les risques d'interconnexion et d'éviter l'amorçage de fissures. Les pores ne doivent pas être trop petits ($< 40 \mu\text{m}$) sinon ils n'ont pas d'effet significatif sur le comportement en frottement. Mais ils ne doivent pas non plus être de taille trop importante ($> 200 \mu\text{m}$) ou trop nombreux pour ne pas diminuer la résistance à la rupture de la céramique ([BOUG 96]).

Par contre, des porosités d'environ $40 \mu\text{m}$ pouvant agir comme des réservoirs de lubrifiant pourront avoir un effet bénéfique sur le comportement en frottement ([KNOC 95], [ANDE 94]).

Enfin, l'incorporation dans le matériau de particules de graphite peut diminuer le coefficient de frottement : les particules de graphite agissent comme un lubrifiant solide ([KNOC 95], [MIYO 83]).

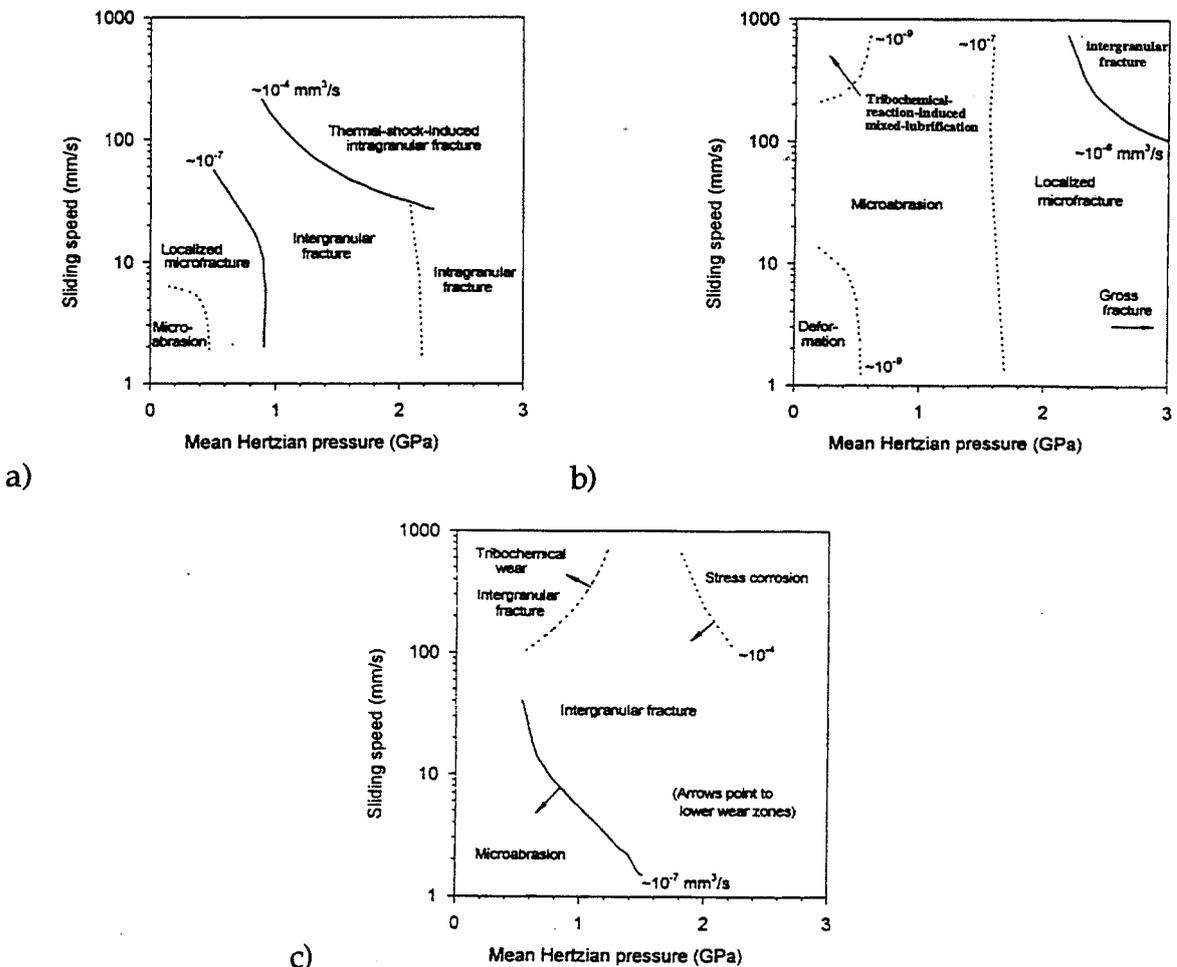


Figure I-13 : Cartes des mécanismes d'usure pour divers modes de lubrification: a) dans l'air. b) dans de l'huile de paraffine. c) dans l'eau. ([HSU 96])

Chapitre II. Elaboration et caractérisation des matériaux Résultats

Comme nous l'avons rappelé dans le premier chapitre, l'addition d'une seconde phase est un moyen efficace pour améliorer la ténacité. C'est dans cette optique que nous avons élaboré des composites SiC-TiB₂ contenant 5, 10 et 15% en volume de TiB₂ par frittage réactif, selon la réaction :



Une résine phénolique a été utilisée comme source de carbone (ce qui est nouveau par rapport aux travaux de Tani et al. ([TANI 90 et 91])).

Nous les avons ensuite caractérisés par microscopie (optique, MEB et MET), puis nous avons étudié leurs propriétés mécaniques (dureté, ténacité).

II-1 - Elaboration des matériaux

II-1-1 - Les poudres utilisées

La poudre de SiC est une poudre de type α , la poudre de TiO₂ est de type rutile.

Leurs caractéristiques sont décrites dans le tableau II-1.

Nous avons réalisé les courbes granulométriques des trois types de poudres à l'aide d'un granulomètre laser COULTER (Figure II-1). Les mesures ont été faites dans l'eau. Pour la poudre de SiC A10, on observe un pic à 0,25 μm , et deux pics à 1,93 μm et 4 μm , correspondant à des agglomérats ou à des particules plus grosses.

La poudre B₄C présente un pic à 0,312 μm . On constate également la présence d'agglomérats.

Enfin, pour la poudre de TiO₂, le pic majoritaire se situe à 0,260 μm .

	SiC A10 (STARCK)	B ₄ C HS (STARCK)	TiO ₂ (ALDRICH)
Surface spécifique BET (m ² /g)	14-17	15-20	
Densité en cru (g/cm ³)	1,9-2,1	1,6-1,8	
Distribution de la taille des particules (en volume) X ₉₀ (μm)	2,40	3,5	325 mesh
X ₅₀ (μm)	0,75	1,5	
X ₁₀ (μm)	0,25	0,4	
Impuretés	1,1% masse O	1,7% masse O	pureté > 99%

Tableau II-1 : Caractéristiques des poudres données par les fournisseurs

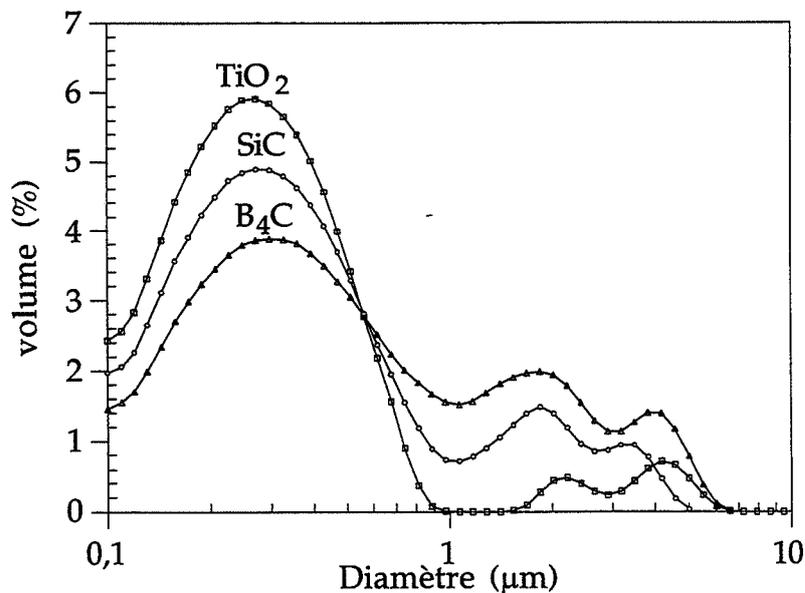
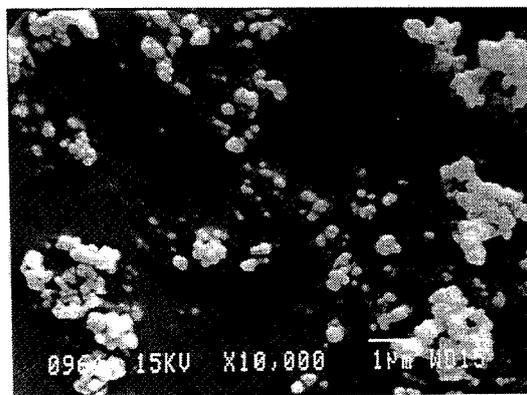


Figure II-1: Courbes granulométriques des poudres SiC, B₄C et TiO₂

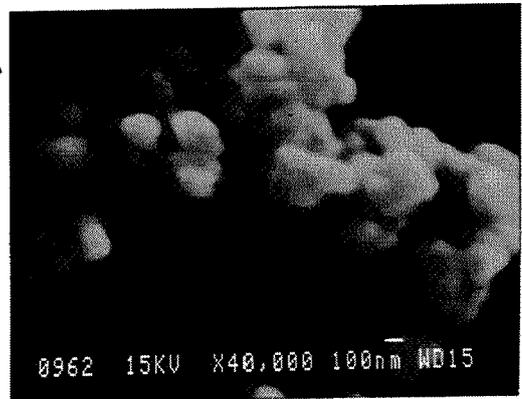
Les observations en microscopie électronique à balayage apportent un supplément d'information à ces données (Figure II-2):

- La poudre de SiC est constituée d'agglomérats (d'environ 1,5 μm) de fines particules, et de quelques grosses plaquettes d'environ 3 μm .
- La poudre de B₄C présente également des agglomérats de 1 à 2 μm et des plaquettes.
- Par contre, la poudre de TiO₂ présente des agglomérats de particules d'environ 200 à 300 nm.

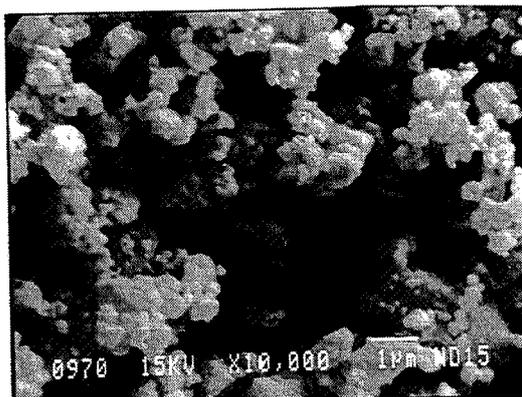
Les particules élémentaires sont donc très fines (valeurs indiquées au granulomètre laser), mais toutes ces particules sont agglomérées .



a)

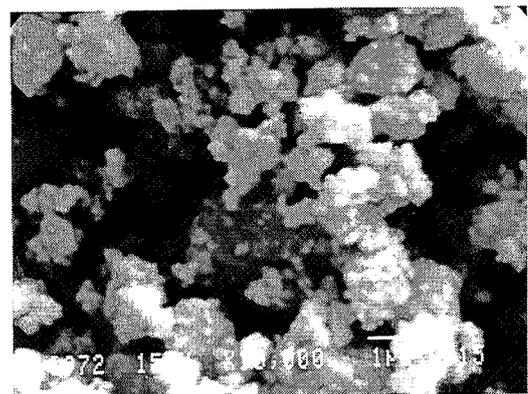
TiO₂

b)

TiO₂

c)

SiC



d)

B₄C

Figure II-2 : morphologie des poudres utilisées (MEB).

II- 1- 2 - Matériaux en cru

II- 1- 2- 1. Préparation de la barbotine.

La dispersion en milieu aqueux de nos poudres était une contrainte. En effet, d'un point de vue industriel, il est important de pouvoir réaliser des barbotines dans l'eau.

Nous avons tout d'abord déterminé le pH auquel il faut se placer afin d'obtenir une suspension stable. Pour cela, nous avons mesuré les Points Iso Electriques (pH pour lequel le potentiel électrocinétique ξ est nul, voir figure II-3) des trois types de poudres à l'aide d'un zétamètre.

En effet, la mise en suspension d'une particule céramique dans l'eau, chargée en surface positivement ou négativement, entraîne la formation d'une "double couche" autour de celle-ci. Cette double couche comprend en surface de la particule une couche plus ou moins compacte d'ions de signe contraire immobiles, et une couche diffuse d'ions.

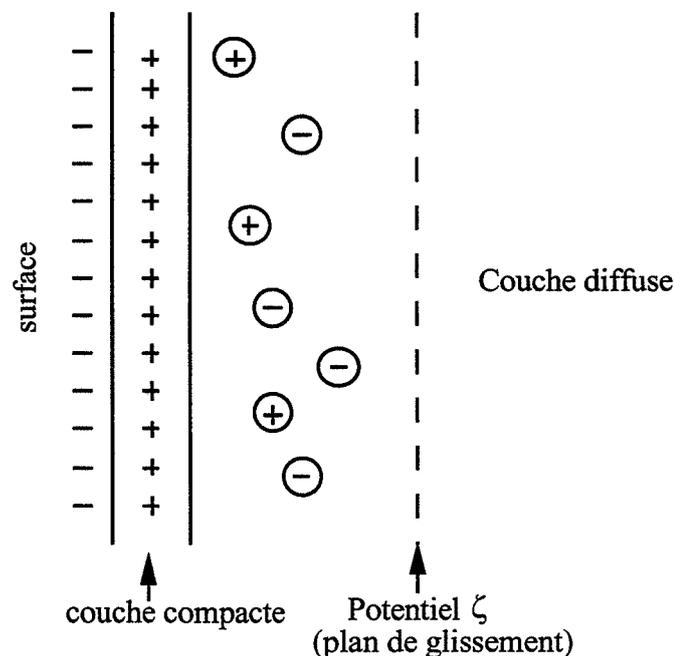


Figure II-3 : Schéma de la double couche

Lorsque l'on soumet les particules à un champ électrique E , elles vont se déplacer. La mesure du potentiel qui les immobilise permet de déterminer le potentiel ζ au plan de glissement.

Nous avons donc effectué ces mesures pour les poudres de SiC, de TiO₂ et de B₄C (figure II-4).

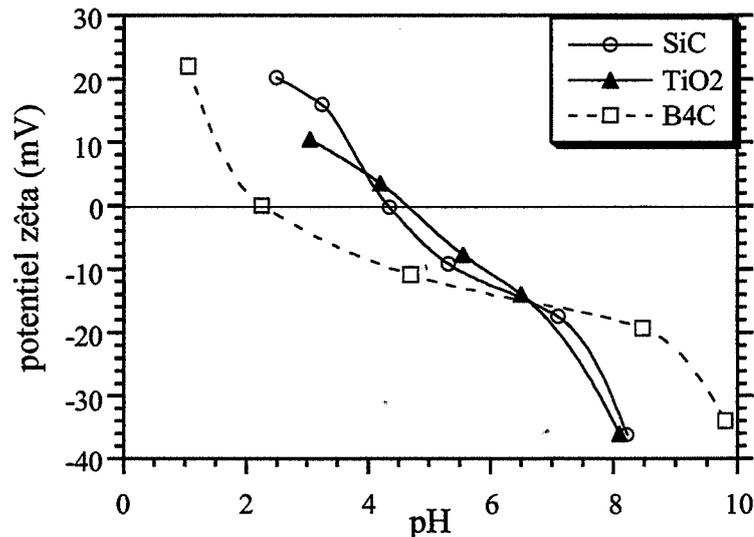


Figure II-4 : Mesure du potentiel zêta en fonction du pH (avec 10^{-2} mol.l⁻¹ KCl)

D'après les courbes obtenues, les points iso-électriques des différentes poudres sont :

- PIE (TiO₂) = 4,5
- PIE (SiC) = 4,3
- PIE (B₄C) = 2

En pratique, pour que la suspension soit stable, il faut que le potentiel ζ des trois constituants soit supérieur à 30 mV en valeur absolue.

Dans notre cas, en se plaçant à un pH basique de 10, la suspension sera stable.

Le deuxième paramètre à étudier était la quantité optimale de dispersant à introduire dans la suspension. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de viscosité (figure II-5) à l'aide d'un viscosimètre à gradient de vitesse (en se plaçant à pH 10).

Le dispersant utilisé est du monostéarate de Poly-Ethylène-Glycol.

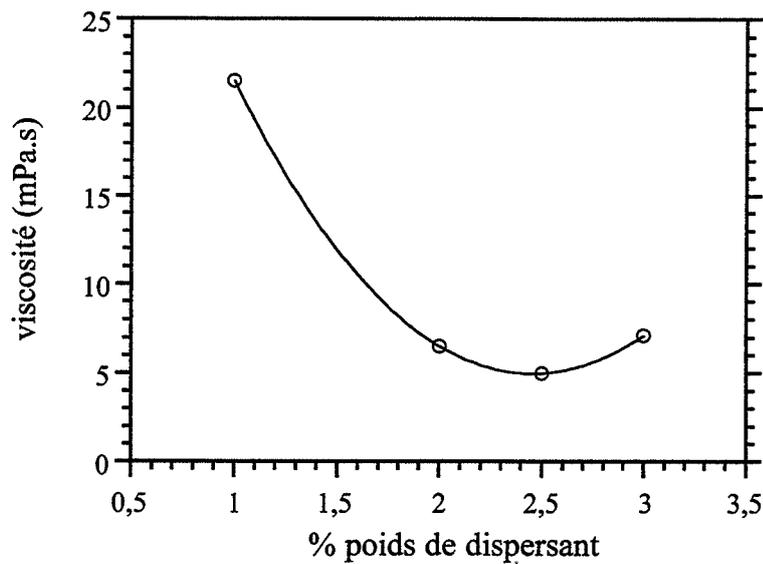


Figure II-5 : Mesure de la viscosité d'une suspension de SiC (40% en poids de matière sèche) en fonction de la quantité de dispersant.

Nous avons donc ajouté 2,5 % en poids de dispersant dans la suspension (choix de la viscosité la plus faible).

II-1-2-2 - Préparation des échantillons en cru

Le mode de préparation des échantillons est décrit par la figure II-6.

Dans un premier temps, le dispersant est dissout dans l'eau en chauffant légèrement. De l'alcool isopropylique (à raison de 10 % en poids par rapport à la matière sèche) est ajouté en tant qu'agent anti-moussant. En effet, la mauvaise mouillabilité du SiC dans l'eau pose un problème, car elle entraîne l'apparition de nombreuses bulles dans la suspension. L'alcool isopropylique empêche ce phénomène tant que la suspension se trouve dans le bécher, mais après passage au mélangeur à rouleaux, les bulles se forment. Les poudres sont ensuite progressivement ajoutées dans l'ordre suivant :

- TiO₂ puis B₄C et enfin SiC (d'après les PIE).

Finalement, la résine phénolique (utilisée comme apport de carbone) est ajoutée (quantité nécessaire pour la réaction, et excès de 2,5 % en poids comme ajout de frittage), ainsi que le liant.

Le tout est laissé pendant environ deux heures sous agitation magnétique afin de bien homogénéiser la suspension.

La barbotine est ensuite placée dans le mélangeur à rouleaux pendant toute une nuit, afin d'améliorer l'homogénéité. On constate à la sortie du mélangeur à rouleaux la présence de nombreuses bulles dans la barbotine. D'après la littérature [CARL 87], un ajout de 3 % en poids d'acide naphthalène sulfurique-1 empêche cette apparition de mousse. Mais des essais n'ont apporté aucune amélioration. Nous avons donc dû sécher préalablement la suspension dans une étuve sous air (à 80°C), puis dans une étuve sous vide (à 70°C) (le séchage par évaporateur rotatif ou par atomisation est rendu impossible par la présence des bulles).

Enfin, la poudre obtenue est tamisée à 200 μm avant d'être pressée.

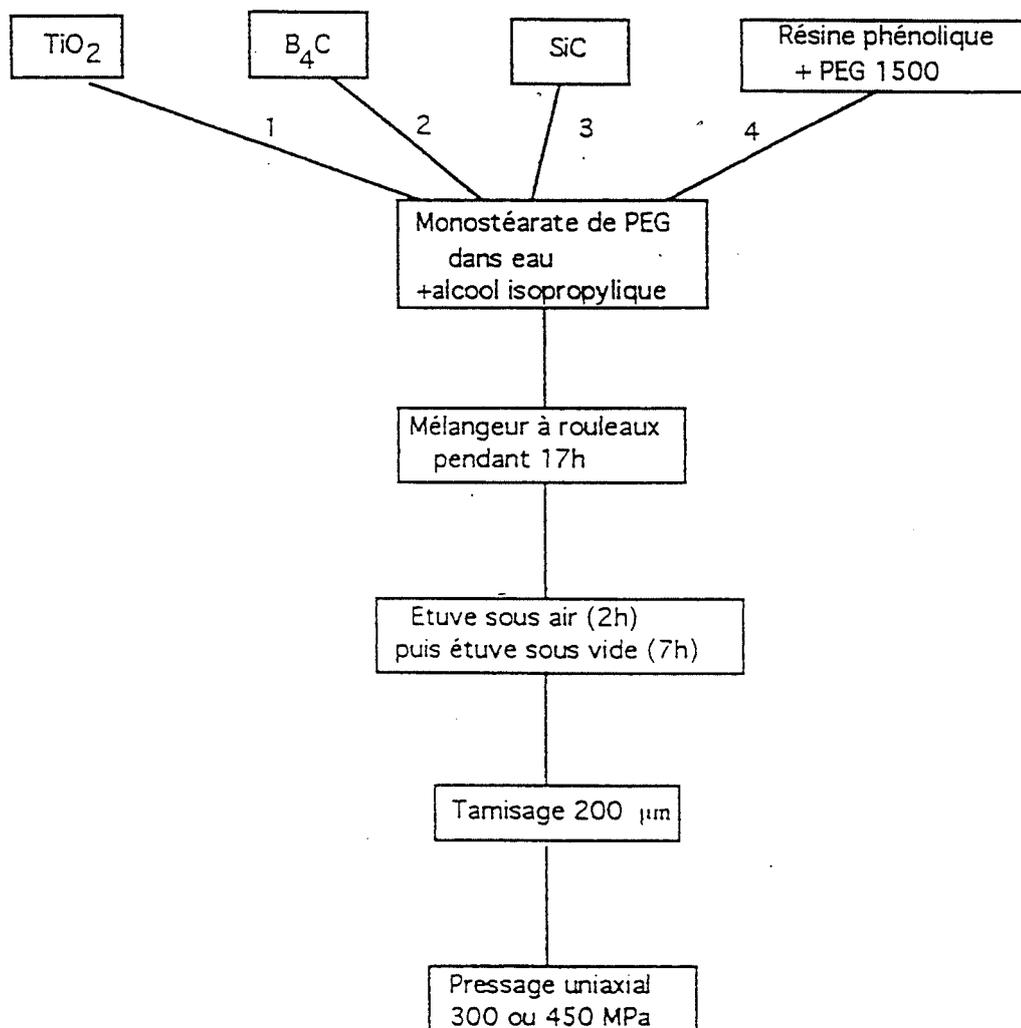


Figure II-6 : organigramme de préparation des échantillons en cru.

II-1-3 - Matériaux frittés

Les échantillons en cru obtenus sont ensuite pyrolysés sous azote selon le cycle décrit à la figure II-8-a. Le cycle permet dans un premier temps de polymériser la résine (palier de 2 heures à 180°C), puis d'effectuer la pyrolyse proprement dite à 850°C, c'est-à-dire d'obtenir du carbone libre.

Le frittage des échantillons peut alors s'effectuer. Il a lieu dans un four de marque VAS (Vide Appareillages Scientifiques). Ce four est chauffé par effet Joule à l'aide d'un résistor en graphite disposé dans une enceinte à paroi froide, maintenue sous vide ou sous atmosphère neutre ou réductrice. Il permet d'atteindre des températures d'environ 2200°C.

Le cycle de frittage comprend deux parties (figure II-8-b):

- 1) la première partie correspond à la réaction de formation de TiB_2 à 1400°C, sous vide. Un palier de 4h est nécessaire à la réaction totale [TANI 90b]. Le vide est ensuite maintenu jusqu'à 1600°C afin de réduire la silice de surface du SiC, et de permettre l'évacuation du CO.
- 2) la seconde partie correspond au frittage du matériau; elle a lieu sous argon.

Afin d'optimiser le frittage des composites nous avons réalisé un plan d'expériences à 2 facteurs (température de frittage et temps de palier) (Figure II-7).

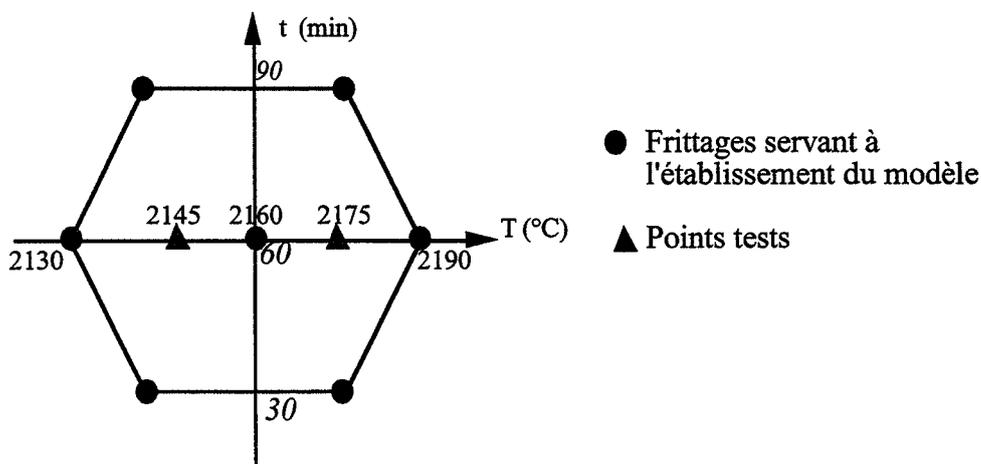


Figure II-7 : Plan d'expériences effectué pour optimiser le frittage des composites (Matrice de Doehler)

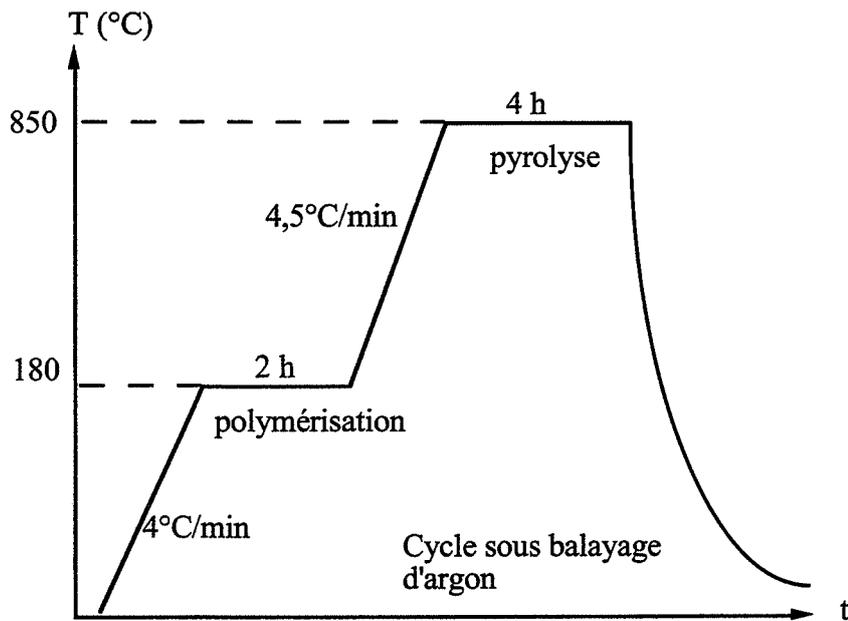


Figure II-8 a: Cycle de pyrolyse subi par les échantillons en cru.

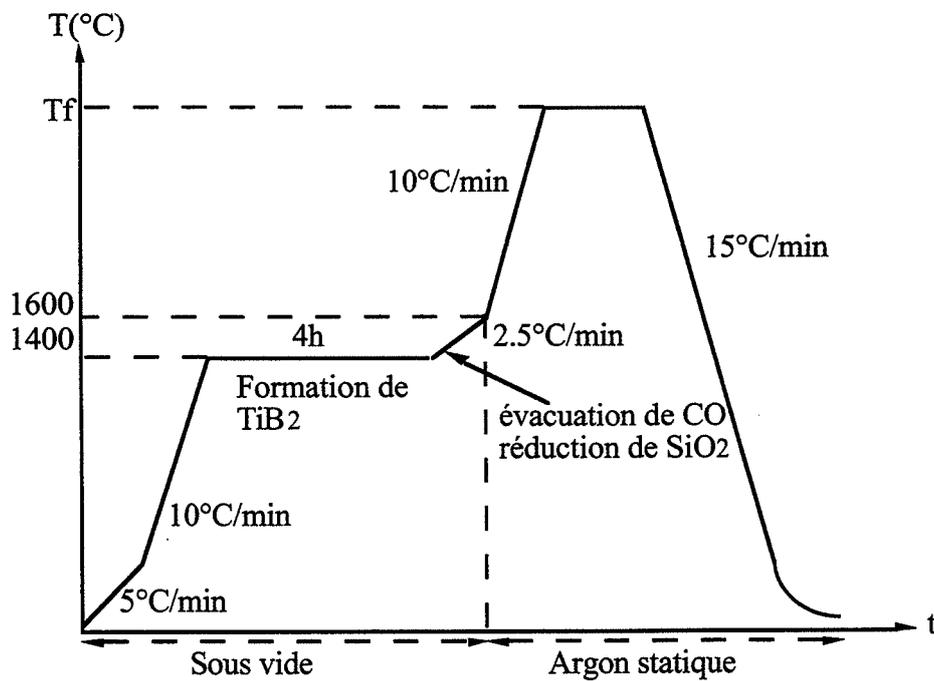


Figure II-8 b: Cycle de frittage subi par les échantillons pyrolysés.

Les réponses étudiées sont la densité de l'échantillon fritté, la porosité ouverte, la dureté et la ténacité. Un modèle du second degré est établi pour chaque type de réponse à l'aide du logiciel NEMROD (LPRAI - Université Aix-Marseille). Sept frittages (plus les deux points tests) ont donc été effectués.

Pour chaque frittage, nous avons par ailleurs étudié le cas de quatre types de mélanges de poudre :

- deux poudres préparées à partir d'une barbotine ayant ou non subi des Ultra Sons, de façon à obtenir des échantillons contenant 5 % en volume de TiB_2 .
- deux poudres préparées de manière à obtenir des échantillons contenant 10 % et 15 % en volume de TiB_2 (barbotines n'ayant pas subi d'US).

Pour chaque type de poudre et pour chaque frittage, deux échantillons ont été préparés (soit un total de $2 \times 4 \times 9 = 72$ échantillons).

II-1-4 - Densité des échantillons frittés

La densité des échantillons est mesurée par poussée d'Archimède : l'échantillon est pesé dans l'air, puis dans un liquide (eau ou isopropanol). La densité est alors déterminée par la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{liq}}} \times \rho_0$$

avec

ρ = densité de l'échantillon

m_{air} = masse de l'échantillon dans l'air

m_{liq} = masse de l'échantillon dans le liquide

ρ_0 = masse volumique du liquide à la température de mesure

La porosité ouverte est mesurée par imprégnation sous vide des échantillons. L'échantillon est d'abord pesé à sec puis, après imprégnation dans de l'isopropanol, sa densité est mesurée par poussée d'Archimède. La différence entre les densités mesurées après et avant imprégnation donne le volume de porosité ouverte.

Les courbes d'isodensité et d'isoporosité sont données sur les figures II-9 et II-10. L'inclinaison des courbes nous renseigne sur l'influence relative des facteurs. Tout d'abord, comme on pouvait s'y attendre, il faut se placer aux températures les plus élevées pour bien densifier. On s'intéressera donc seulement aux températures supérieures à 2160°C.

Dans le cas des courbes d'isodensité, pour les quatre types de composites, le temps et la température influent de la même manière sur la densité : lorsque le temps et/ou la température augmentent, la densité augmente aussi. L'effet d'un palier de 30 minutes supplémentaires est le même que celui d'une augmentation de 30° supplémentaires.

Pour les composites contenant 15 % en volume de TiB_2 , les courbes sont plus incurvées "vers la droite" dans le domaine des temps inférieurs à 60 minutes. Il est peu vraisemblable que cela corresponde à la réalité : on ne peut imaginer que la densité diminue avec le temps de palier, puis augmente. La modélisation n'est donc pas correcte pour des temps faibles. Il semble en outre que le temps ait peu d'influence entre 30 et 60 minutes, mais beaucoup plus entre 60 et 90 minutes.

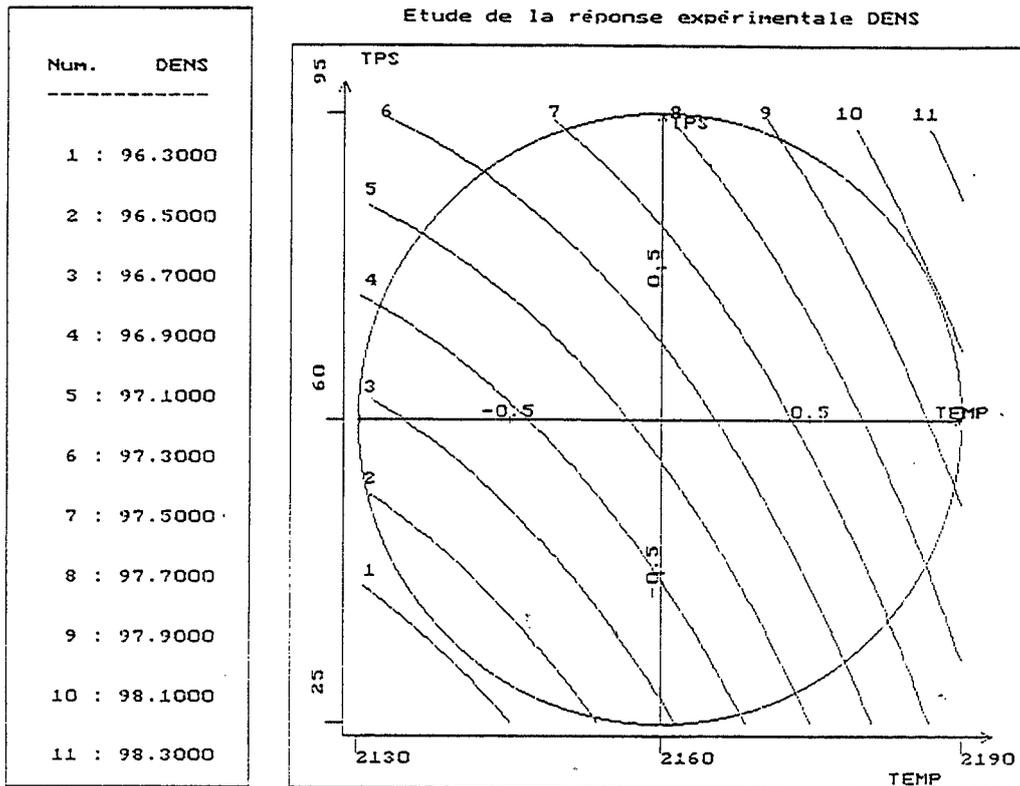
Enfin, les Ultra-Sons ne semblent apparemment pas être favorables à la densité.

Pour les courbes de porosité ouverte, deux comportements sont observés:

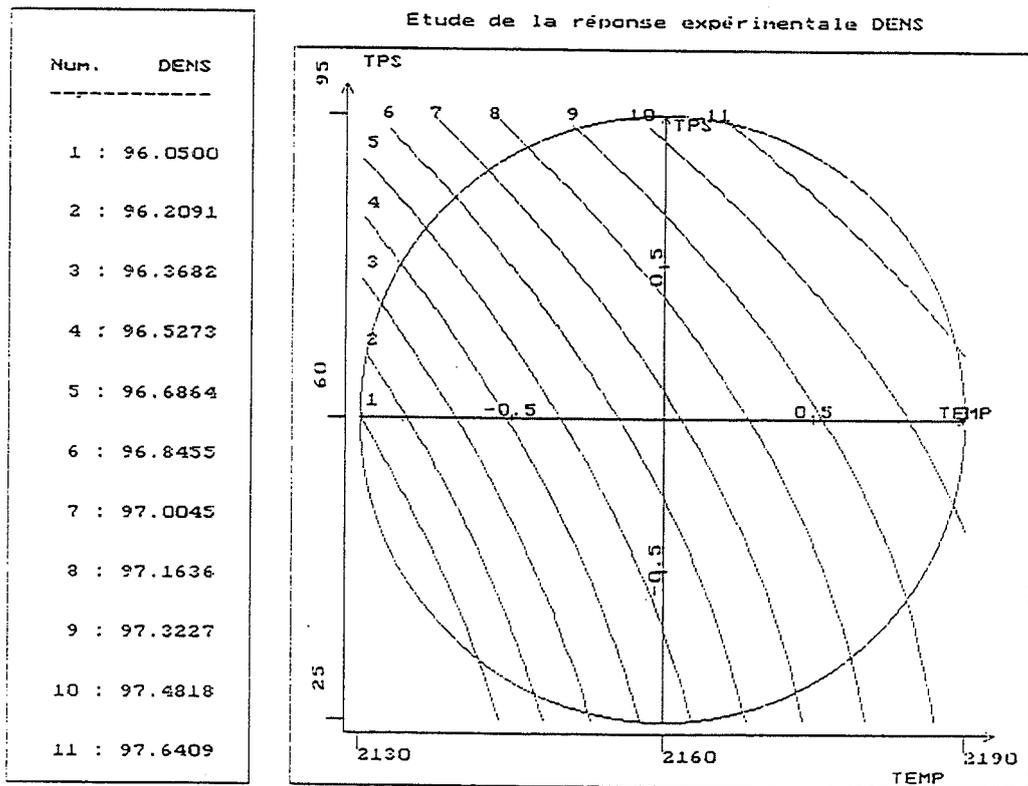
- pour les échantillons contenant jusqu'à 10 % en volume de TiB_2 , la porosité ouverte ne dépasse pas 1% dans tout le domaine expérimental. Compte tenu des incertitudes de mesures pour des faibles taux de porosité ouverte, la modélisation de son évolution ne présente pas d'intérêt.
- échantillons à 15 % vol. TiB_2 : il faut une température élevée ou un temps de palier élevé pour avoir une faible porosité. Mais , comme pour l'évolution de la densité, la modélisation ne semble pas correcte pour des temps faibles.

Les plans d'expérience ne révélant pas de maximum de densité à l'intérieur du domaine expérimental, nous nous placerons à 2190°C, et ferons un palier de 60 minutes. Il faut noter ici que la température maximale du four est de 2200°C.

A cette température, et pour ce temps il est possible de densifier les échantillons: des densités de 98% pour 5 % vol. TiB_2 , de 97% pour 10% vol. TiB_2 , et de 94,5% pour 15% vol. TiB_2 sont atteintes.



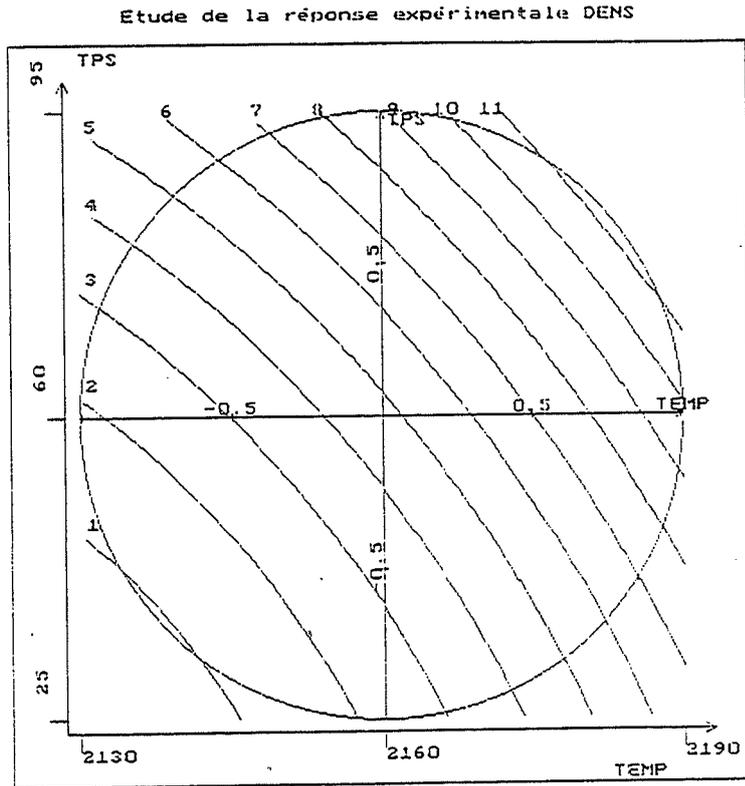
frittage 5%vol TiB2 sans US



Frittage de composites SiC/ 5% vol.TiB2 (avec US)

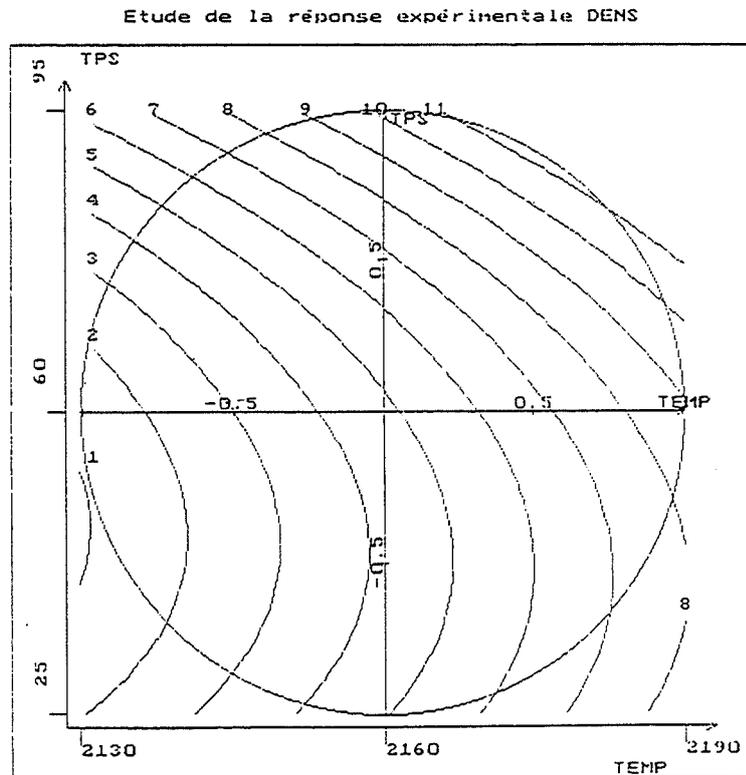
Figure II-9 : Courbes d'isodensité.

Num.	DENS
1	: 94.2000
2	: 94.5000
3	: 94.8000
4	: 95.1000
5	: 95.4000
6	: 95.7000
7	: 96.0000
8	: 96.3000
9	: 96.6000
10	: 96.9000
11	: 97.2000



Frittage de composites SiC/10% vol.TiB2 (sans US)

Num.	DEHS
1	: 90.5000
2	: 91.0000
3	: 91.5000
4	: 92.0000
5	: 92.5000
6	: 93.0000
7	: 93.5000
8	: 94.0000
9	: 94.5000
10	: 95.0000
11	: 95.5000



Frittage de composites SiC/ 15% vol.TiB2

Figure. II-9 (suite)

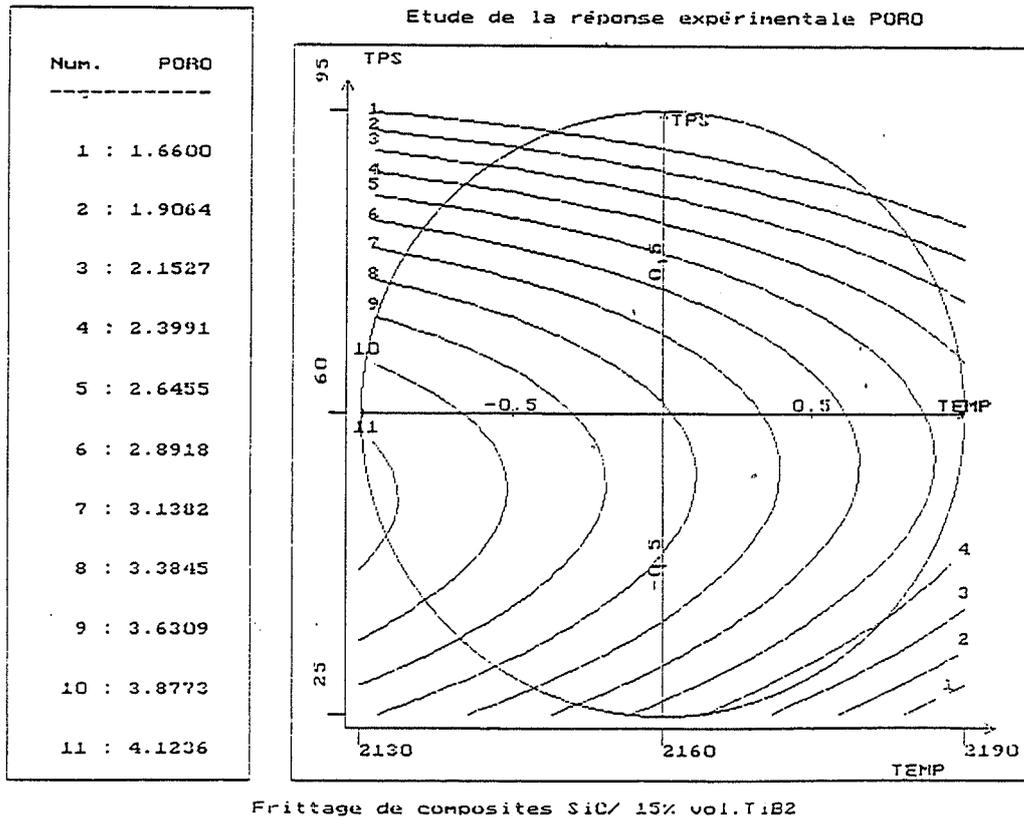


Figure II-10 : Courbe d'isoporosité (porosité ouverte) tracée avec le modèle du second degré (obtenu à l'aide du logiciel NEMROD) pour l'échantillon SiC/15% vol. TiB₂.

I. 1.5. Analyse par Rayons X

Etant donné qu'il s'agit d'un frittage réactif, nous avons voulu vérifier que la nature de la phase formée pendant le frittage était bien du TiB_2 .

Les 3 spectres de diffraction (figure II-11) nous montrent bien que la phase TiB_2 s'est formée. De plus la hauteur relative des pics de TiB_2 évolue bien avec le pourcentage volumique de TiB_2 . En ce qui concerne le carbure de silicium, il s'agit de $SiC \alpha$ (6 H). Si d'autres phases sont présentes dans les composites (B_4C , C, TiC), elles ne sont pas détectables aux RX ; elles sont donc en pourcentage inférieures à 1% en volume.

II. 2. Caractérisations microstructurales des matériaux

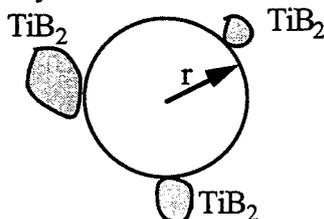
Nous avons observé successivement nos échantillons en microscopie optique, à balayage et en transmission (uniquement pour les composites 5 % en volume de TiB_2).

Ces différentes techniques nous ont permis d'apprécier l'homogénéité de la dispersion des particules ainsi que leur taille. Par ailleurs, une étude réalisée par analyse d'images a permis de déterminer la répartition en taille des particules de TiB_2 pour les 4 types de composites.

II. 2. 1. Microscopie optique, analyse d'images

Tous les échantillons présentent une répartition homogène des particules de TiB_2 . On peut aisément observer sur les micrographies que la taille des particules augmente avec le pourcentage de TiB_2 (figure II. 12.). D'autre part, la distance relative entre particules diminue quand le pourcentage augmente, ce qui était prévisible.

L'analyse d'image a été réalisée à partir d'images obtenues en microscopie optique. L'image est enregistrée directement sur un PC à partir du microscope, au grossissement choisi. Puis elle est traitée avec le logiciel "Miss" de traitement d'images (CPE Lyon). La distance entre particules est évaluée par la mesure des rayons des cercles inscrits :



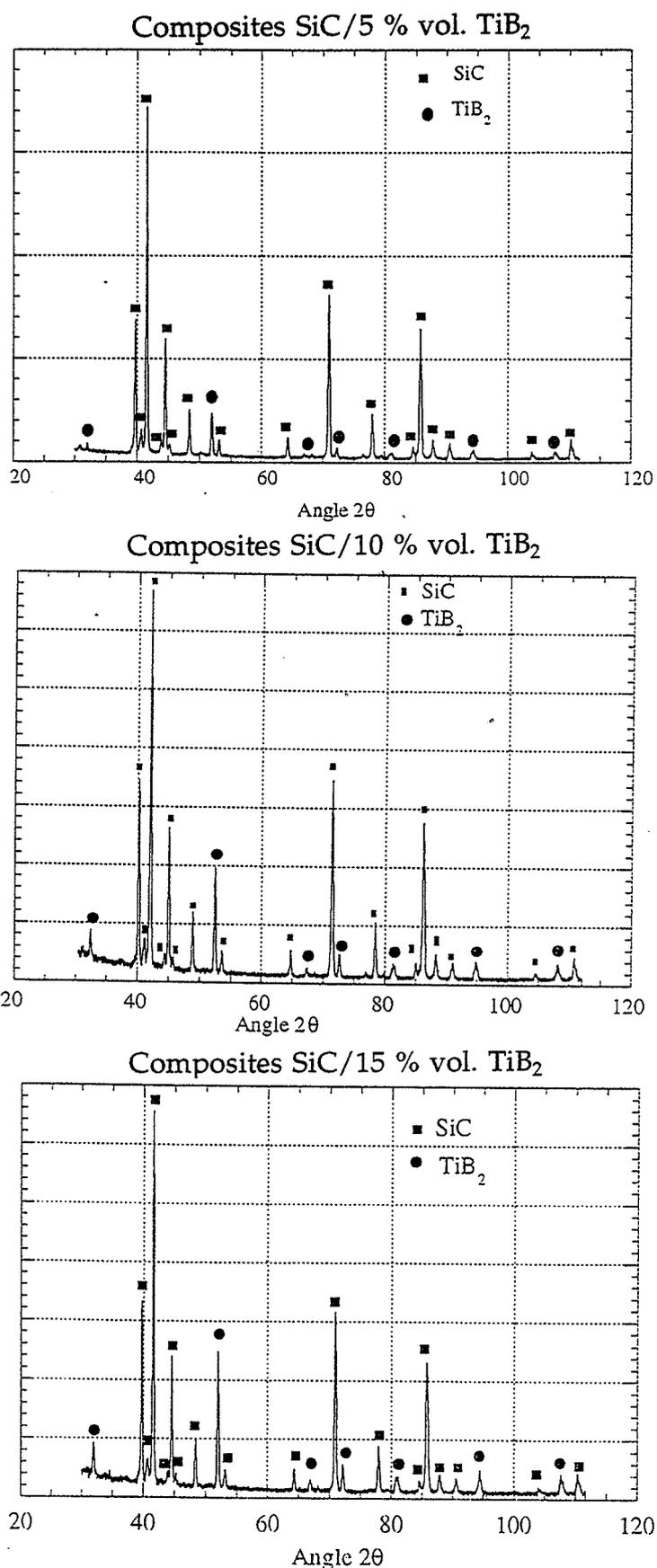


Figure II-11 : Spectres de diffraction des rayons X des composites.

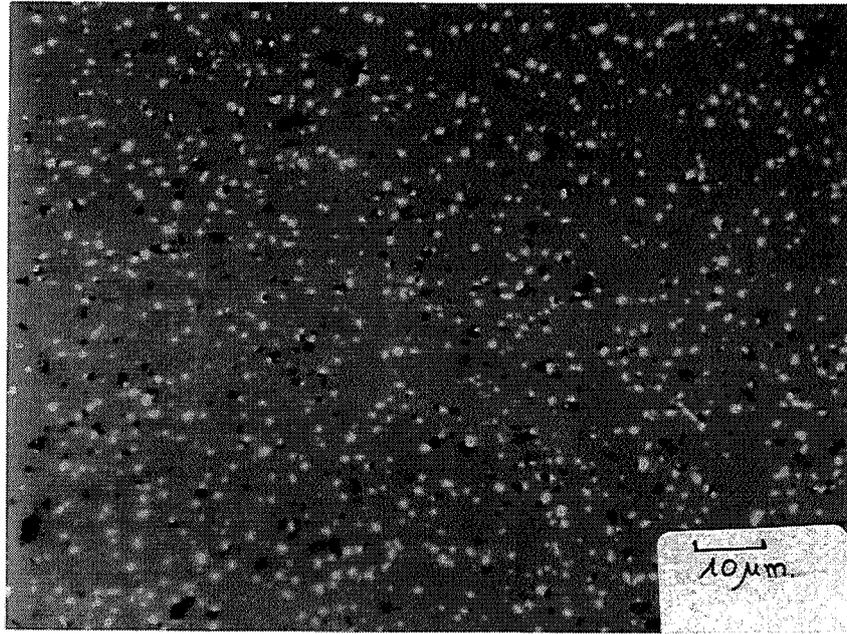


Figure II-12. a : 5 % vol. TiB_2 sans US. (matrice SiC en gris, TiB_2 en blanc, et en noir, la porosité et des particules "noires").

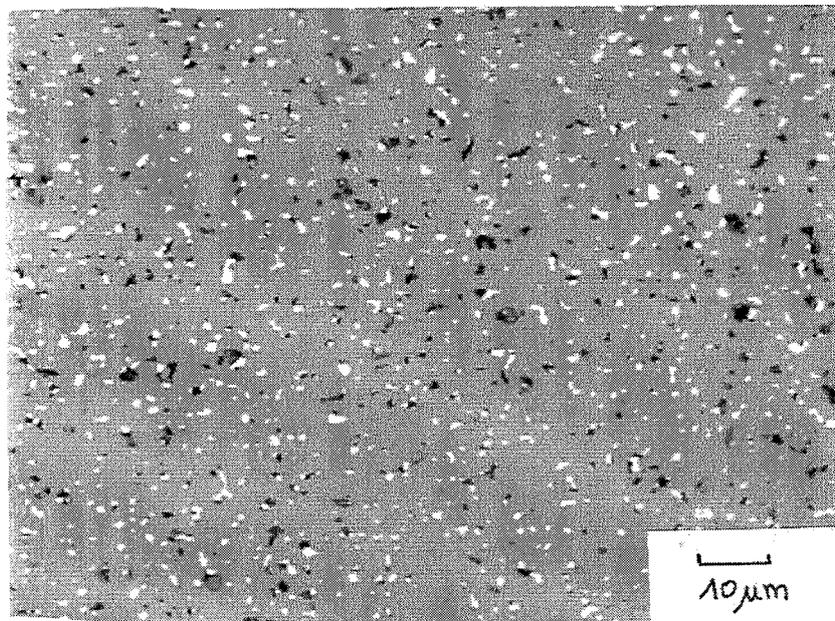


Figure II-12. b : 10 % vol. TiB_2 sans US.

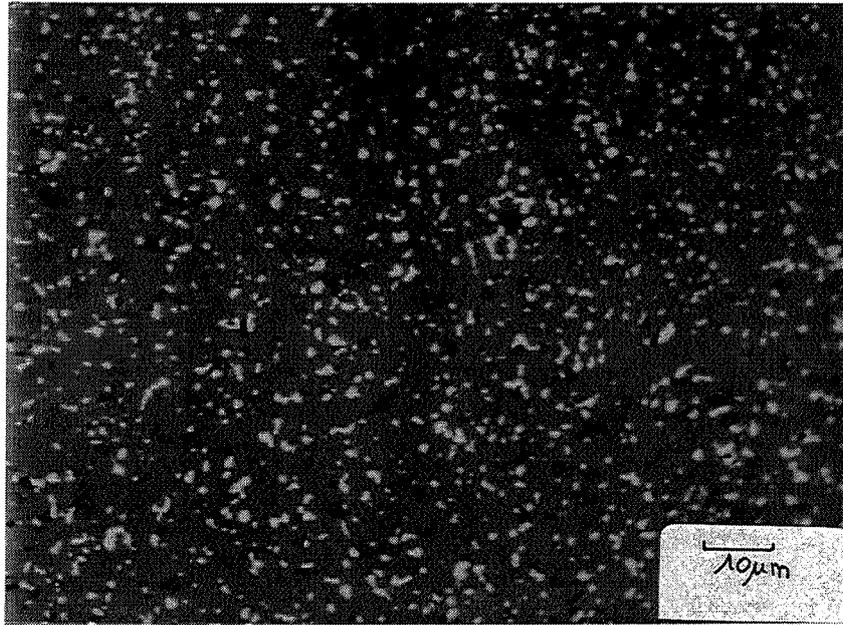


Figure. II-12.c : 15 % vol. TiB_2 sans US.

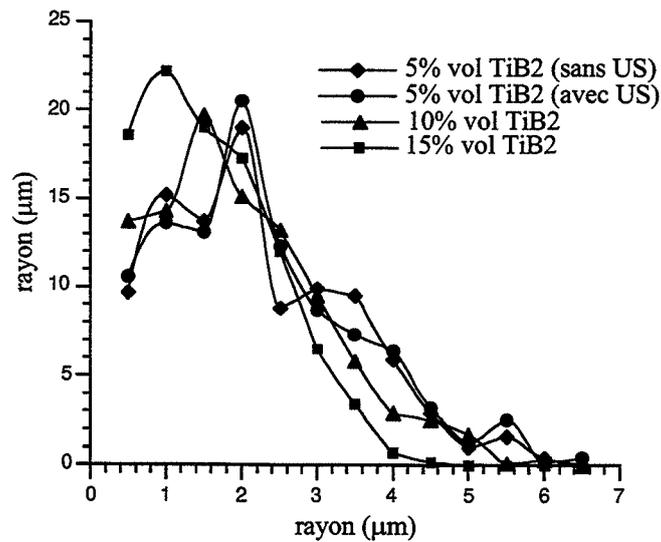
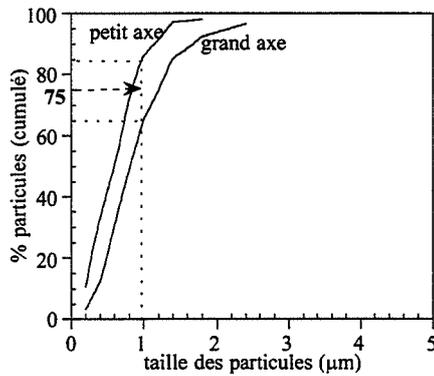


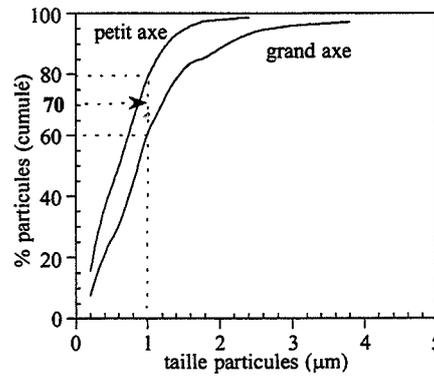
Figure II-13 : Répartition des distances entre particules.

La répartition des rayons des cercles inscrits est donnée par la figure II-13. On observe nettement que la distance entre particules augmente lorsque le pourcentage de TiB_2 diminue. Le rayon correspondant au plus grand nombre de particules passe en effet de $1 \mu m$ pour 15 % vol. TiB_2 , à $1,5 \mu m$ pour 10 % vol. TiB_2 et $2 \mu m$ pour 5 % vol. TiB_2 (figure II-13). Par contre, aucune différence significative n'est observée entre les échantillons ayant subi des US et ceux n'en n'ayant pas subi.

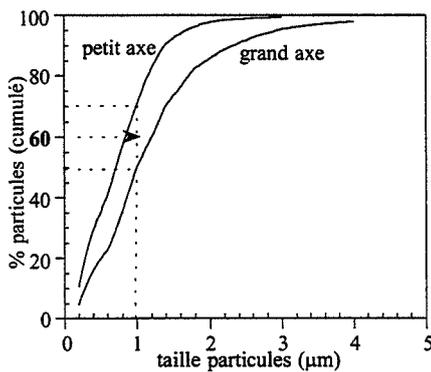
En ce qui concerne la taille des particules, elle est évaluée par mesure du grand et du petit axe de la particule. On peut remarquer un allongement de particules lorsque leur taille augmente, surtout pour les échantillons contenant 15 % vol. TiB_2 (le rapport grand axe/petit axe augmente).



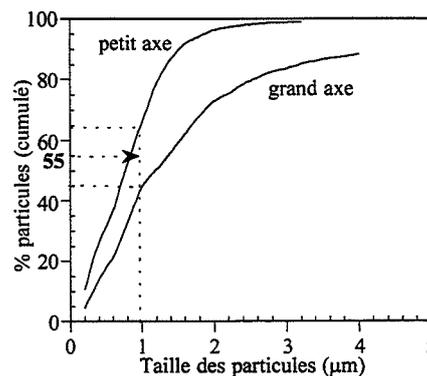
a) 5% en volume de TiB_2 sans US



b) 5% en volume de TiB_2 avec US



c) 10% en volume de TiB_2 sans US



d) 15 % en volume de TiB_2 sans US

Figure II-14 : courbes de répartition granulométrique des particules de TiB_2 en fonction du pourcentage de TiB_2 .

Les courbes de répartition granulométrique de ces particules (figure II-14) montrent bien que leur taille augmente avec le pourcentage de TiB_2 :

- 75 % des particules ont une taille inférieure à $1 \mu m$ pour les échantillons à 5% vol. TiB_2 sans US
- 70 % dans le cas des échantillons à 5 % vol. avec US
- 60 % dans le cas des échantillons à 10 % vol. avec US
- 55 % dans le cas des échantillons à 15 % vol. avec US.

Les petites particules coalescent dans le cas des échantillons à 10 et 15 % en volume de TiB_2 pour en former de plus grosses : elles sont en nombre plus important, plus proches et ont donc plus de facilité à coalescer au cours du frittage.

II-2-2 - Microscope Electronique à Balayage (MEB)

En ce qui concerne la préparation des échantillons, nous avons effectué un polissage soigné jusqu'à $1/4 \mu m$.

Sans autre préparation des échantillons (pas de métallisation car les échantillons sont suffisamment conducteurs), nous avons pu observer les composites, soit en électrons secondaires, soit en électrons rétrodiffusés. Toutefois, le mode électrons secondaires permettait de bien observer la forme et la taille des précipités de TiB_2 (Figure II-15).

La répartition des précipités se révèle de nouveau homogène. Par contre, on observe en plus la présence de particules noires qui touchent certaines particules de TiB_2 . L'analyse chimique par la microsonde ne permet pas de connaître leur nature en raison de leur faible taille (l'analyse englobe également la matrice et la particule de TiB_2). Nous pouvons supposer qu'il s'agit sans doute d'un excès de B_4C ou de carbone n'ayant pas réagi avec TiO_2 . Le MET (voir II-2-4) confirmera cette hypothèse.

Nous avons par ailleurs effectué une attaque chimique de nos échantillons (figure II-15 g et h). L'attaque généralement préconisée par la littérature est une solution de type Murakami plus ou moins diluée. Dans notre cas, seule une solution relativement concentrée s'est avérée efficace pour révéler la microstructure de SiC, mais ceci dépend de TiB_2 qui a disparu.

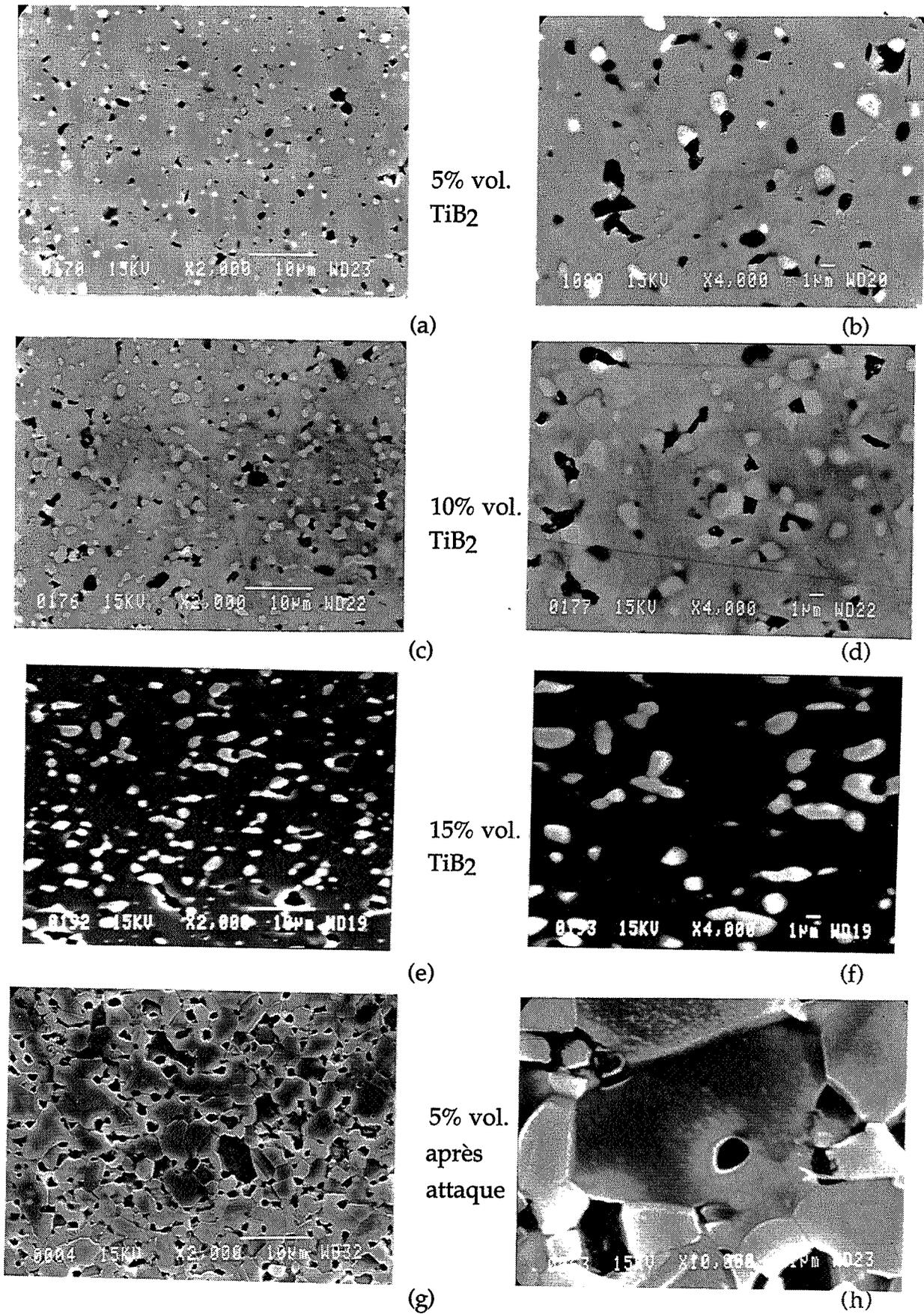


Figure II-15 : Microstructures des échantillons avant et après attaque (frittage 2190°C, 1h)

La solution Murakami utilisée est la suivante :

- 10 g d'hydroxyde de sodium NaOH
- 10 g de ferrocyanure de potassium K_3FeCN_6
- 100 ml d'eau distillée.

Les échantillons ont été attaqués durant 10 minutes à partir de l'ébullition de la solution.

On observe alors (figure II-15 g) des grains de SiC équiaxes de 3 à 8 μm environ (\varnothing moyen $\approx 4 \mu\text{m}$). Les porosités proviennent à la fois de la porosité initiale, et de la disparition des particules de TiB_2 et des particules noires lors de l'attaque. Certaines porosités sont intragranulaires après attaque (figure II-15 h), ce qui laisse supposer que certaines particules de TiB_2 sont en position intra-granulaire (voir II.2.4).

II-2-3 - Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le Microscope à Force Atomique permet d'obtenir la topographie de surface des matériaux en mesurant la flexion d'un levier lorsque la micro-pointe fixée à son extrémité balaie la surface de l'échantillon. Une observation a été réalisée sur un échantillon à 5 % vol. de TiB_2 (à l'institut de Recherche sur la Catalyse - Lyon).

La taille de la zone observée est un carré de 10 μm de côté. Cette technique a permis de mettre en évidence deux populations de particules présentant un relief par rapport à la surface de base de l'échantillon (figure II-16 a et b) :

- 1) les plus grosses particules de dimensions 900 nm x 600 nm. Elles présentent un plateau bien plat et un relief de 7 nm au dessus de la matrice ($\Delta Z = 7 \text{ nm}$).
- 2) des particules beaucoup plus fines, invisibles en microscopie optique et au MEB ; les plus grosses ont une taille de 60 à 120 nm et présentent un ΔZ de 5 à 12 nm. Les plus fines ont une taille d'environ 40 nm et présentent un ΔZ de 18 Å.

Cette méthode a l'avantage de nous montrer l'existence de particules nanométriques. Par contre, elle ne nous renseigne pas sur la nature des phases se présentant sous forme de précipités nanométriques. Afin d'obtenir cette information, nous avons effectué de la microscopie en transmission.

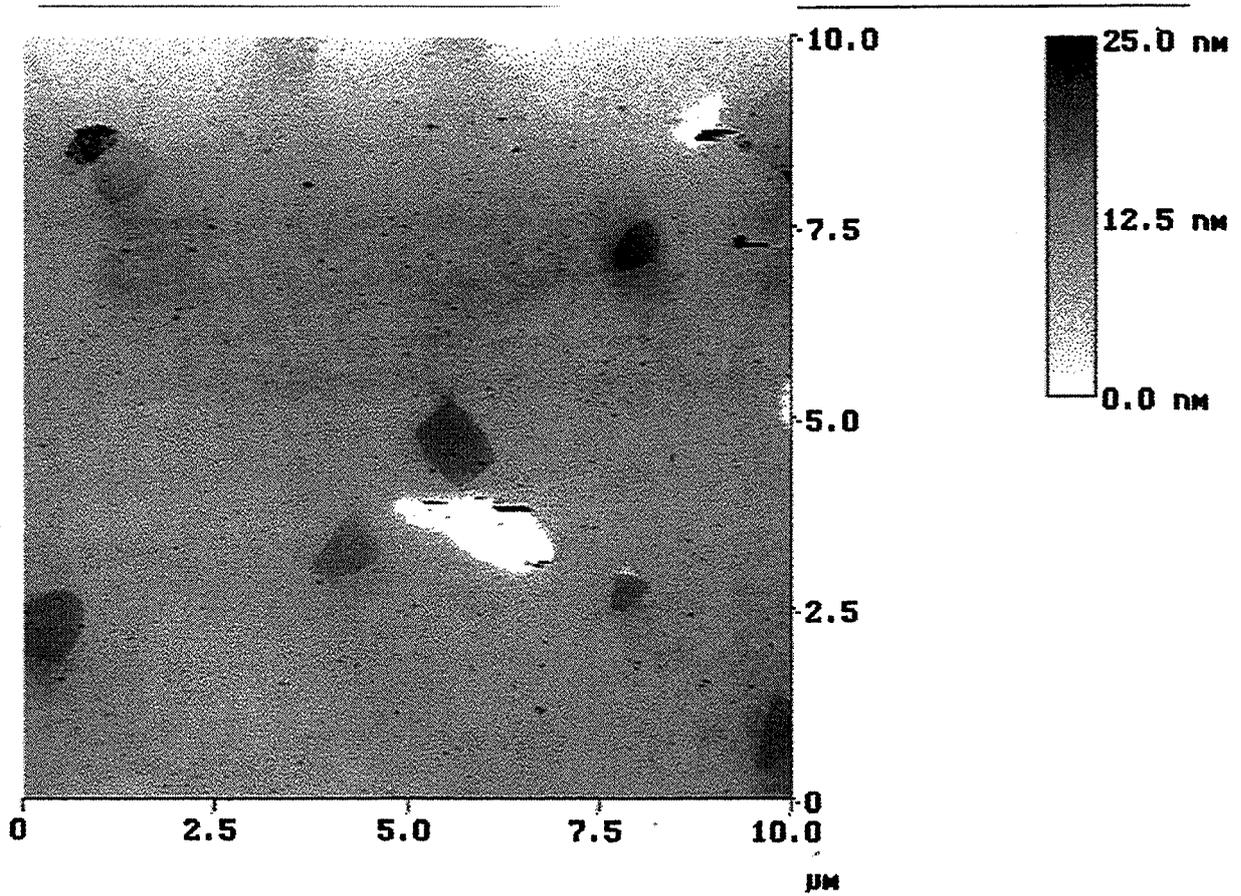


Figure II-16-a : image topographique d'un échantillon contenant 5% en volume de TiB_2 obtenue par AFM.

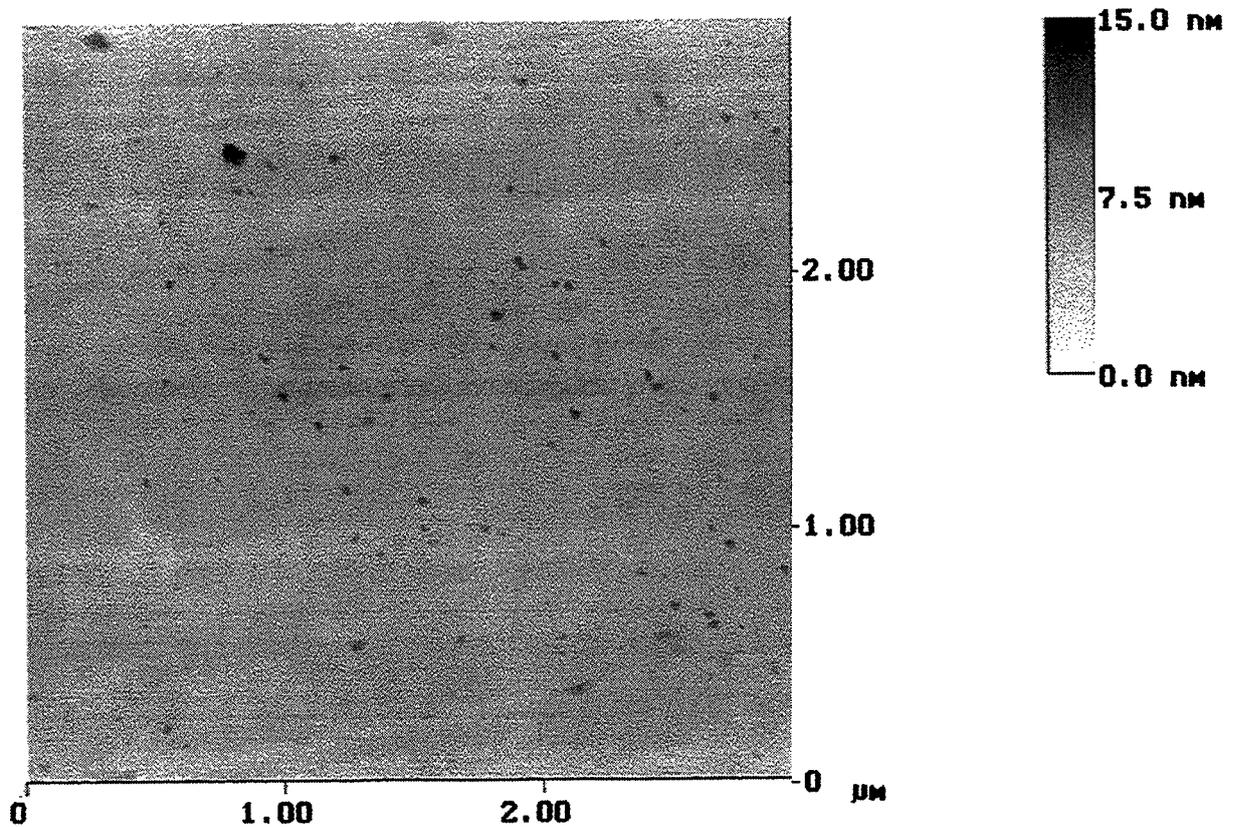


Figure II-16-b : "Zoom" de a

II-2-4 - Microscope Electronique en Transmission (MET)

Nous avons réalisé des lames minces (l'échantillon est aminci jusqu'à environ 100 μ m, puis des cuvettes sont formées à l'aide d'un DIMPLER, et enfin, il est aminci par amincissement ionique)(Figure II-17), à partir d'un échantillon contenant 5 % en volume de TiB₂ afin de rechercher et de déterminer la nature des précipités nanométriques.

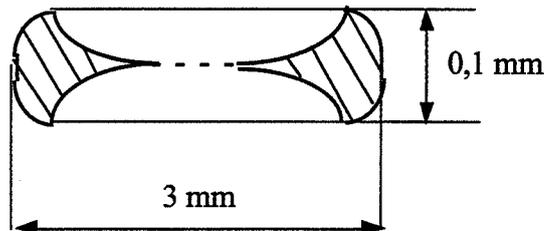


Figure II-17 : schéma d'une lame mince

Tout d'abord, l'observation générale de la lame permet d'avoir une vision générale du composite. Il est composé de grains de SiC de 3 à 6 μ m, et de précipités en position intergranulaire (figure II-18-a). Les joints de grains entre les grains de SiC sont "propres"(figure II-18-b) : aux grossissements utilisés (jusqu'à environ 100 000 à 200 000), nous n'avons pas décelé de poches vitreuses aux joints triples, ou de film vitreux entre les grains.

De plus, aucune porosité n'a été observée, ce qui indique une bonne "cohésion" entre SiC et TiB₂, malgré la différence entre les coefficients de dilatation ($\alpha_{SiC} = 4 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_{TiB_2} = 8 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$).

Les petits grains en position intergranulaire font entre 0,5 et 1,5 μ m. La diffraction permet d'en déterminer la nature. Ils sont de trois types : TiB₂, B₄C et C (graphite).

Sur la figure II-19, on peut observer trois précipités côte à côte : il s'agit respectivement d'un grain de TiB₂ (grain du dessus), d'un grain de graphite (grain au centre), et d'un grain de B₄C. Ceci nous montre ainsi qu'il reste bien des réactifs de la réaction conduisant au TiB₂. Nous pouvons ainsi répondre à la question posée au paragraphe II-2-2 : les grains "noirs" observés au MEB sont donc du B₄C ou du graphite .

Les précipités de TiB₂ apparaissent sous deux formes :

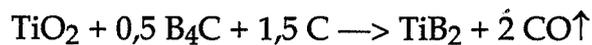
- S'ils sont en position intergranulaire, ils ont une forme allongée (comme nous l'indiquait l'analyse d'images), et font au moins 0,2 μ m (figure II-20).
- S'ils sont en position intragranulaire, ils sont bien ronds, et font de 60 à 200 nm. Certains sont même accompagnés de dislocations. Dans la matrice,

on observe même parfois plusieurs précipités de ce type dans un seul grain de SiC.

Les précipités en position intragranulaire sont relativement difficiles à trouver. En effet, la zone observable sur une lame mince est étroite. De plus, l'analyse d'images donne 5% en volume de particules de TiB₂. Comme elle ne prend pas en compte les particules de 100-200 nm, on peut supposer que ces particules représentent un faible pourcentage volumique. L' AFM montre en outre que ces petites particules ne sont pas réparties uniformément : elles sont regroupées dans certaines zones. Il faut donc que la partie amincie de la lame en comporte, ce qui n'est pas toujours le cas. Nous avons trouvé une dizaine de précipités de ce type dans la zone observée.

Le plus petit d'entre eux fait environ 60 nm (figure II-21-a). Les autres font environ 100 à 200 nm (figure II-21-b). L'un d'entre eux est entouré de dislocations (figure II-22). D'autres sont regroupés par 2 ou 3 dans un même grain de SiC (figures II-23 et 24).

Ces précipités sont issus de la réaction :



Mais, au cours du traitement thermique, comme on a croissance des grains de SiC à haute température, d'où la présence d'une population de précipités de très faible taille piégés en position intragranulaire du fait de leur taille (les autres restant en position intergranulaire); la limite intragranulaire /intergranulaire est de l'ordre de 200 nm.

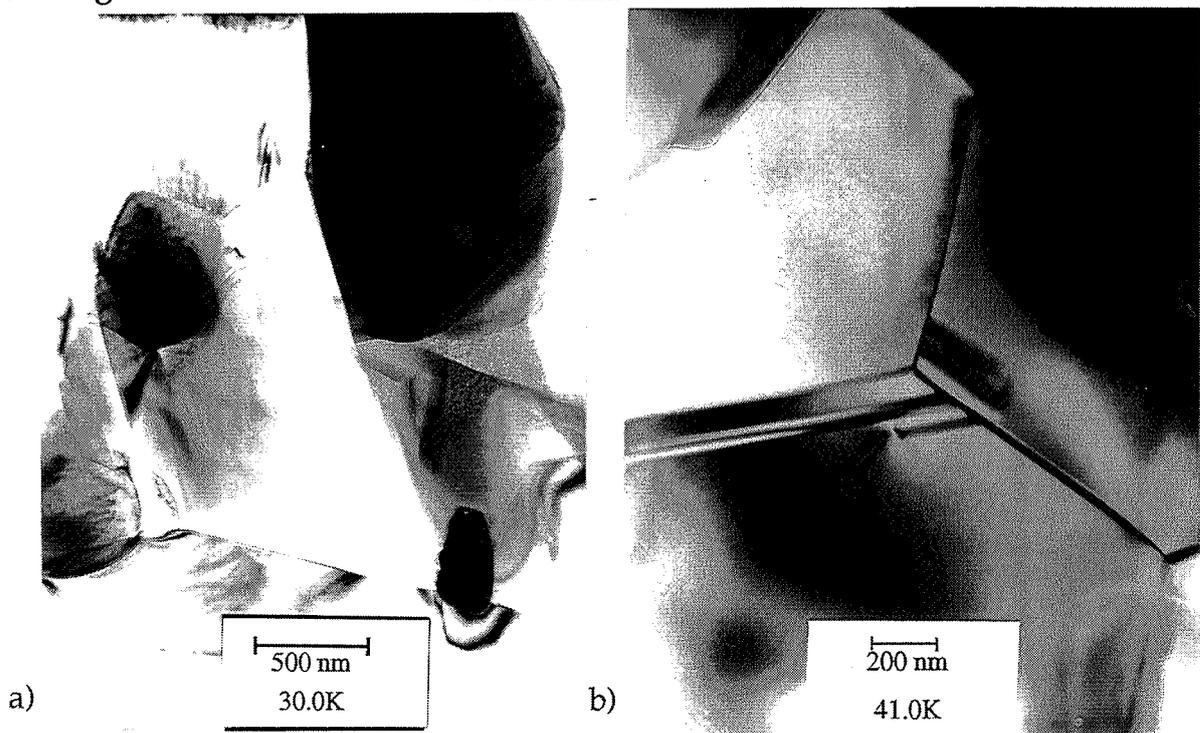


Figure II-18 : Vues générales du composite

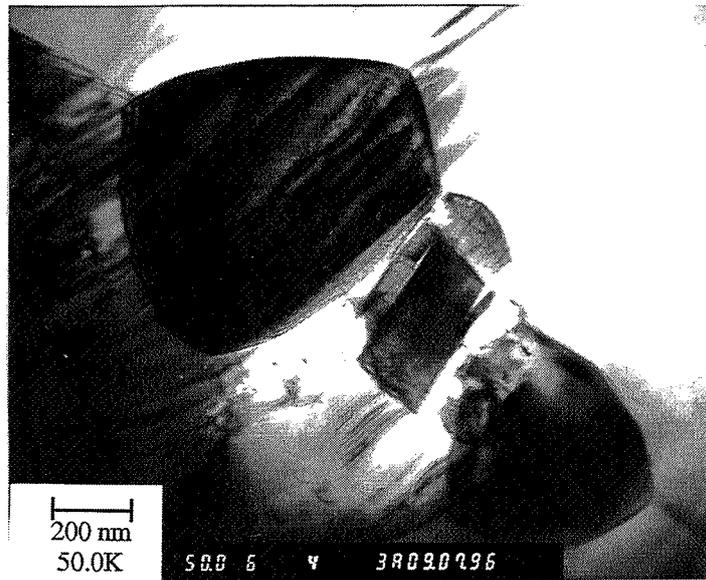


Figure II-19 : Trois précipités (TiB_2 , graphite et B_4C)

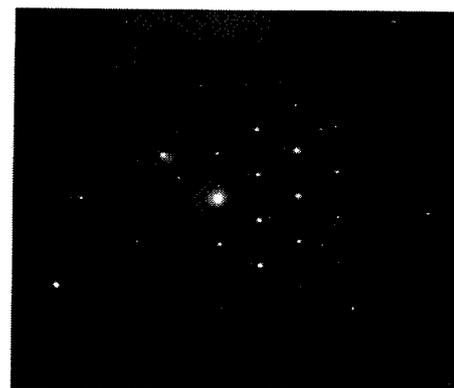
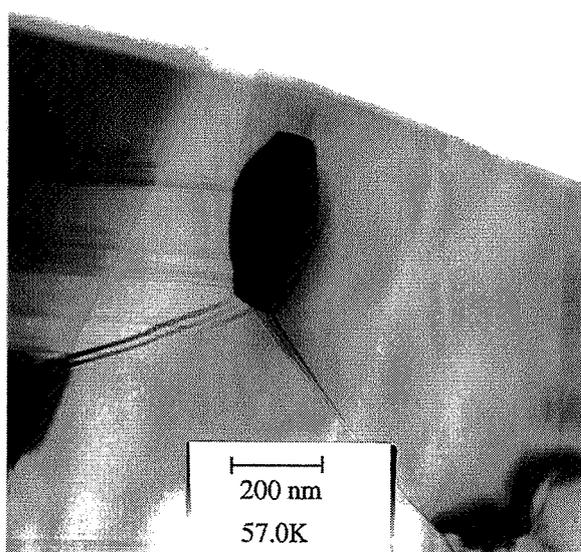


Figure II-20 : Précipité de TiB_2 en position intergranulaire (axe de zone [001]).

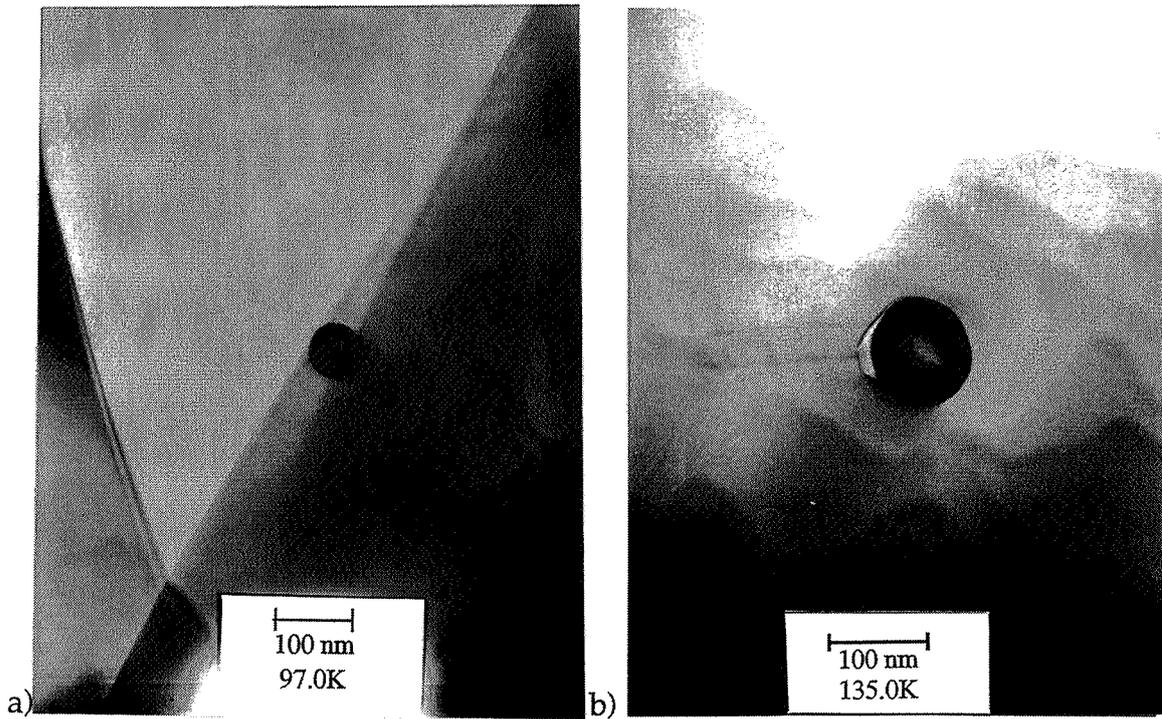


Figure II-21 : a) précipité de TiB_2 d'environ 60 nm.
 b) précipité de TiB_2 d'environ 100 nm.

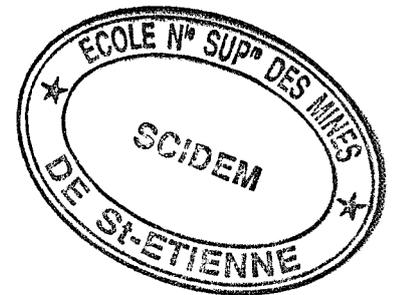


Figure II-22 : précipité de TiB_2 d'environ 100 nm entouré de dislocations.

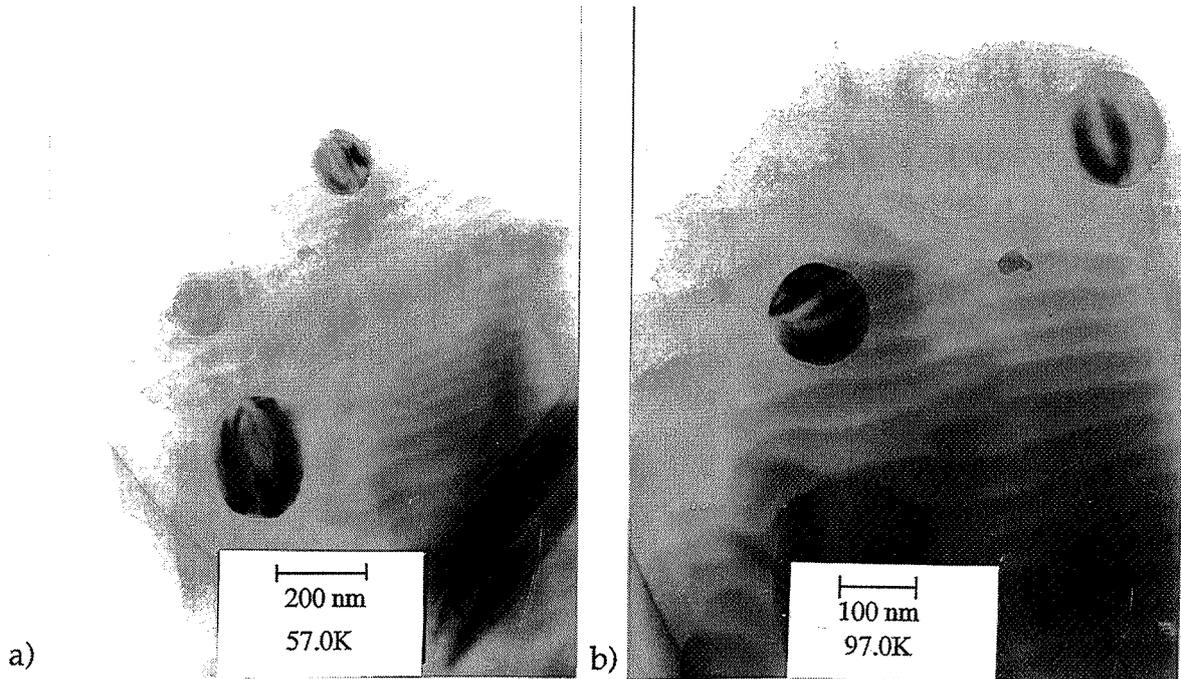


Figure II-23 : 3 grains de TiB_2 regroupés dans un seul grain de SiC.
(b: détail de a)

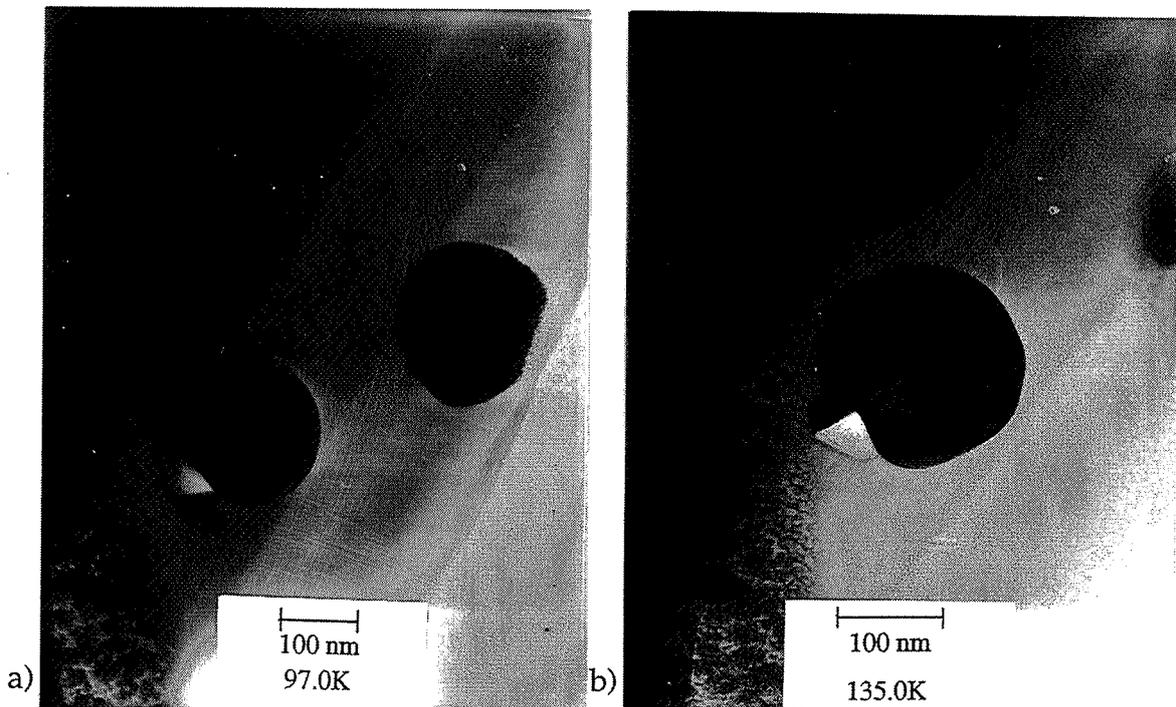


Figure II-24 : deux précipités de TiB_2 regroupés dans un même grain de SiC.
(b: détail de a)

II-3 - Caractérisations mécaniques des matériaux

Nous avons mesuré la dureté et la ténacité de nos échantillons afin de voir l'influence de la dispersion de TiB_2 sur ces propriétés. De plus, de nombreux auteurs ont noté une influence des propriétés mécaniques sur la résistance à l'usure des matériaux, d'où l'importance de cette étude.

II-3-1 - Dureté

La dureté des échantillons a été déterminée à l'aide d'un microduromètre MURAKAMA. Une empreinte pyramidale est effectuée avec une charge de 500 g. La dureté Vickers est donnée par la formule II-1 suivante :

$$H_v = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (II - 1)$$

avec : F : charge (kg Force)

d : diamètre moyen de la diagonale de l'empreinte (mm)

temps d'application de la pression = 30 secondes.

H_v : GPa

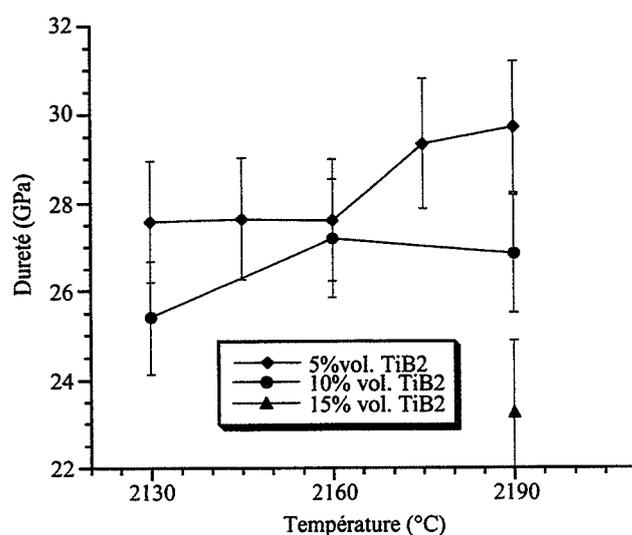


Figure II-18 : Dureté Vickers en fonction de la température de frittage et du pourcentage de TiB_2 .

La dureté est donnée par la figure II-18. Elle diminue lorsque le taux de TiB_2 augmente. Or TiB_2 étant plus dur que SiC , nous devrions obtenir des duretés plus élevées lorsque TiB_2 augmente. Mais dans notre cas, c'est l'effet de la porosité qui domine: la dureté diminue lorsque la porosité augmente avec le pourcentage de TiB_2 .

II-3-2 - Ténacité

Il existe différentes méthodes pour déterminer la ténacité K_{1C} : par rupture d'éprouvettes, ou par mesure de la longueur des fissures induites par indentation. Nous avons choisi la seconde méthode pour sa simplicité de réalisation.

L'empreinte obtenue lors d'un essai sur un matériau fragile après une indentation Vickers est représentée figure II-19.

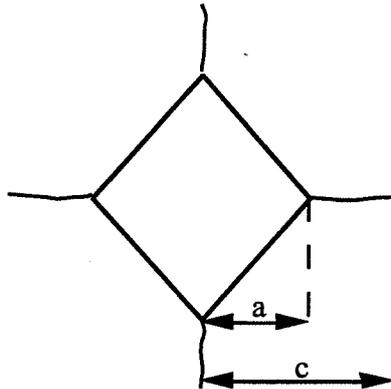


Figure II-19 : Schéma d'empreinte d'indenteur Vickers

La longueur de fissuration c permet de déterminer la ténacité K_{1C} par la formule (II-2) suivante d'EVANS et CHARLES [EVAN 76] :

$$K_{1c} = 0,057 H\sqrt{a} \left(\frac{E}{H}\right)^{2/5} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (II-2)$$

avec : H : dureté en GPa.

a : demi-diagonale de l'empreinte Vickers (en μm).

c : demi- longueur de fissure (en μm).

E : module d'Young en GPa.

Les résultats de mesure de ténacité sont donnés en figure II-20. Pour le SiC de référence, la ténacité est de $3,2 \text{ MPa}\sqrt{m}$.

On observe un renforcement de SiC par la dispersion de TiB_2 puisque la ténacité augmente avec le pourcentage de TiB_2 (gain de 20 % pour le composite 15 % vol. TiB_2).

Ce renforcement a été observé par de nombreux auteurs ([TANZ 89-90a-91a], [OHYA 92], [YOON 95], [MURT 87], [SANN 87], [BRET 93], [CAZ 90], [FABE 91], [TAYA 90], [MEST 91a et b]).

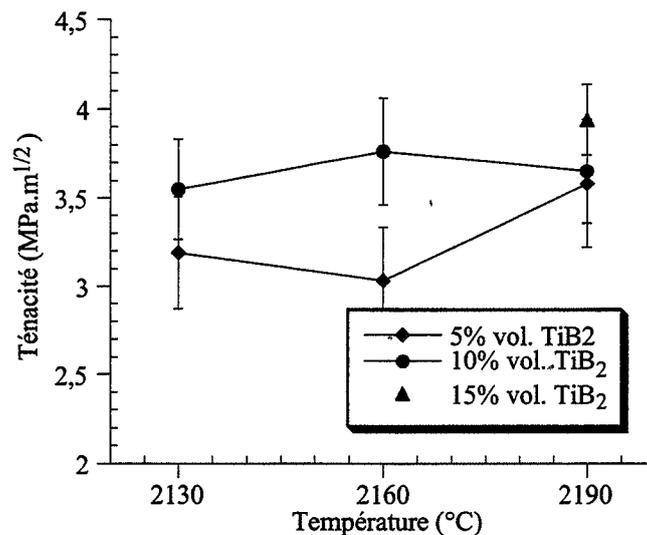


Figure II-20 : Evolution de la ténacité en fonction de la température de frittage et du pourcentage de TiB_2 .

Nous avons effectué un calcul des contraintes résiduelles existantes dans les matériaux d'après le modèle analytique utilisé par TAYA et al [TAYA 90].

La première étape consiste à calculer les contraintes résiduelles moyennes d'origine thermique dans la matrice et la seconde phase par le modèle de Eshelby. La seconde étape consiste à calculer la variation du facteur d'intensité de contraintes ΔK , due aux contraintes résiduelles de compression dans la matrice.

Les hypothèses du modèle sont les suivantes:

Tout d'abord, on considère que le composite est constitué de trois phases :

- des particules sphériques de pourcentage volumique f_p
- des pores sphériques de pourcentage volumique f_v
- la matrice de pourcentage volumique $1-f_p-f_v$.

Pour le calcul des contraintes résiduelles à température ambiante T_R , on prend en compte le fait que le composite est soumis à une variation de température $\Delta T = T_R - T_P$, (T_P : température de fluage du matériau, ici environ 1200 °C). On suppose ainsi que le matériau passe de l'état de fluage à un état purement élastique (à la température T_P).

On suppose par ailleurs que les contraintes résiduelles sont induites par des déformations élastiques de la matrice et des particules lors d'une variation uniforme de la température.

Dans un premier temps, nous calculons la déformation α^* induite par la différence de coefficient de dilatation entre la matrice et les particules.

$$\alpha^* = \int_{T_P}^{T_R} (\alpha_p(T) - \alpha_m(T)) dT$$

avec : $\alpha_p(T)$: coefficient de dilatation thermique des particules (fonction de la température) (voir figure II-21).

$\alpha_m(T)$: coefficient de dilatation thermique de la matrice (fonction de la température) (voir figure II-21).

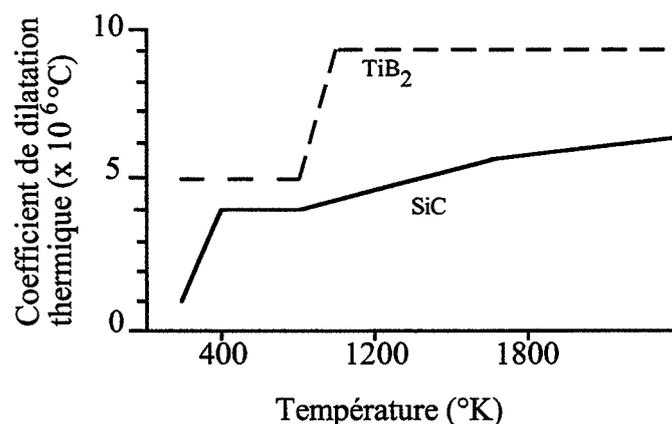


Figure II-21 : Coefficients de dilatation thermique de TiB₂ et de SiC, de 300 à 2500 °K ([TAYA 90]).

Après intégration, nous trouvons : $\alpha^* = - 3,6.10^{-3}$

Nous pouvons alors calculer les contraintes résiduelles moyennes d'origine thermique des particules et de la matrice par les formules suivantes :

$$\langle \sigma \rangle_p = E_m \frac{-2 (1 - f_p - f_v) \beta \alpha^*}{A}$$

$$\langle \sigma \rangle_m = E_m \frac{2 f_p \beta \alpha^*}{A}$$

où :

$$A = (1 - f_v) \left[\left\{ 1 - \frac{f_p}{1 - f_v} \right\} (\beta + 2) (1 + \nu_m) + \frac{3\beta f_p (1 - \nu_m)}{1 - f_v} \right]$$

$$\beta = \left(\frac{1 + \nu_m}{1 - 2\nu_p} \right) \left(\frac{E_p}{E_m} \right)$$

avec : E_m et E_p = Modules d'Young respectivement de la matrice SiC et de TiB₂ ($E_m=531\text{GPa}$, $E_p=410\text{GPa}$, valeurs issues de la littérature)

ν_m et ν_p = coefficients de Poisson respectivement de SiC et de TiB₂
($\nu_m=0,28$, $\nu_p= 0,19$, valeurs issues de la littérature)

[MURT87,TAYA 90]

Après calculs, nous trouvons :

$$\beta = 3,5$$

D'où :

1) Composites SiC/5 % vol TiB₂; $f_p = 0,05$; $f_v = 0,025$

$A = 6,47$ d'où $\langle \sigma \rangle_p = 1475$ MPa (contrainte de tension)

$\langle \sigma \rangle_m = - 80$ MPa (contrainte de compression)

(Remarque : La valeur d'environ 1500 MPa est élevée mais plausible).

2) Composites SiC/10 % vol TiB₂: $f_p = 0,10$; $f_v = 0,032$

$$A = 6,53 \text{ d'où } \begin{aligned} \langle \sigma \rangle_p &= 1375 \text{ MPa} \\ \langle \sigma \rangle_m &= -160 \text{ MPa} \end{aligned}$$

3) Composites SiC/15 % vol TiB₂: $f_p = 0,15$; $f_v = 0,053$

$$A = 6,49 \text{ d'où } \begin{aligned} \langle \sigma \rangle_p &= 1270 \text{ MPa} \\ \langle \sigma \rangle_m &= -240 \text{ MPa} \end{aligned}$$

Dans un second temps, nous calculons la diminution théorique du facteur d'intensité de contraintes ΔK_T dû aux contraintes thermiques résiduelles dans la matrice :

$$\Delta K_T = 2q \times \sqrt{\frac{2(\lambda - d)}{\pi}}$$

avec : λ = distance moyenne entre particules de TiB₂

d = diamètre moyen des particules de TiB₂

q = contrainte moyenne locale de compression (= $\langle \sigma \rangle_m$ dans notre cas)

Cette variation correspond à un gain de la résistance à la propagation des fissures de même amplitude.

Ceci nous permet de comparer l'augmentation de ténacité théorique ΔK_T obtenue grâce à ce modèle avec celle déterminée expérimentalement ΔK_E :

$$\Delta K_E = (K_{IC})_{\text{composite}} - (K_{IC})_{\text{monolithique}}$$

1) Composites SiC/5 % vol TiB₂

$d = 0,6 \mu\text{m}$ et $\lambda = 2,2 \mu\text{m}$ (valeurs obtenues par analyse d'images)

d'où $\Delta K_T = + 0,16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Expérimentalement, nous avons $\Delta K_E = 3,58 - 3,18 = 0,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

2) Composites SiC/10 % vol TiB₂

$d = 0,8 \mu\text{m}$ et $\lambda = 2 \mu\text{m}$, d'où $\Delta K_T = + 0,28$

Expérimentalement, nous avons : $\Delta K_E = 3,65 - 3,18 = 0,47 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

3). Composites SiC/15 % vol. TiB₂

$d = 0,9 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$, d'où $\Delta K_T = 0,32 \text{ Mpa}\sqrt{\text{m}}$

Expérimentalement, nous avons $\Delta K_E = 3,95 - 3,18 = 0,77 \text{ Mpa}\sqrt{\text{m}}$

La différence entre les résultats expérimentaux et les résultats analytiques permet d'expliquer partiellement le renforcement du matériau par les particules de TiB₂.

En effet, des contraintes résiduelles d'origine thermique peuvent induire le phénomène de déflexion de fissure.

Nous avons ainsi retrouvé le fait que la matrice est en compression, alors que les particules sont en tension dans le cas où $\alpha_p > \alpha_m$: la particule tente de se contracter plus pendant le refroidissement que la matrice, ce qui la met en tension en créant des contraintes circonférentielles de compression dans la matrice. Ceci améliore les propriétés mécaniques à température ambiante car la fissure contourne alors la particule.

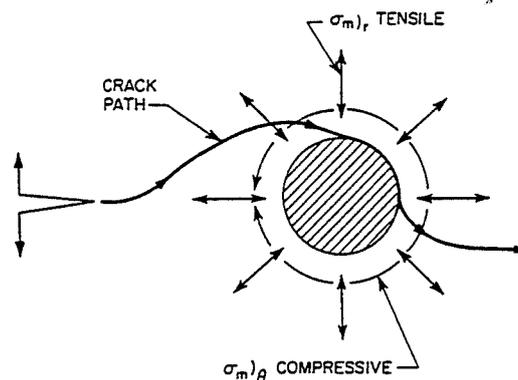


Figure II-22 : Déviation d'une fissure par une particule ($\alpha_p > \alpha_m$), contraintes radiales de tension et circonférentielles de compression associées dans la matrice [WEI 84].

Ainsi, la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la matrice α_m et des particules, α_p , génèrent des champs de contraintes autour des dispersoïdes lors de l'élaboration du matériau. Une fissure aura tendance à se propager parallèlement à la direction des forces de compression locales et perpendiculairement à la direction des forces de traction locales (figure II-22) [WEI 84]. L'énergie nécessaire à la propagation de la fissure est alors augmentée par ces changements de direction. Il s'agit du phénomène de renforcement par déviation de fissures.

Mais ceci ne suffit pas à expliquer de façon complète le renforcement observé :

- Si les contraintes de traction sont suffisamment élevées, une microfissuration dans la matrice peut apparaître. Cette microfissuration favorise la division des "grandes " fissures en de multiples "petites", dissipant ainsi de l'énergie par création de nouvelles surfaces libres. Nous n'avons pas observé ce phénomène au MEB, cependant nous ne pouvons l'exclure (les microfissures peuvent être si petites qu'elles sont invisibles).

- Nous pouvons également évoquer un renforcement par discontinuité de matière (porosité, particule détachée de la matrice). La fissure peut alors être arrêtée par cette discontinuité.

On peut d'ailleurs noter que différents auteurs ont discuté le renforcement par les particules de TiB_2 . Pour CAZ [CAP90] et FABER [FABE91], le renforcement est dû à la fois à la microfissuration ainsi qu' à la déviation des fissures et au pontage des fissures par les particules de TiB_2 .

Pour OHYA [OHYA 92] et ZHAN [ZHAN 96 a], la différence de coefficients de dilatation thermique entre TiB_2 et SiC induit des microcontraintes qui conduisent à la déviation de fissures à l'interface SiC/ TiB_2 .

L'observation au MEB des fissures induites lors des indentations Vickers a montré le phénomène de déviation de fissure autour des particules de TiB_2 (figure II-23a). Cependant, les fissures parviennent parfois également à traverser la particule (figure II-23b).

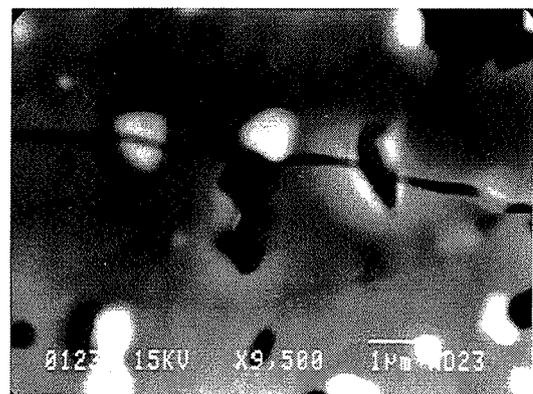
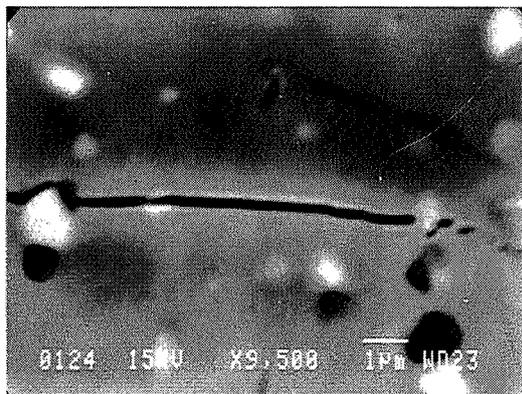


Figure II-23: Micrographies de propagation typiques de fissures induites par un indenteur Vickers (charge 1kg).

En conclusion, la ténacité augmente avec le pourcentage de TiB_2 . On constate par exemple un renforcement d'environ 20 % par rapport au SiC monolithique de référence pour les échantillons contenant 15 % en volume de TiB_2 . D'après les observations réalisées au MEB et un calcul analytique, ce renforcement semble dû en partie au phénomène bien connu de déviation de fissures par les particules. Mais cette hypothèse n'est pas suffisante pour expliquer de façon complète le renforcement du matériau. D'autres hypothèses telles que la microfissuration peuvent être évoquées, sans qu'elles aient été observées.

II-4 - Conclusion

Dans cette partie, nous avons tout d'abord optimisé l'élaboration par frittage réactif de nos matériaux, la réaction (formation de TiB_2) s'effectuant avant la densification. Il est possible de densifier par frittage naturel : la densité est de 98% pour SiC/5%vol. TiB_2 , 97% pour SiC/10%vol. TiB_2 , et 95% pour SiC/15%vol. TiB_2 après frittage à une température de 2190°C pendant 1 heure. TiB_2 semble donc avoir un rôle inhibiteur lors du frittage, puisque la densité diminue lorsque le pourcentage de TiB_2 augmente. Des conditions de hautes températures sont donc nécessaires à une bonne densification.

Du point de vue de la microstructure, tous les échantillons présentent une répartition homogène des particules de TiB_2 . La taille moyenne de ces particules augmente avec le pourcentage de TiB_2 : 75% d'entre elles sont inférieures à 1 μm pour 5% vol. TiB_2 , contre 60% pour 10% vol. TiB_2 , et 55% pour 15% vol. TiB_2 .

Par ailleurs, l'AFM a mis en évidence la présence de particules nanométriques (100 à 200 nm), non visibles en optique ou au MEB, dans nos matériaux. L'observation au MET a permis de les observer, et de les identifier.

Le frittage réactif a par conséquent permis de former une population de grains fins dans le matériaux, ce qui n'aurait pas été possible par mélange puis frittage simples de poudres de TiB_2 et de SiC.

Enfin, les propriétés mécaniques (dureté et ténacité) ont été mesurées. La ténacité augmente avec le pourcentage de TiB_2 : un gain de 20% est obtenu pour les échantillons SiC/15% TiB_2 . Différents mécanismes (déviations de fissures par des particules de TiB_2 , microfissuration...) peuvent être évoqués pour expliquer le renforcement.

Chapitre III - Résistance à l'usure

Après avoir élaboré et caractérisé nos matériaux, nous avons effectué les tests d'usure sur un tribomètre bille (ou pion)-plan. Nous avons utilisé comme matériau de référence un Carbure de Silicium industriel : des plans fournis par la société Céramiques et Composites (type SiC 100) d'une part, et des billes de diamètre 6 mm (Saphirwerk, Brügg, Suisse), d'autre part.

III-1 - Procédure expérimentale

III-1-1 - Appareillage (tribomètre)

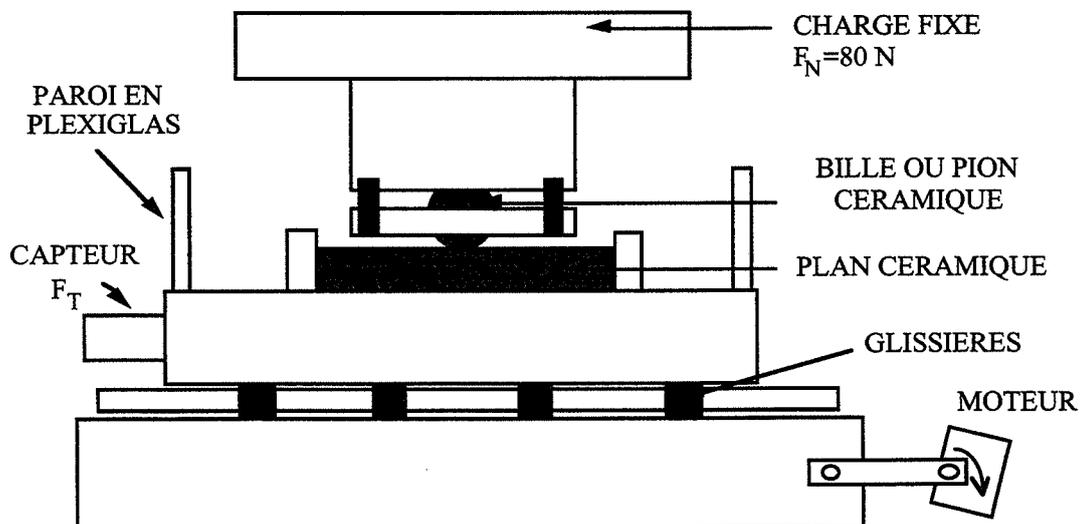


Figure III-1 : Tribomètre bille-plan.

Le tribomètre utilisé est de type alternatif (figure III-1). Dans notre cas, le plan est mobile, alors que le pion ou la bille sont fixes. La vitesse d'entraînement est de 120 cycles par minute, soit une vitesse linéaire de 10 mm/s, pour une distance de frottement d'environ 5 mm. La charge normale exercée sur la bille est de 80N. L'enceinte en plexiglas permet d'effectuer des tests en milieu aqueux, afin de voir l'influence de l'environnement.

III-1-2 - Les échantillons

Les billes (de diamètre 6mm) et les plans en SiC pur de référence sont d'origine industrielle (les billes sont polies industriellement, alors que les plans sont polis au diamant jusqu'à $1/4 \mu\text{m}$ au laboratoire, $R_a \approx 0,01 \mu\text{m}$). Les plans réalisés dans nos matériaux sont des plaques d'environ $18 \times 35 \text{ mm}$ (après frittage) et sont également polis jusqu'à $1/4 \mu\text{m}$ au laboratoire (R_a de l'ordre de $0,01 \mu\text{m}$).

Nous avons également réalisé par frittage des pions hémisphériques (diamètre = 9 mm) qui sont utilisés bruts de frittage (figure III-2).

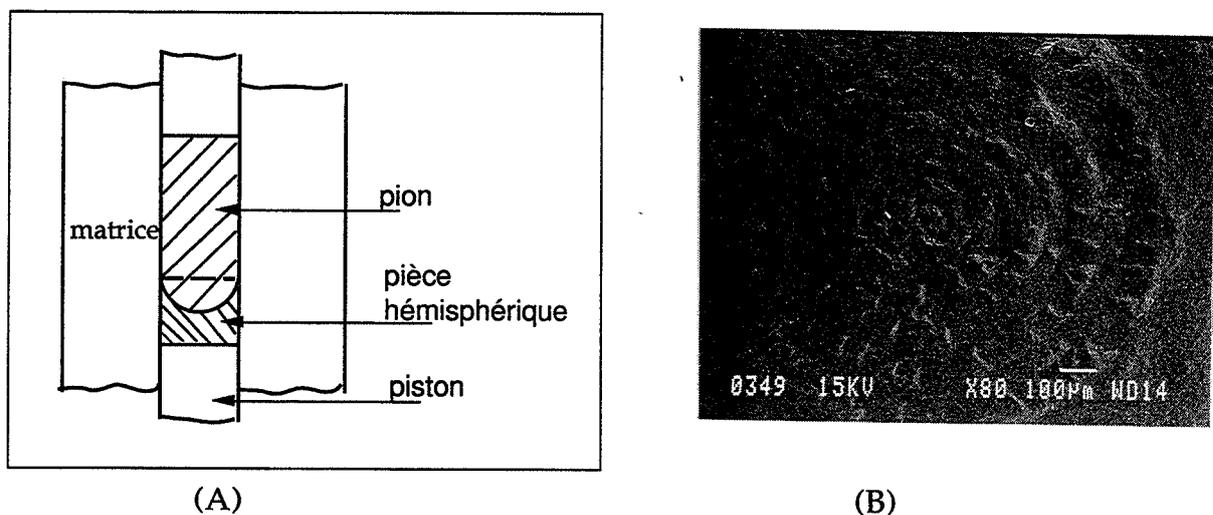


Figure III-2 : (A) Pressage des pions hémisphériques.

(B) Micrographie de la partie hémisphérique des pions après frittage

On peut observer sur la figure III-2-B des traces circulaires sur les parties hémisphériques des pions : elles résultent de l'usinage de la pièce hémisphérique.

III-1-3 - Volumes d'usure

Après usure, on observe sur les pions hémisphériques ou les billes la présence d'un méplat.

Le volume d'usure des pions hémisphériques est donc une calotte sphérique, dont on mesure le diamètre au microscope optique. Le calcul du volume de la calotte se fait alors par la formule III-1.

$$V(h,a) = \frac{\pi}{6} h (h^2 + 3a^2) \quad (\text{III-1})$$

avec $h = R - \sqrt{R^2 - a^2}$

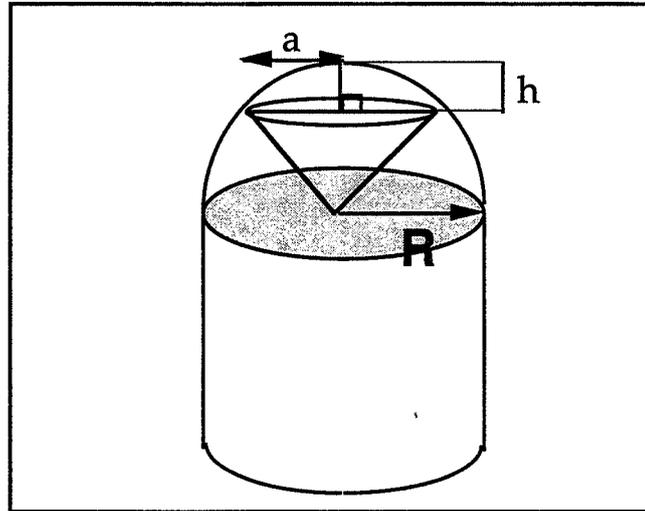


Figure III-3 : Volume d'usure du pion.

L'usure des plans est plus difficile à évaluer. Nous considérerons que la trace d'usure correspond à l'intersection d'un cylindre et d'un plan (voir figure III-5, et formule II-2). La profondeur P et la largeur L de la trace seront mesurées grâce à un rugosimètre utilisé comme profilomètre, et on prendra des valeurs moyennes au centre de la trace (figure III-4).

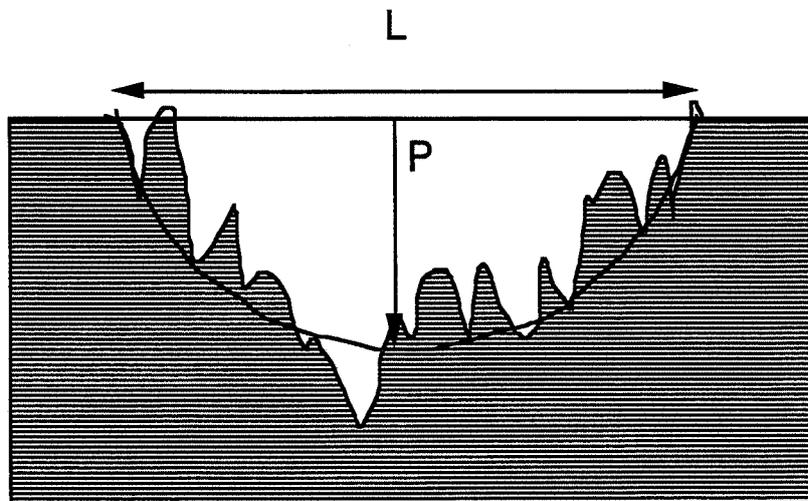


Figure III-4 : Détermination du volume d'usure [PARI 94].

Comme il n'est pas facile de déterminer précisément la longueur D de la trace en raison de l'accumulation de débris, on considèrera donc la surface S hachurée de la figure III-5.

$$S = R^2 \times \text{Arcos} \left(\frac{R-P}{R} \right) - L \times \frac{R-P}{2} \quad (\text{III-2})$$

$$\text{avec } R = \frac{P^2 + \frac{L^2}{4}}{2P}$$

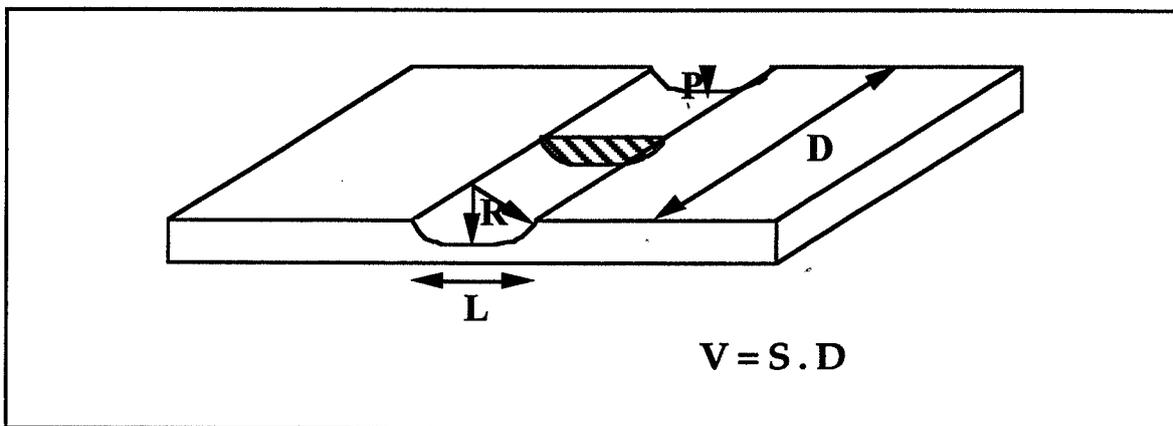


Figure III-5 : Volume d'usure des plans [MEDE 96].

Dans la bibliographie, on utilise plus classiquement le volume d'usure, ou bien le "coefficient d'usure" :

$$k = \frac{V}{F.d} \quad (\text{III-3})$$

où V = volume d'usure = S.D

Donc S : k.F.n

F = charge normale

d = distance parcourue = n.D

n = nombre de passes.

III-1-4 - Tests

Nous avons effectué deux séries de tests :

- Couples homogènes (bille ou pion et plan de même nature)
- Couples hétérogènes :
 - pions composites/plan SiC
 - bille SiC/plans composites.

Tous les couples ont subi des tests de 1, 5 et 10 minutes, à raison de 120 passes par minute, dans l'air ou dans l'eau.

Sur les micrographies, le sens du frottement sera toujours horizontal. Nous séparerons dans les résultats les couples homogènes et les couples hétérogènes, et nous distinguerons les résultats concernant les plans de ceux concernant les pions.

III-2 - Résultats d'usure - Couples homogènes

II-2-1 -Usure dans l'air

III-2-1-1 - Usure des plans

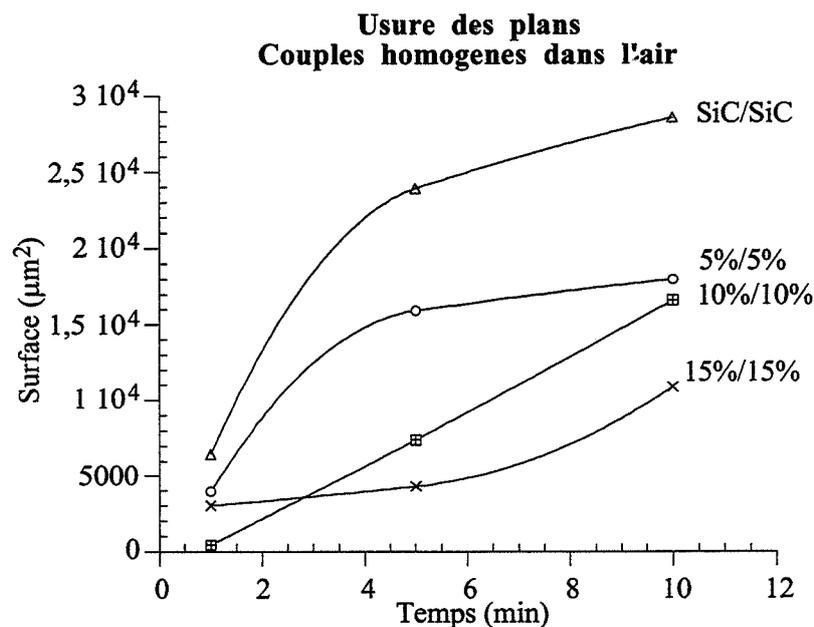


Figure III-6 : Usure des plans dans l'air, couples homogènes
(1 minute = 0,6 m)

D'une façon générale, dans le cas des plans, les **composites s'usent moins que SiC pur**. De plus, l'usure diminue lorsque le pourcentage de TiB_2 augmente (figure III-6). L'observation au microscope nous fournit quelques explications. En effet, durant les premières minutes du test, tous les plans

composites sont recouverts de débris en couche épaisse, constituée de particules compactées (troisième corps). Ces couches contiennent du titane pour les composites, et de l'oxygène pour tous les plans.

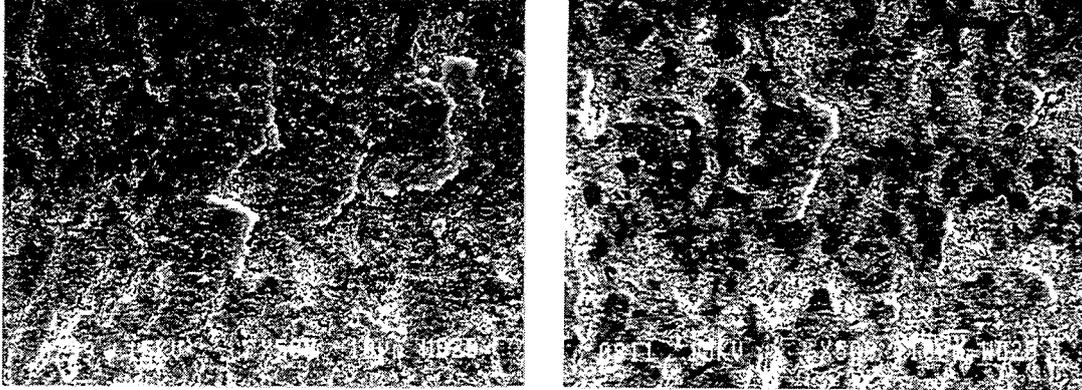
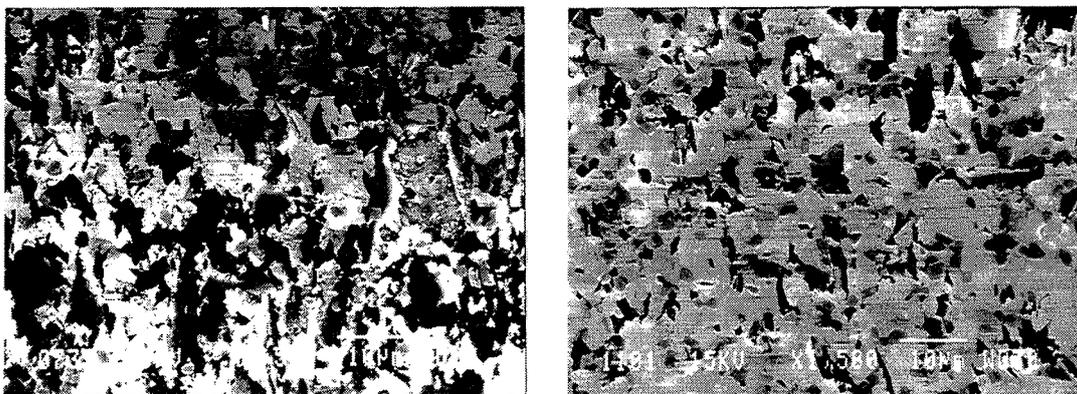


Figure III-7 : Accumulation des débris (plans composites) après cinq minutes de frottement.

Ensuite, la couche de débris est éliminée du contact, laissant apparaître la surface initiale de la céramique. Après 10 minutes de frottement, dans le cas des plans contenant 10 et 15 % en volume de TiB_2 , on constate alors un arrachement de grains, ainsi que le comblement de la rugosité ainsi créée par des débris riches en oxygène (figures III-8 et III-9).

Les particules de TiB_2 sont toujours présentes, certaines commençant à se déchausser (voir figure III-8).



a) 10% en volume de TiB_2

b) 15 % en volume de TiB_2

Figure III-8 : observation des surfaces d'usure au bout de 10 minutes de frottement.

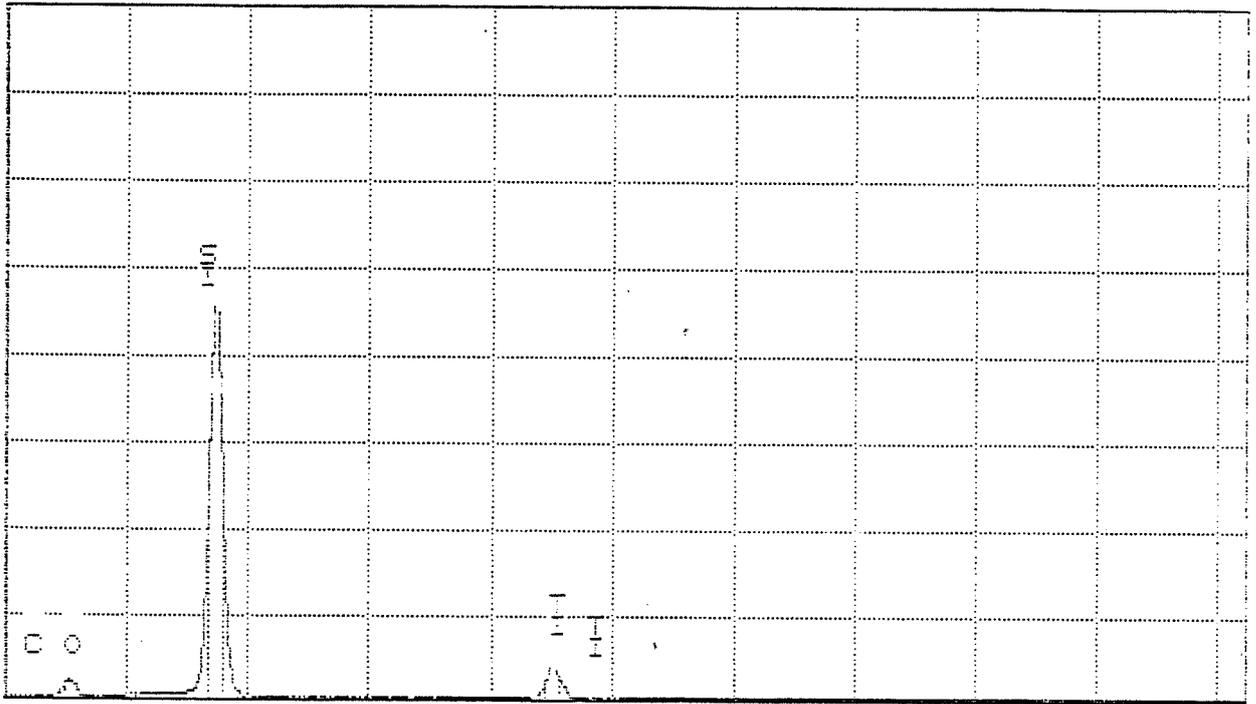


Figure III-9 : Analyse à l'aide de la microsonde des débris.

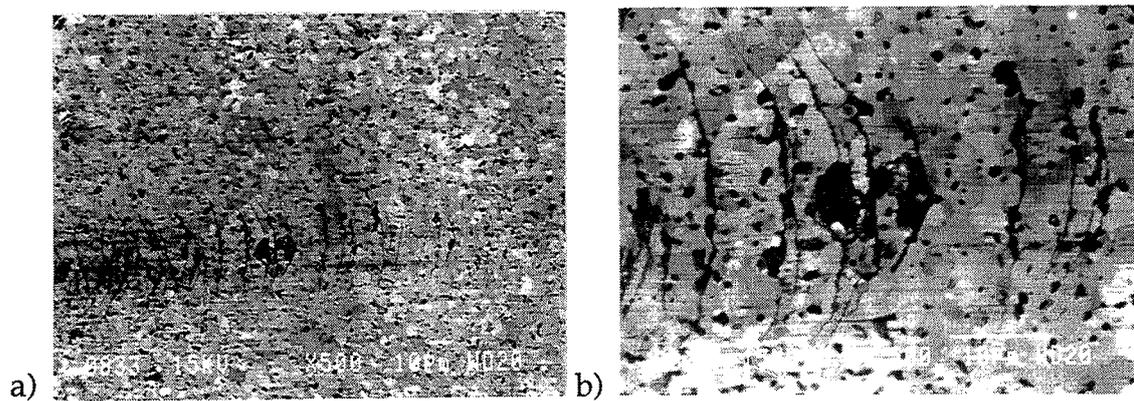


Figure III-10 : a) observation du plan composite 5 % en volume de TiB_2 ,
 au bout de 5 minutes de frottement.
 b) détail de a)

Pour les plans composites contenant 5 % en volume de TiB_2 , les débris disparaissent plus rapidement (environ après 5 minutes de frottement). L'élimination plus rapide des débris permet d'expliquer l'usure plus importante des plans à 5 % de TiB_2 au bout de 5 minutes. La surface n'est plus protégée par le lit de débris. Elle se fracture, et s'use donc plus rapidement. On observe un endommagement important de la surface initialement polie (figure III-10) : la surface est altérée par des fissures circulaires perpendiculaires au sens du frottement.

Ces fissures résultent d'une fracture mécanique, liée à des contraintes de tension dans le contact. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas du SiC [BERT 88a], et dans celui de l'alumine [TRAB 88] ou de la zircone [MEDE 96]. Il y a également révélation de la microstructure par usure anisotrope de la matrice SiC [DENA 86], et arrachement de grains au voisinage des fissures.

Le plan de **carbure de silicium** s'use de façon différente : on assiste d'abord à la **rupture de grains par clivages** (figure III-11a). Ensuite, ces grains sont broyés et agglomérés dans le contact (figure III-11 b et c) pour former une couche épaisse de débris. Enfin, des **rouleaux** se forment (figure III-11-d-e).

Les rouleaux sont formés avant d'être éliminés du contact, au fur et à mesure de leur formation. **En dépit du rôle porteur des rouleaux, l'usure du plan SiC est importante** car la formation des rouleaux se fait par rupture fragile du matériau, et leur **élimination est continue (contact ouvert)**.



a) clivages

Figure III-11 : Mécanismes d'usure des plans SiC, couples homogènes dans l'air.

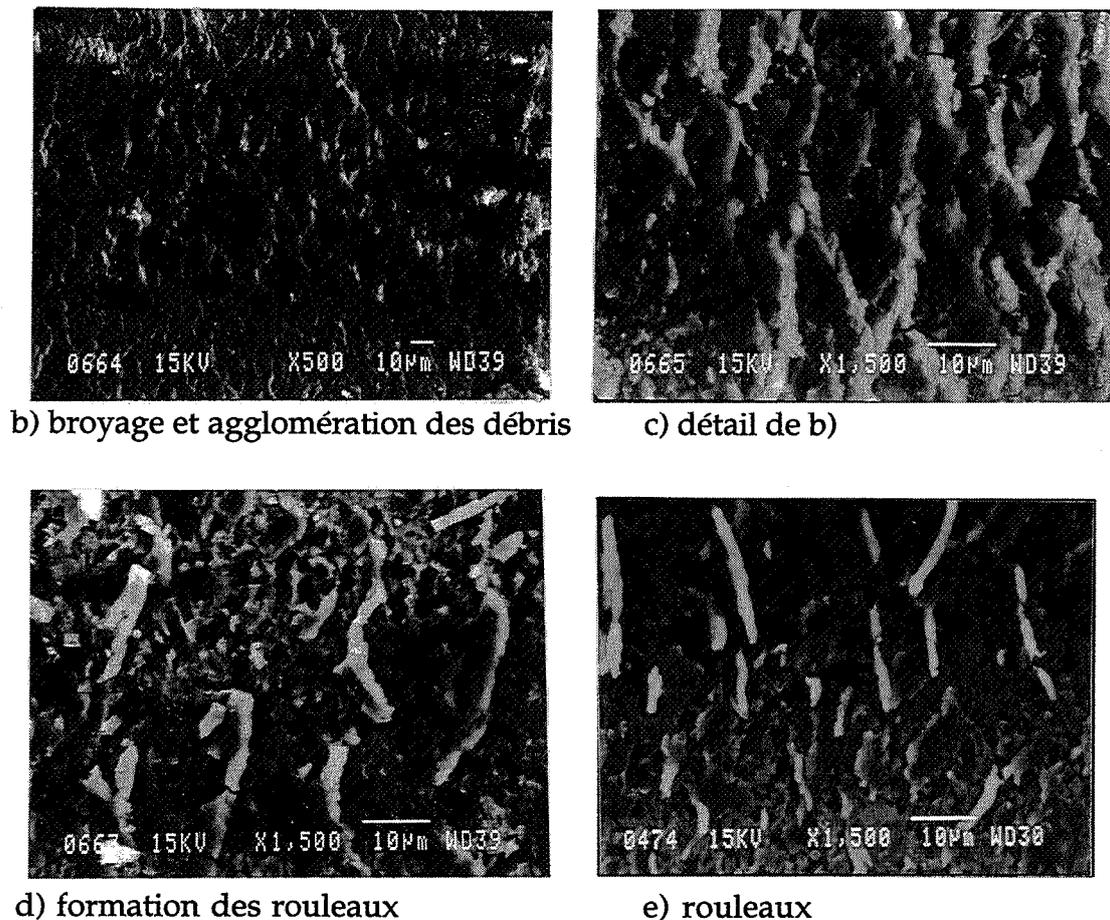


Figure III-11 (suite) : Mécanismes d'usure des plans SiC, couples homogènes dans l'air.

III-2-1-2 - Usure des pions

L'usure des pions composites et de la bille SiC dans l'air est représentée sur la figure III-12. Dans ce cas, à l'inverse des plans, c'est la bille en SiC qui s'use le moins. Ceci peut s'expliquer facilement par la présence de rouleaux sur le plan SiC antagoniste. La bille est tout d'abord recouverte de débris, puis les débris sont éliminés, et la surface de la bille est de nouveau lisse (figure III-13).

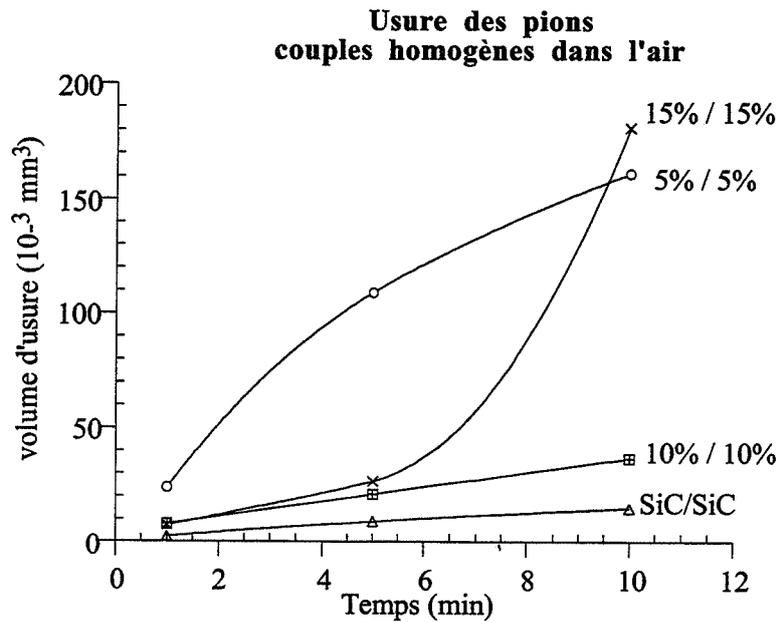


Figure III-12 : Usure des pions dans l'air, couples homogènes.

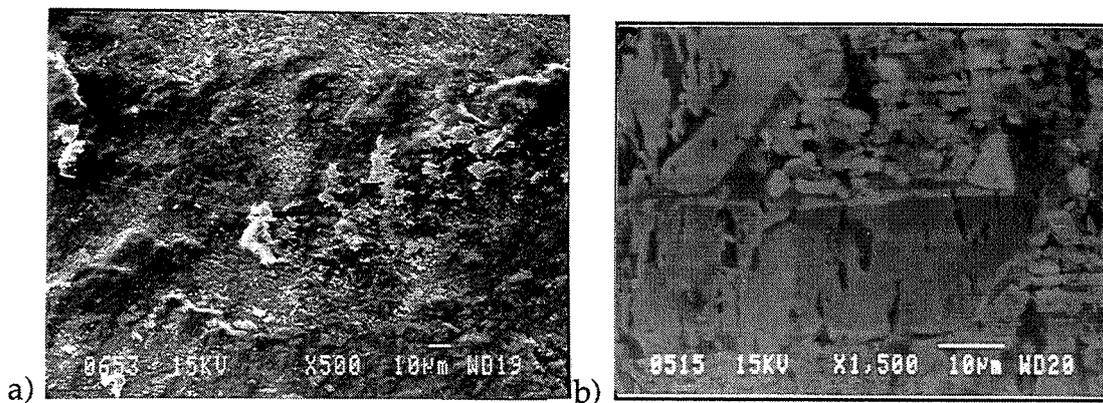


Figure III-13 : Usure de la bille SiC dans l'air, couples homogènes

a) débris à la surface de la bille.

b) surface de la bille où l'on note l'élimination des débris.

Pour les pions composites, aucun classement n'est possible. Dans tous les cas, au départ, on observe une **accumulation de débris en plaques** (figure III-14 a et b). Puis, dans le cas des plans à 5 et 15 % en volume de TiB_2 , les débris **n'adhèrent pas** aux surfaces (figure III-14-c). L'usure est alors de type **abrasive**.

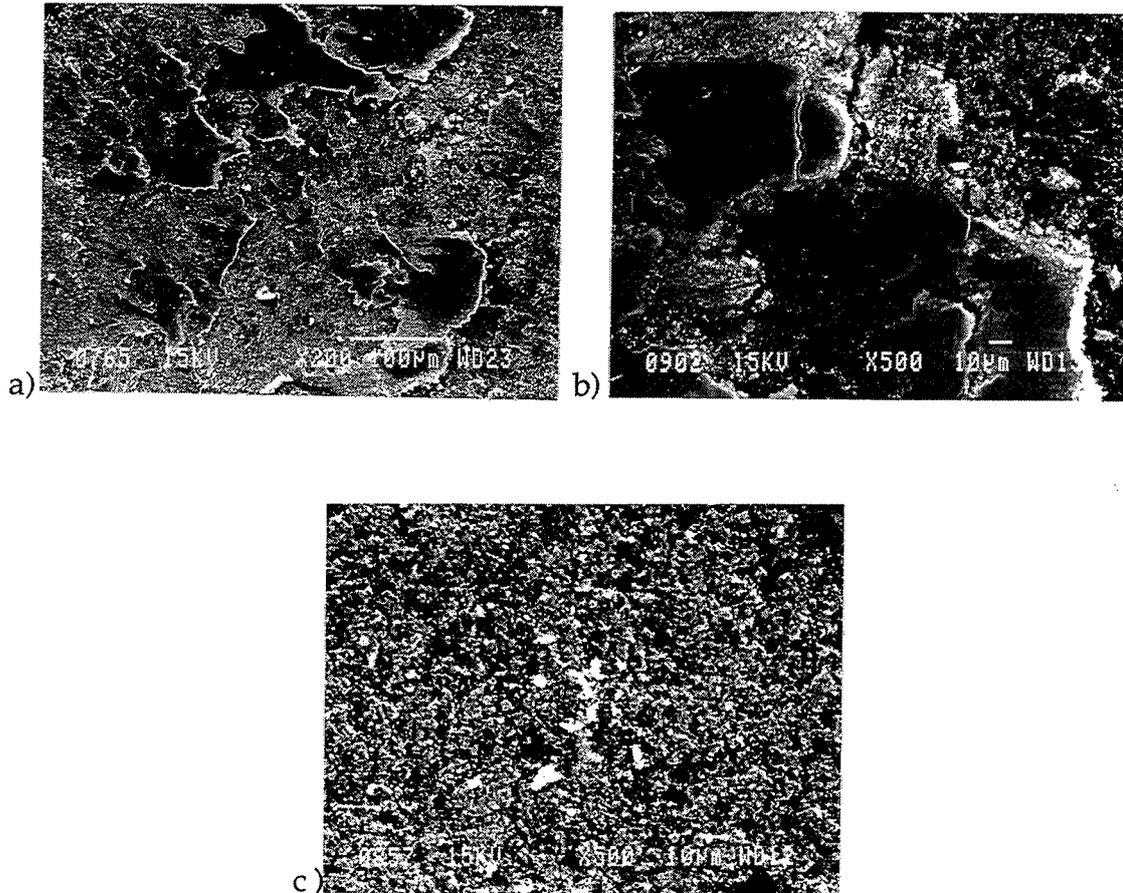


Figure III-14 : Usure des pions composites, couples homogènes dans l'air
 a et b : débris adhérents en plaques sur les pions composites
 au début du frottement.
 c) : débris non adhérents, après 10 minutes de frottement.

Pour le pion à 10 % en volume de TiB_2 , les débris sont éliminés de l'interface, et la surface des pions est polie, avec des arrachements de grains et un comblement de la rugosité par des débris oxydés (figure III-15).

En résumé, on observe une **modification des mécanismes d'usure classiques du carbure de silicium (rouleaux) due à la présence de TiB_2** . L'optimum semble être donné par les composites contenant 10% en volume de TiB_2 , meilleurs compromis usure bille/usure plan, grâce à un mécanisme de protection par comblement des rugosités.

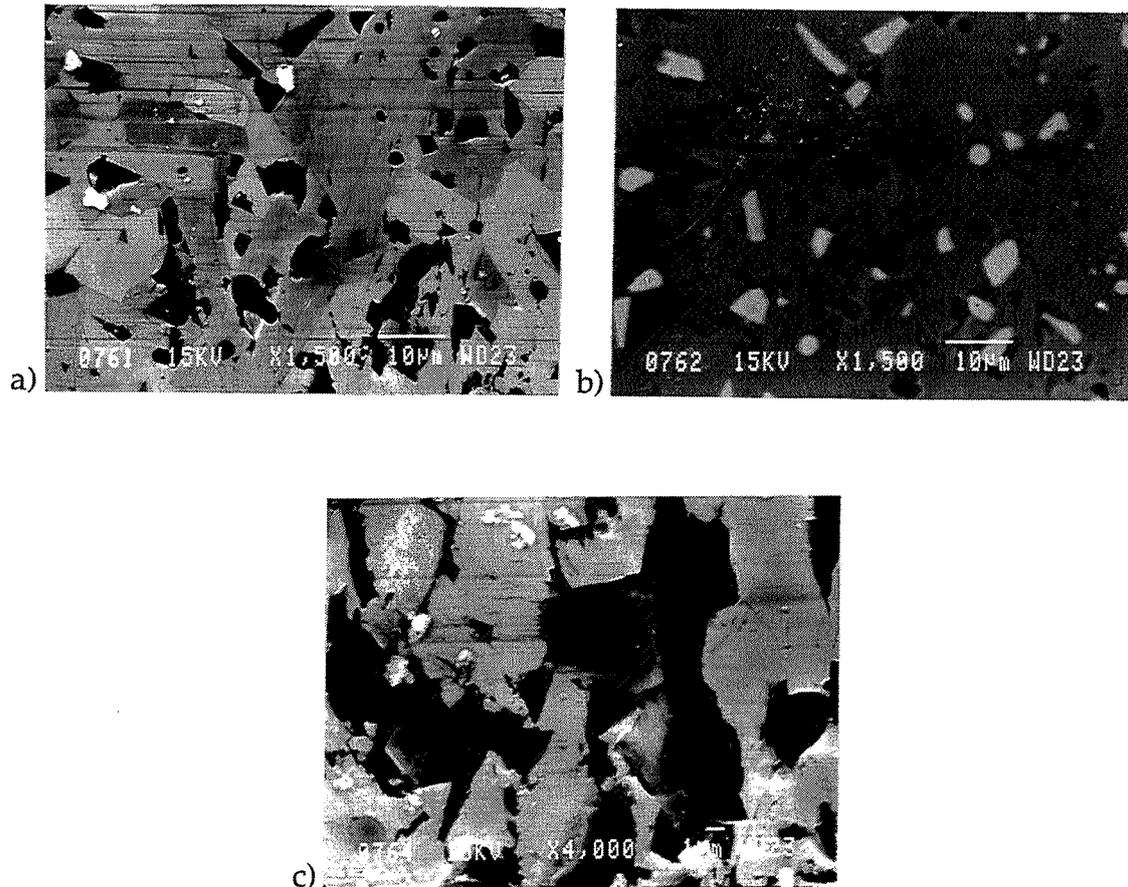


Figure III-15 : Usure des pions composites dans l'air, couples homogènes.

- a) surface polie avec arrachement de grains (pion 10 % vol. TiB_2)
- b) image en électrons rétrodiffusés de a)
- c) arrachement de grains et comblement de la porosité par des débris.

III-2-1-3 - Coefficients de frottement

L'étude des coefficients de frottement permet de donner des informations sur l'évolution du volume des débris dans l'interface : d'après Denape [DENA86, DENA 90], le coefficient diminue lorsque les débris sont éliminés. C'est bien ce que nous observons dans le cas du plan composite 5 % volume de TiB_2 pour un temps d'environ 5 minutes (voir III-2-2-1). Pour SiC, le coefficient diminue lors de la formation des rouleaux, ce qui correspond bien à leur capacité de portance, puis à leur élimination du contact (figure III-16).

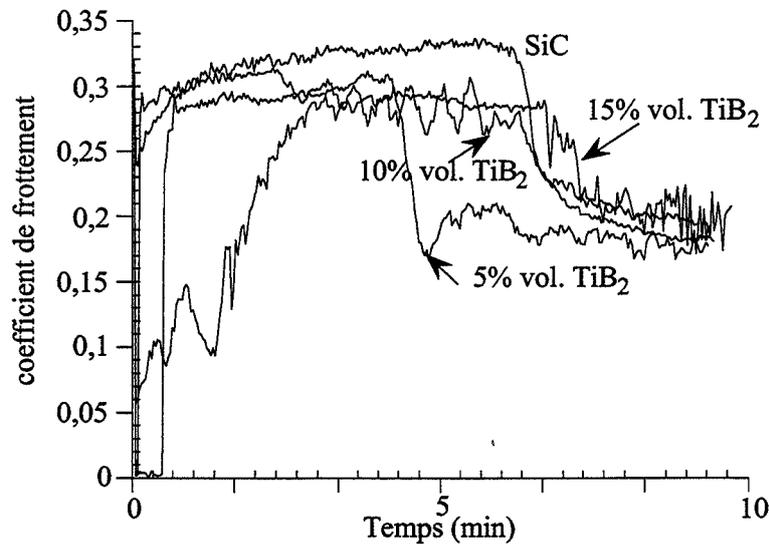


Figure III-16 : Coefficients de frottement de couples homogènes dans l'air.

III-2-2 - Usure dans l'eau

III-2-2-1 - Usure des plans

L'usure des plans est représentée par la figure III-17. Dans l'eau, de façon évidente, les plans composites s'usent moins que le plan SiC.

De nouveau, l'observation au microscope nous donne des informations intéressantes. En effet, pour les plans composites, on observe un mécanisme de polissage et de rayage de surface, une révélation de la microstructure, ainsi que quelques rares fissures perpendiculaires à la direction du frottement (figure III-18).

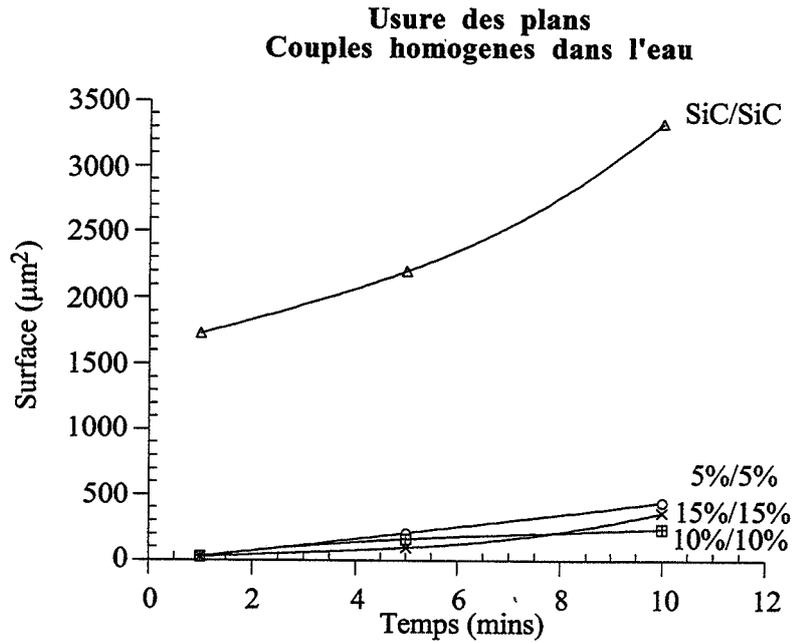


Figure III-17 : Usure des plans, couples homogènes dans l'eau.

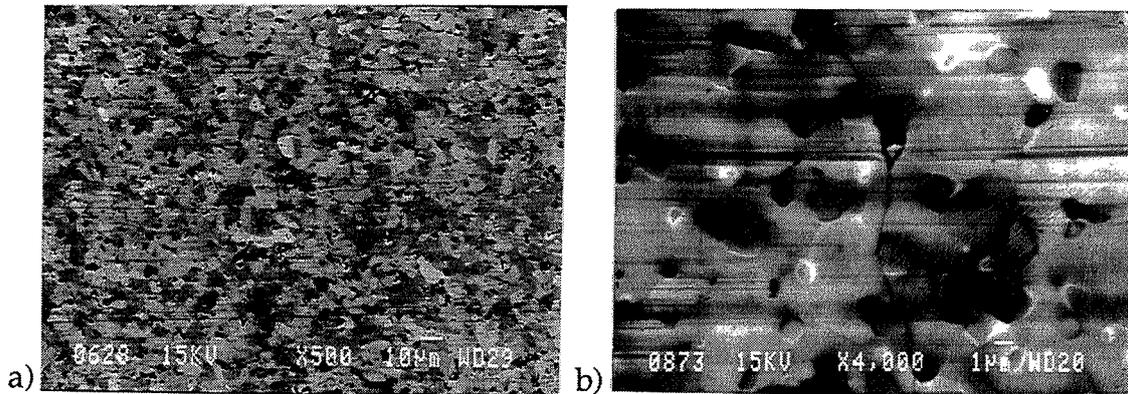


Figure III-18 : Usure des plans composites dans l'eau, couples homogènes.

a) Aspect poli, révélation de la microstructure sur les plans composites.

b) Fissure perpendiculaire au frottement.

L'usure des plans composites est ainsi faible.

A l'inverse, pour les plans SiC, dès le début du test, on observe des clivages importants au niveau de la trace d'usure (figure III-19-a). Au cours du test, le phénomène ne fait que s'aggraver : les clivages deviennent de plus

en plus importants (figure III-19-b et c). L'usure des plans SiC est donc sévère, contrairement à celle des plans composites.

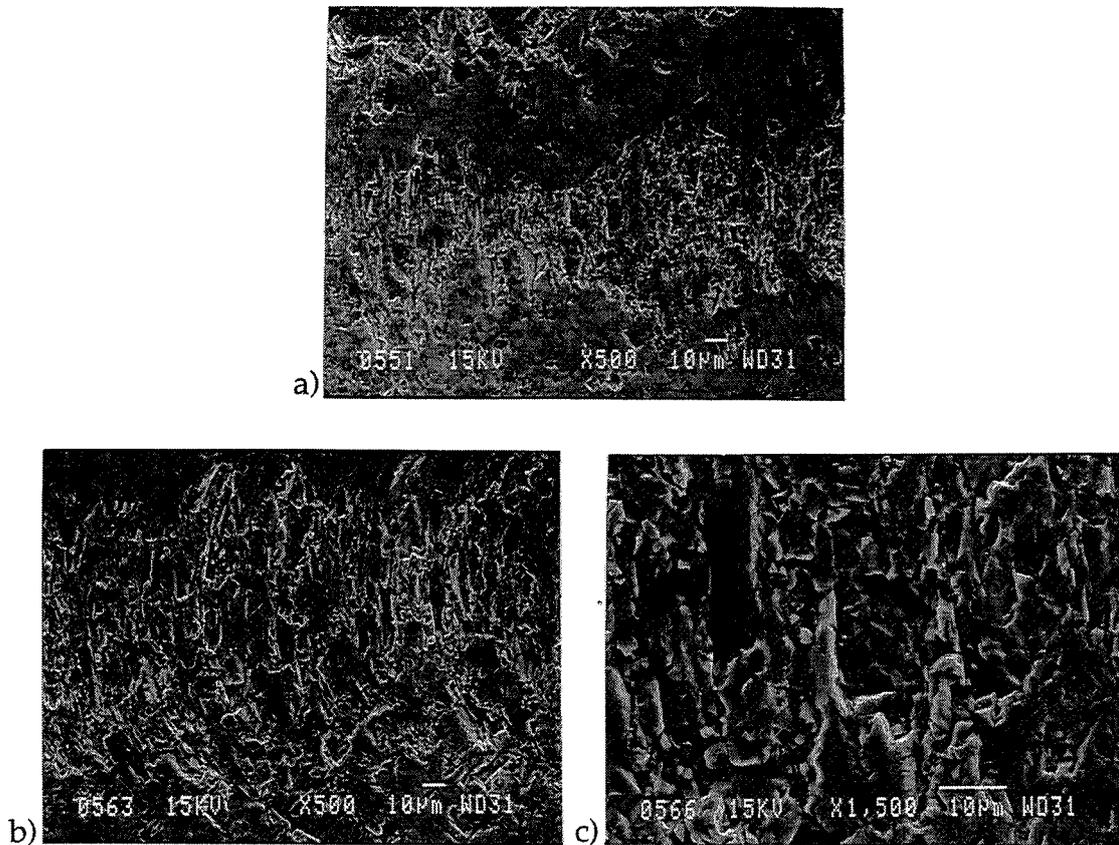


Figure III-19 : Usure des plans SiC dans l'eau, couples homogènes.

- a) Clivages des plans SiC en début de test.
- b) Clivages en fin de test.
- c) Détail de b).

III-2-2-2 - Usure des pions

L'usure des pions composites et de la bille SiC est représentée par la figure III-20. Comme pour les plans, en présence d'eau, la **bille SiC s'use plus que les pions composites**, et ce, dès la première minute de frottement.

En effet, on constate sur la trace d'usure de la bille un **arrachement important de gros grains** et une fissuration qui conduit au déchaussement des grains (figure III-21), d'où une usure sévère.

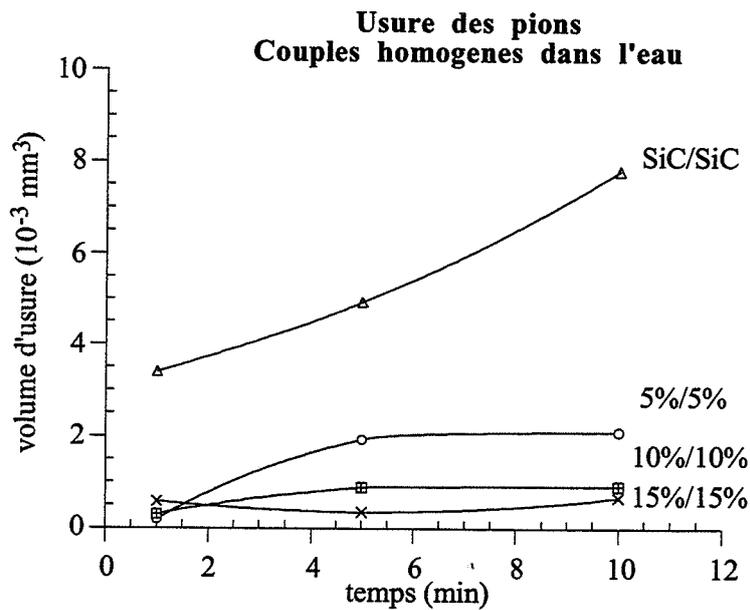


Figure III-20 : Usure des pions, couples homogènes dans l'eau.

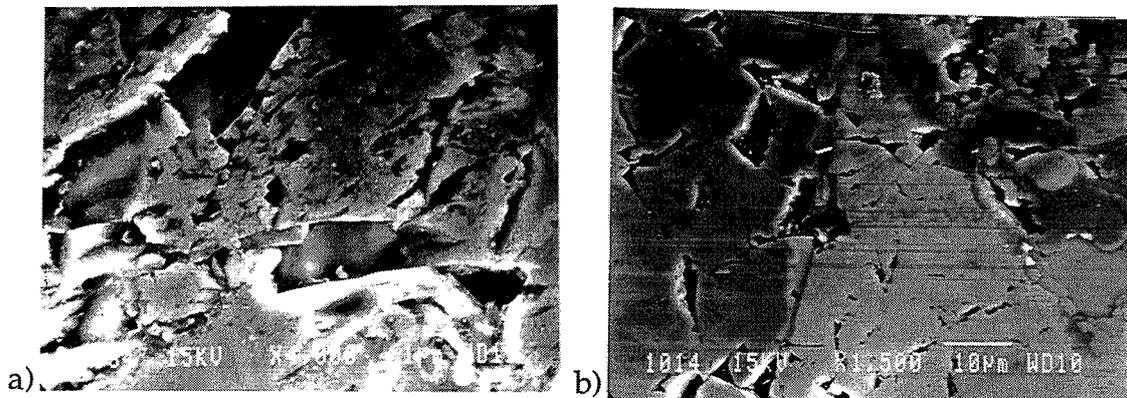


Figure III-21 : Usure de la bille SiC, couples homogènes dans l'eau.

- a) Déchaussement de gros grains.
- b) Fissuration

Par contre, le comportement des pions composites dépend du pourcentage de TiB_2 . Pour les composites SiC/5 % vol. TiB_2 , la surface est polie, et exempte de débris. Un arrachement de grains se produit, mais de façon modérée (figure III-22-a). Pour les composites contenant 10 et 15 % en volume de TiB_2 , la surface est au contraire recouverte de débris oxydés

agglomérés en plaques (figure III-22-b), qui restent dans le contact, diminuant ainsi le taux d'usure. On peut donc remarquer ici le rôle important de TiB_2 dans la stabilisation du troisième corps.

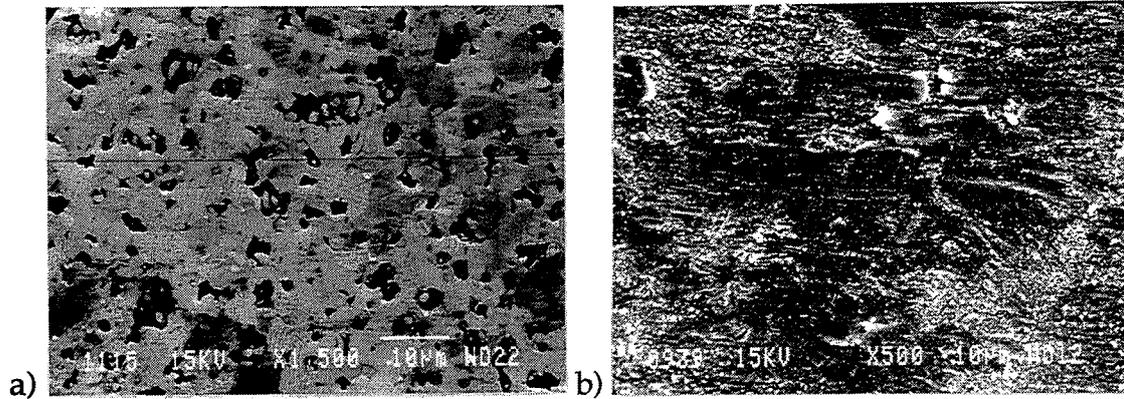


Figure III-22 : Usure des pions, couples homogènes dans l'eau.

a) Composite 5 % vol. TiB_2 .

b) Composites 10 et 15 % vol. TiB_2 .

III-2-2-3 - Coefficients de frottement

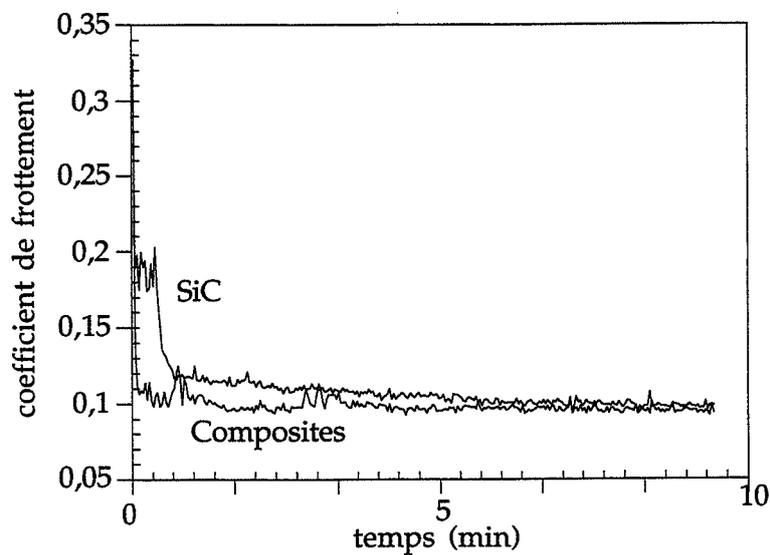


Figure III-23 : Coefficients de frottement de SiC et des composites dans l'eau, pour des couples homogènes.

Le coefficient de frottement du SiC est légèrement supérieur à celui des composites (figure III-23) surtout au début du frottement. Durant la première minute de test, on observe sur la courbe du coefficient de frottement de SiC un phénomène de grippage, correspondant à une usure sévère dès la première minute. Cependant, ceci n'est pas suffisant pour expliquer la différence en terme de volume d'usure entre SiC et les composites (plus de 10 fois plus faibles dans l'eau) en fin de test. Par contre, on peut noter qu'en régime stationnaire, les coefficients d'usure sont deux fois plus faibles que dans l'air.

L'eau semble donc avoir un effet bénéfique sur le frottement et l'usure des matériaux composites.

III-2-3 - Conclusions

D'une façon générale, on peut noter que lorsque le SiC s'use beaucoup, l'usure se fait par **rupture fragile** du matériau (**clivages**). Par contre, la formation de **rouleaux** diminue le taux d'usure.

Pour les **composites**, l'**accumulation** et l'**agglomération stable de troisième corps** (souvent oxydé) à l'interface semblent jouer un rôle **protecteur** pour les surfaces. Au contraire, lorsque le troisième corps est instable, l'usure est abrasive et donc sévère. Cependant, compte tenu de la diversité des résultats, un classement entre les trois types de composites n'est pas possible, mais le composite contenant 10% en volume de TiB_2 semble être le meilleur compromis.

Enfin, la **formation de rouleaux**, bénéfique pour le carbure de silicium, est **supprimée** d'une part dans l'eau, et d'autre part par la présence de TiB_2 . Dans l'eau, on observe un **mécanisme de polissage** pour les plans composites, ce qui conduit à une usure faible.

III-3 - Résultats d'usure - Couples hétérogènes : Frottement d'une bille SiC contre un plan composite

III-3-1 - Usure dans l'air

III-3-1-1 - Usure des plans

Dans ce cas, les différences entre les plans sont relativement faibles (figure III-24). Le plan SiC semble s'user un peu plus que les plans composites.

Pour les plans **composites**, les micrographies montrent la **formation d'un troisième corps épais et stable** (figure III-25) constitué de débris contenant du titane et de l'oxygène (analyse à l'aide de la microsonde du MEB, voir figure III-9)

Les débris à base de titane et d'oxygène, en se compactant et en adhérant aux surfaces, protègent ces surfaces, ce qui est le cas pour les plans composites contenant 5 % vol. TiB₂. Par contre, pour les plans contenant 10 et 15 % vol. TiB₂, les débris sont moins adhérents, et l'usure reste sévère (figure III-25 c).

Pour le SiC, comme nous l'avons vu (voir III-2-1-1); la formation de débris par rupture du matériau conduit à une usure importante.

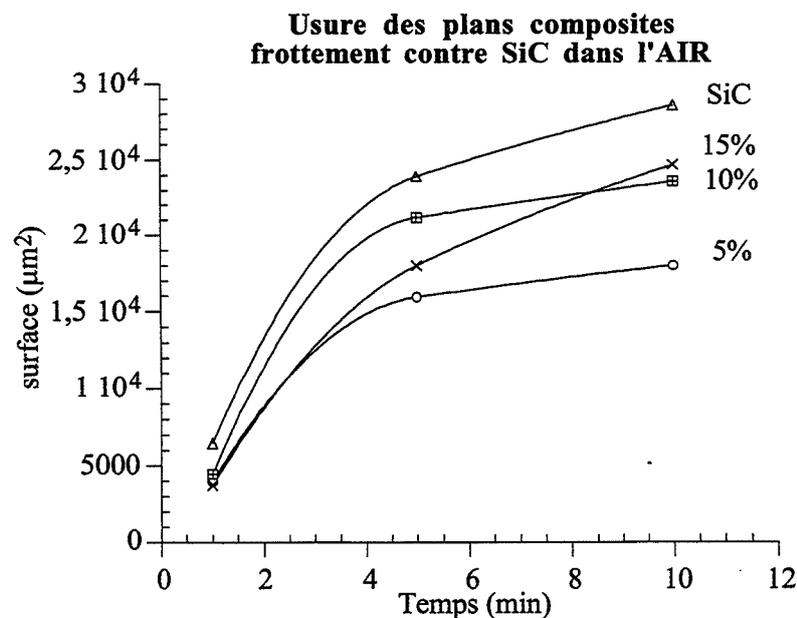


Figure III-24 : Usure des plans, frottement contre une bille SiC dans l'air.

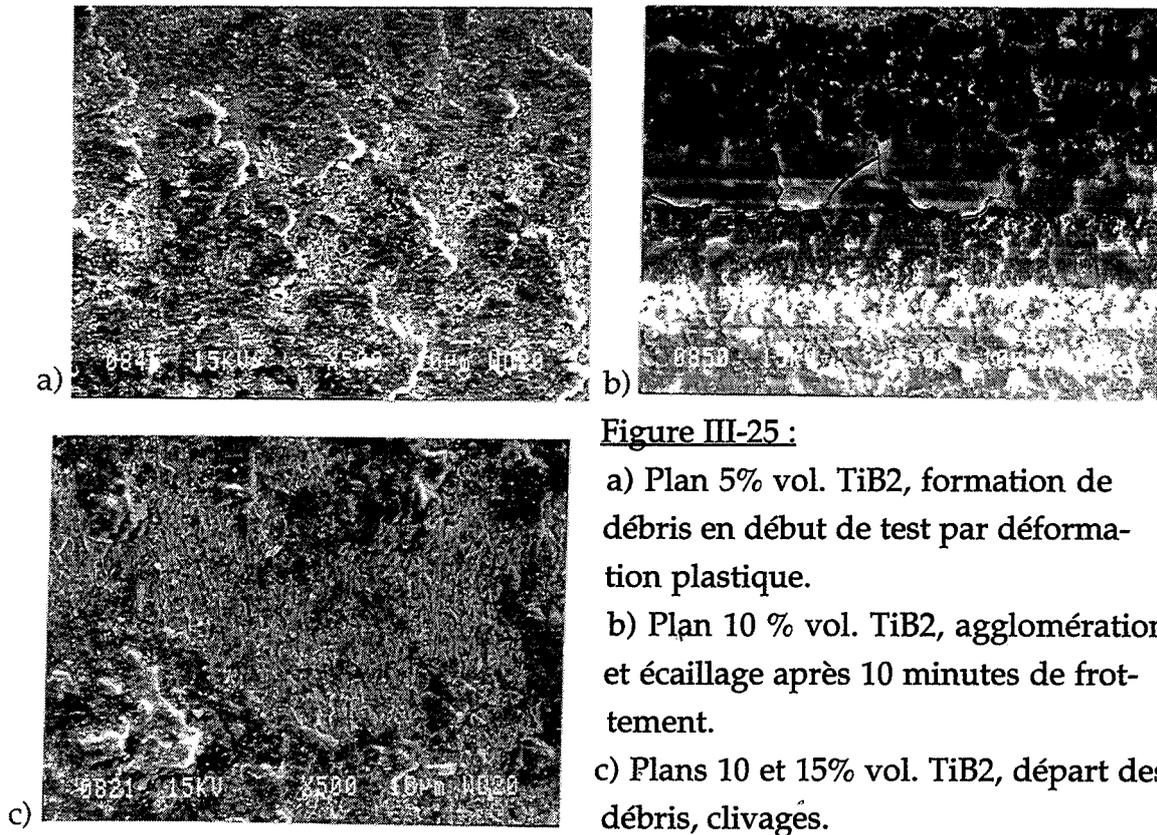


Figure III-25 :

III-3-1-2 - Usure de la bille SiC

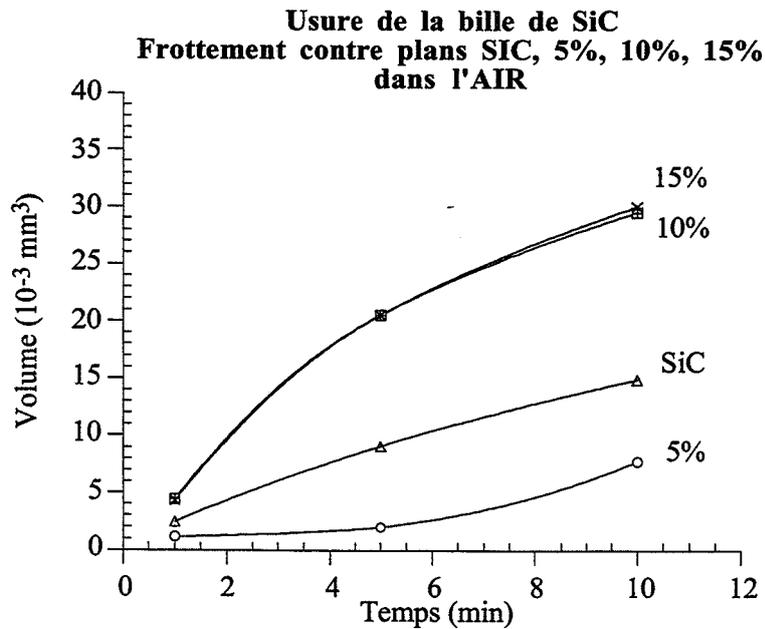


Figure III-26 : Usure de la bille SiC, frottement contre des plans composites dans l'air.

L'usure de la bille contre les plans composites est donnée par la figure III 26. La bille s'use moins contre le plan contenant 5 % en volume de TiB_2 , que contre les autres.

Observons tout d'abord les micrographies de la surface de la bille après frottement.

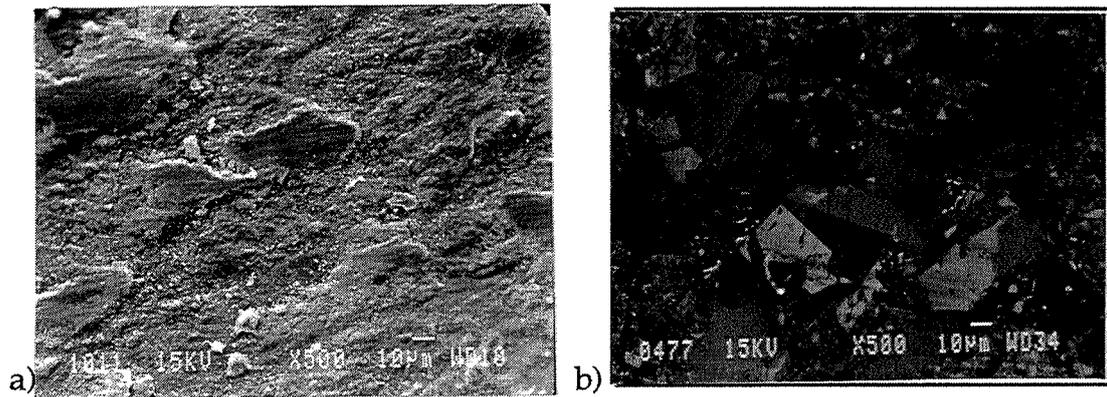


Figure III-27 : Aspect de la surface de la bille

a) après 5 minutes de frottement contre un plan 5% vol. TiB_2

b) après 10 minutes.

Lors du frottement contre un plan 5 %, la surface de la bille reste couverte de débris pendant les 5 premières minutes (figure III-27-a). Ces débris contiennent du titane, ce qui implique un **transfert de matière du plan vers la bille**. L'usure évolue peu en raison du **film protecteur** ainsi formé. Ensuite, les débris n'adhèrent plus à la bille et la surface est simplement polie (figure III-27-b). L'usure augmente peu, car un film protecteur (voir paragraphe précédent) est toujours présent sur le plan.

En revanche lors du frottement contre des plans 10 et 15 %, si la bille est protégée de la même façon en début de test (première minute) par un film protecteur provenant du plan (figure III-28 a et b), ce n'est plus le cas au bout de 10 minutes. En effet, la surface de la bille n'est plus protégée, et les débris présents sur le plan antagoniste sont **éliminés** (voir paragraphe précédent), ce qui **augmente l'usure** de la bille (figure III-28-c et d).

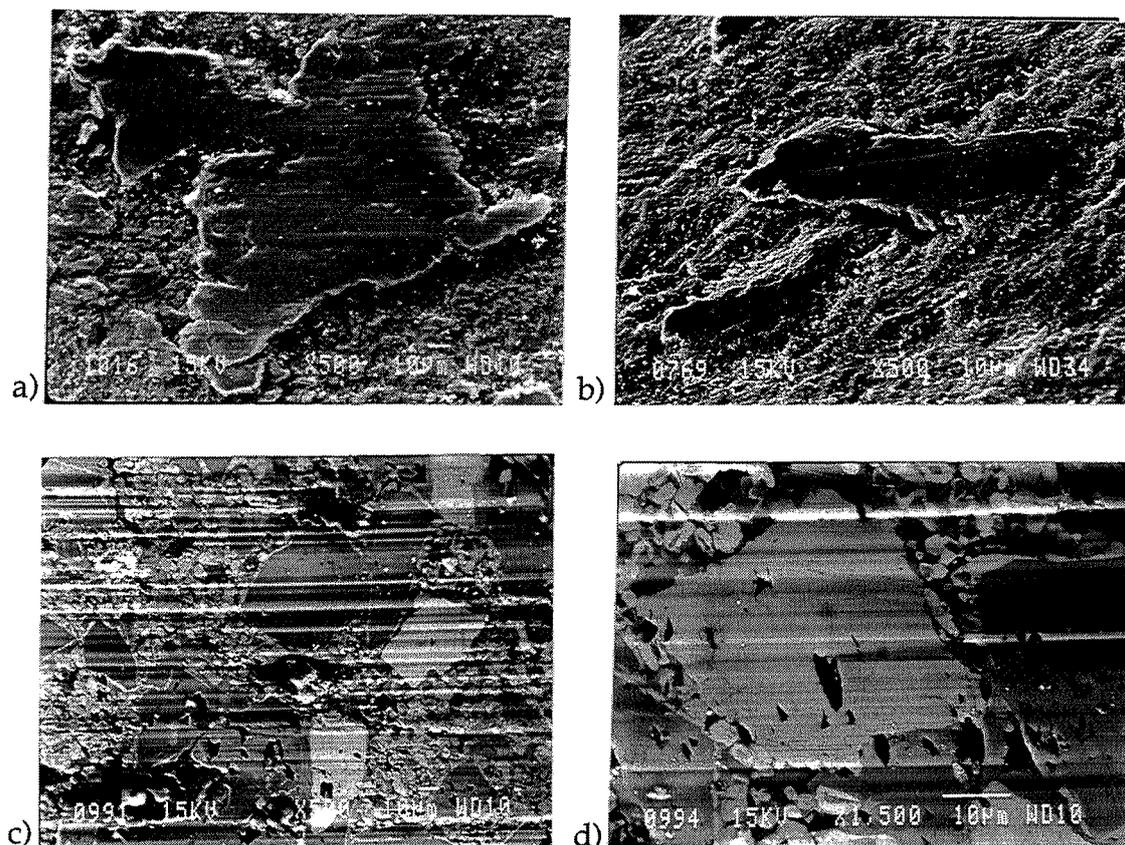


Figure III-28 : Aspect de la surface de la bille après frottement contre des plans composites 10 et 15 % vol. TiB_2 .

a) et b) Film de transfert contenant du titane après une minute de test.

c) et d) Rayage, fissuration des grains de la bille pour un temps d'usure de 10 minutes.

III-3-1-3 - Coefficients de frottement

Toutes les courbes de coefficients de frottement ont la même allure (figure III-29). La seule différence se situe au niveau du frottement de SiC contre un plan composite 5 % vol. TiB_2 . Le coefficient chute plus rapidement que pour les autres cas. Ceci correspond au moment où la couche protectrice est la plus efficace, c'est-à-dire au moment où la portance est maximale. Pour les autres cas, la baisse du coefficient de frottement coïncide avec l'élimination des débris du contact.

L'optimum se situe donc ici à 5% en volume de TiB_2 alors que dans le cas précédent, il se situait à 10% TiB_2 . On peut supposer qu'il s'agit d'un problème d'équilibre entre l'alimentation du troisième corps par le composite, et son élimination. Lorsque l'épaisseur du film est trop

importante, le film est éliminé de l'interface, et l'usure se poursuit. Si l'épaisseur est telle que le troisième corps est stable, l'usure est alors réduite.

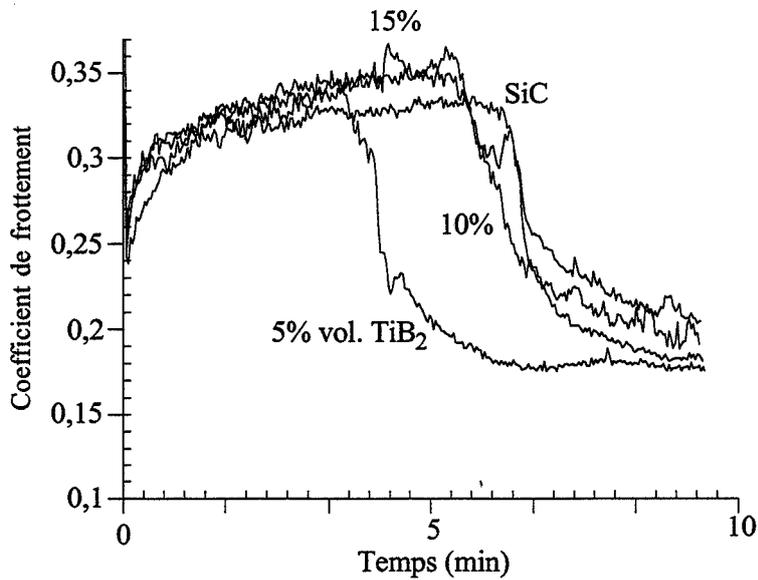


Figure III-29 : Coefficients de frottement, frottement d'une bille SiC contre un plan composite.

III-3-2 -Usure dans l'eau

III-3-2-1 - Usure des plans

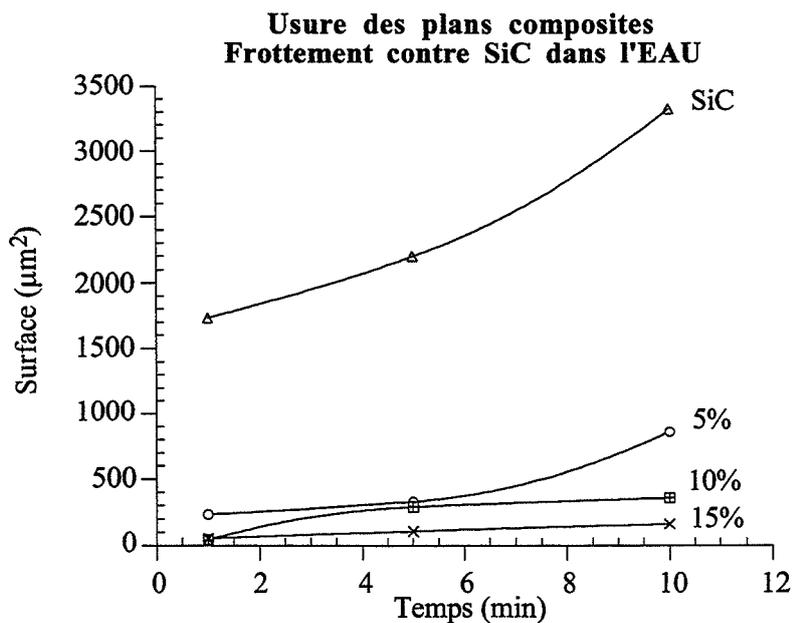


Figure III-30 : Usure des plans, frottement contre un bille SiC dans l'eau.

L'influence de l'eau sur l'usure des plans est nette : tous les plans s'usent 10 fois moins dans l'eau que dans l'air. Les composites s'usent moins que le plan SiC, et l'usure diminue lorsque le pourcentage de TiB₂ augmente (figure III-30).

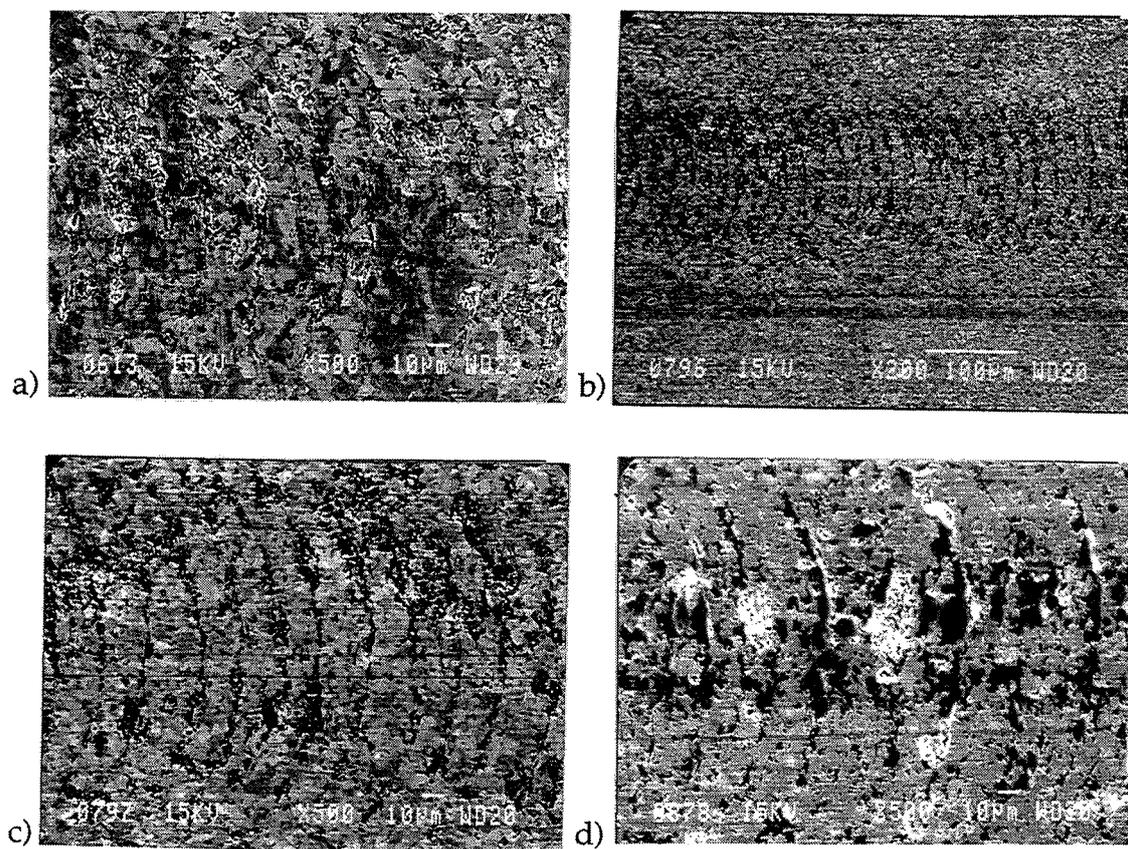


Figure III-31 : a) surface du plan composite SiC / 5% vol. TiB₂.
 b) et c) surface du plan composite SiC / 10 % vol. TiB₂.
 d) surface du plan composite SiC/15 % vol. TiB₂.

Les micrographies nous permettent d'expliquer ce résultat.

En effet, l'observation des traces d'usure sur les plans composites révèle la présence de fissures circulaires (figure III-31).

Ces fissures sont plus rapprochées et donc plus nombreuses lorsque le pourcentage de TiB₂ diminue, ce qui peut expliquer l'usure plus importante pour le composite SiC/5% vol. TiB₂. Cette évolution correspond à la diminution de la ténacité lorsque le pourcentage de TiB₂ diminue. En effet, la

résistance à la fissuration diminuant avec la teneur en TiB_2 , le nombre de fissures augmente, et leur espacement diminue.

De plus, les valeurs des coefficients de frottement diminuent lorsque le pourcentage de TiB_2 augmente (voir III-3-2-3). Or, d'après Denape [DENAP], l'espacement est faible pour un coefficient élevé, ce qui est bien notre cas.

On peut également noter la présence de débris d'usure riches en oxygène à la surface du plan SiC/15 % vol. TiB_2 , débris qui ont un rôle protecteur comme nous l'avons vu précédemment.

Enfin, le plan SiC s'use par un mécanisme de rupture par clivages (voir III-2-2), ce qui conduit bien à une usure plus sévère.

III-3-2-2 - Usure de la bille

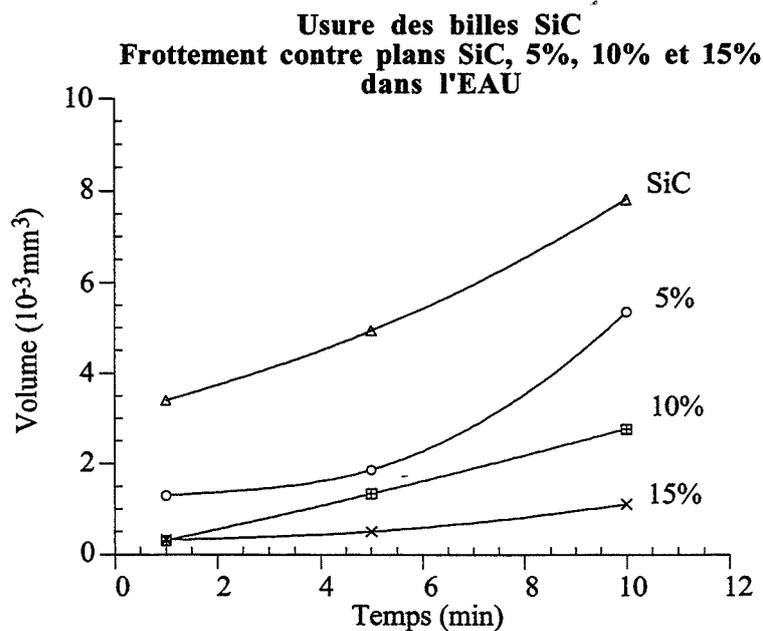


Figure III-32 : Usure des billes SiC, frottement contre plan composite dans l'eau.

L'influence de l'eau sur l'usure de la bille est la même que pour les plans : la bille s'use moins contre les composites que contre le SiC. (figure III-32).

Les micrographies de la surface usée de la bille montrent un **polissage** et un rayage. La bille ayant frotté contre le plan SiC/5 % vol. TiB₂ est plus détériorée que celle ayant frotté contre la plan SiC/15 % vol. TiB₂ (figure III-33).

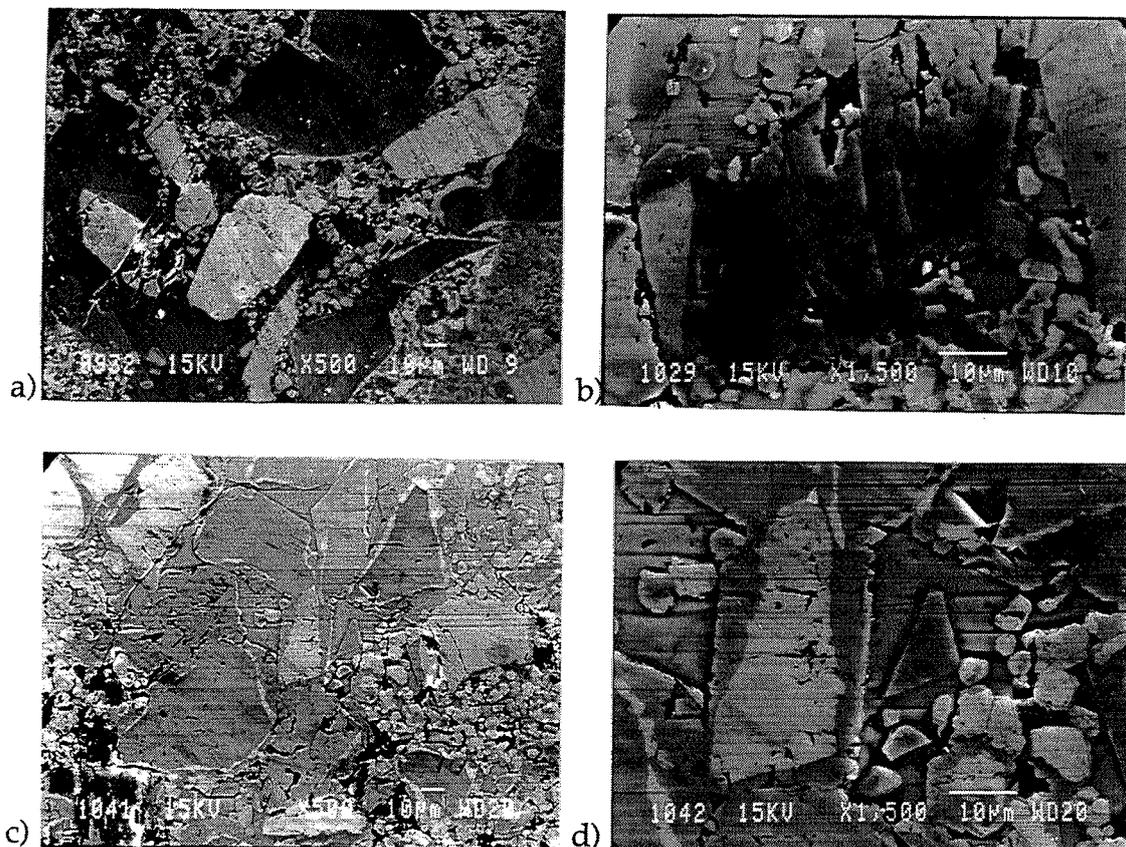


Figure III-33 : a et b) Surface de la bille ayant frotté contre un plan SiC/5% vol. TiB₂.
c et d) Surface de la bille ayant frotté contre un plan SiC/15% vol. TiB₂.

III-3-2-3 - Coefficients de frottement

Comme pour les couples homogènes, l'eau abaisse la valeur du coefficient de frottement d'un facteur 2 (Figure III-34). On observe que le coefficient diminue lorsque le pourcentage de TiB₂ augmente, ce qui est à relier à ce que l'on observe au niveau des traces d'usure sur les plans (les distances entre fissures circulaires augmentent lorsque le pourcentage de TiB₂ augmente, voir III-3-2-1).

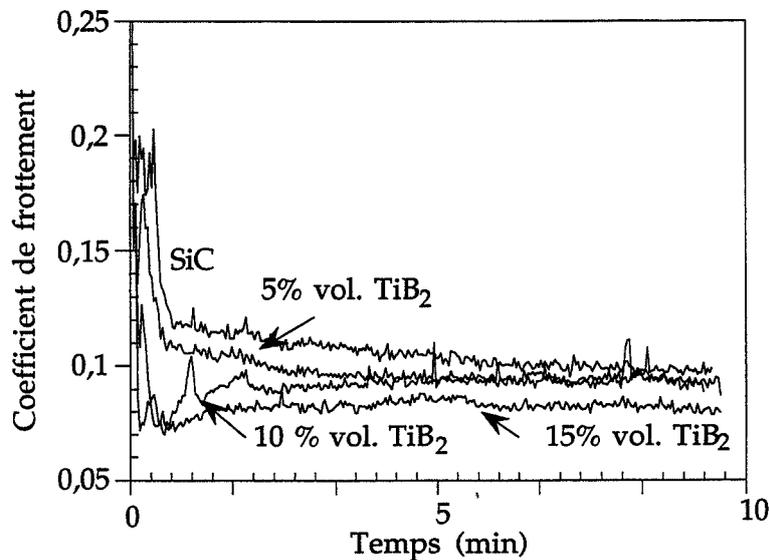


Figure III-34 : Coefficients de frottement de la bille SiC contre les plans composites.

III-3-3 - Conclusions

Dans le cas du frottement d'une bille SiC contre des plans composites, le meilleur compromis semble être ici le composite SiC/15% vol. TiB₂. Mais il faut de nouveau tenir compte de l'environnement et de la géométrie de la pièce usée.

Pour les plans composites, dans l'air, la formation de débris oxydés à base de titane, adhérents à la surface constitue une bonne protection pour la surface. Dans l'eau, les débris sont au contraire éliminés et la surface des plans est fissurée, mais l'usure est moins importante. La bille peut elle aussi être protégée par un film de transfert provenant du plan (dans l'air), ou présenter une surface polie (dans l'eau).

Les mécanismes d'usure sont donc totalement différents dans l'air et dans l'eau.

III-4 - Résultats d'usure - Couples hétérogènes Frottement de pions composites contre un plan SiC

III-4-1 - Usure dans l'air

III-4-1-1 - Usure des plans SiC

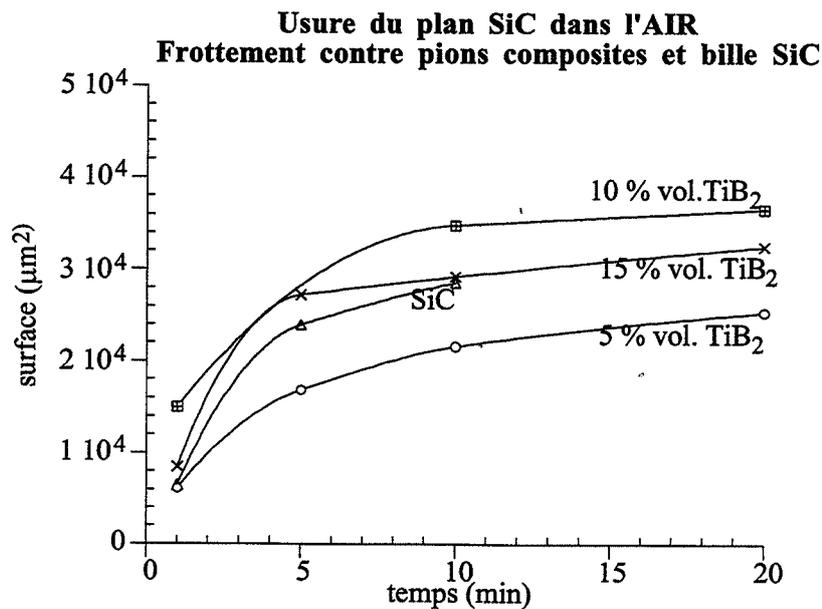


Figure III-35 : Usure des plans SiC dans l'air, frottement contre pions composites.

Les résultats sont donnés par la figure III-35.

Aucun classement en fonction du pourcentage de TiB₂ ne peut être établi.

L'observation des traces en microscopie nous donne deux types de comportement :

- Pour le frottement contre des pions composites, les débris (oxydés contenant une trace de titane) se forment et s'accumulent au centre de la trace, alors que le bord de la trace est poli (révélation de la microstructure). (Figure III-36).

- Pour le frottement contre la bille SiC, comme nous l'avons vu (III-2-1-1), les débris forment des rouleaux.

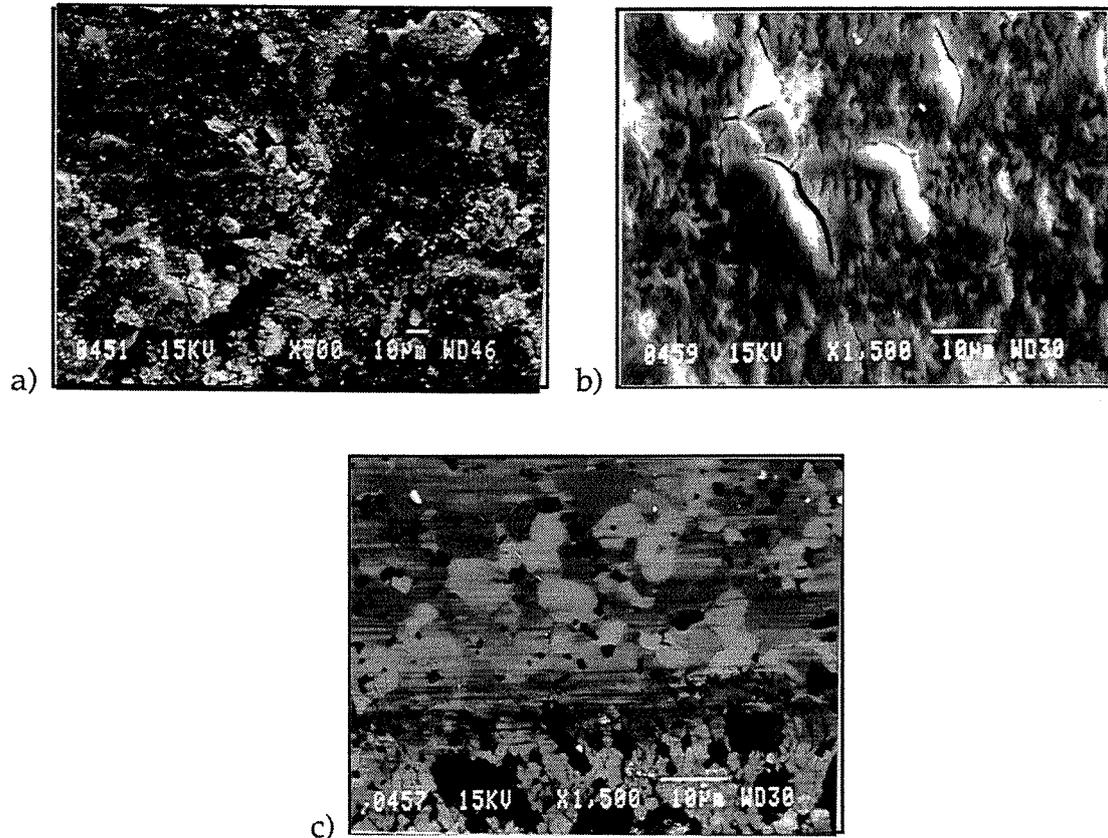


Figure III-36 : Usure des plans SiC, frottement contre des pions composites

- a) Formation des débris.
- b) Accumulation des débris.
- c) Révélation de la microstructure au bord de la trace.

III-4-1-2 - Usure des pions composites

D'après la figure III-37, la **bille SiC s'use moins que les composites**, grâce à la formation de rouleaux sur le plan lors du frottement contre la bille, rouleaux qui ont une bonne capacité de portance.

Les mécanismes d'usure des pions sont différents :

Au départ, des **débris se forment et s'agglomèrent** en une couche épaisse. Ils sont **ensuite éliminés** vers l'extérieur du pion. La surface du pion n'est ainsi plus protégée, et on peut observer des **arrachements** et des **déchaussements de grains**, ainsi qu'un comblement des zones arrachées par

des débris oxydés. L'usure est plus sévère en raison de l'arrachement de grains (figure III-38).

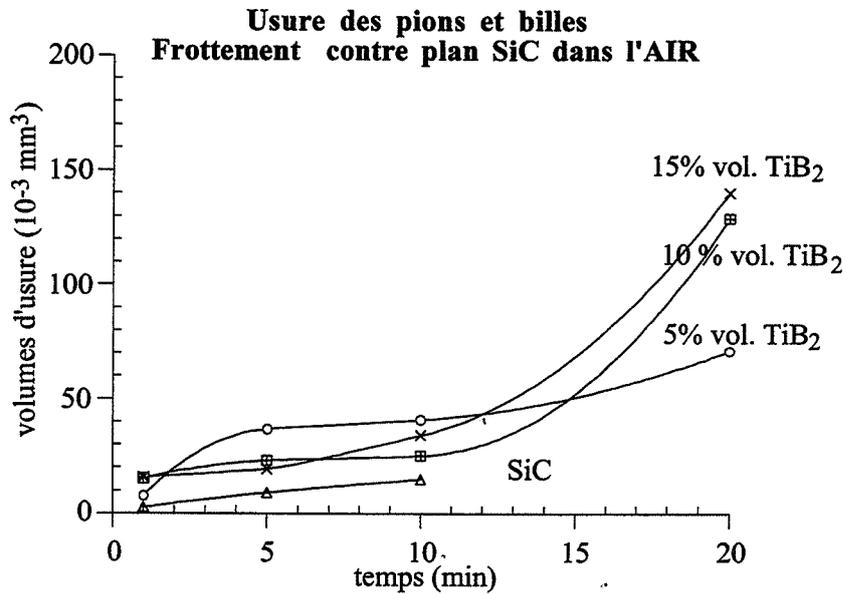


Figure III-37 : Usure des pions composites, frottement contre un plan SiC dans l'air.

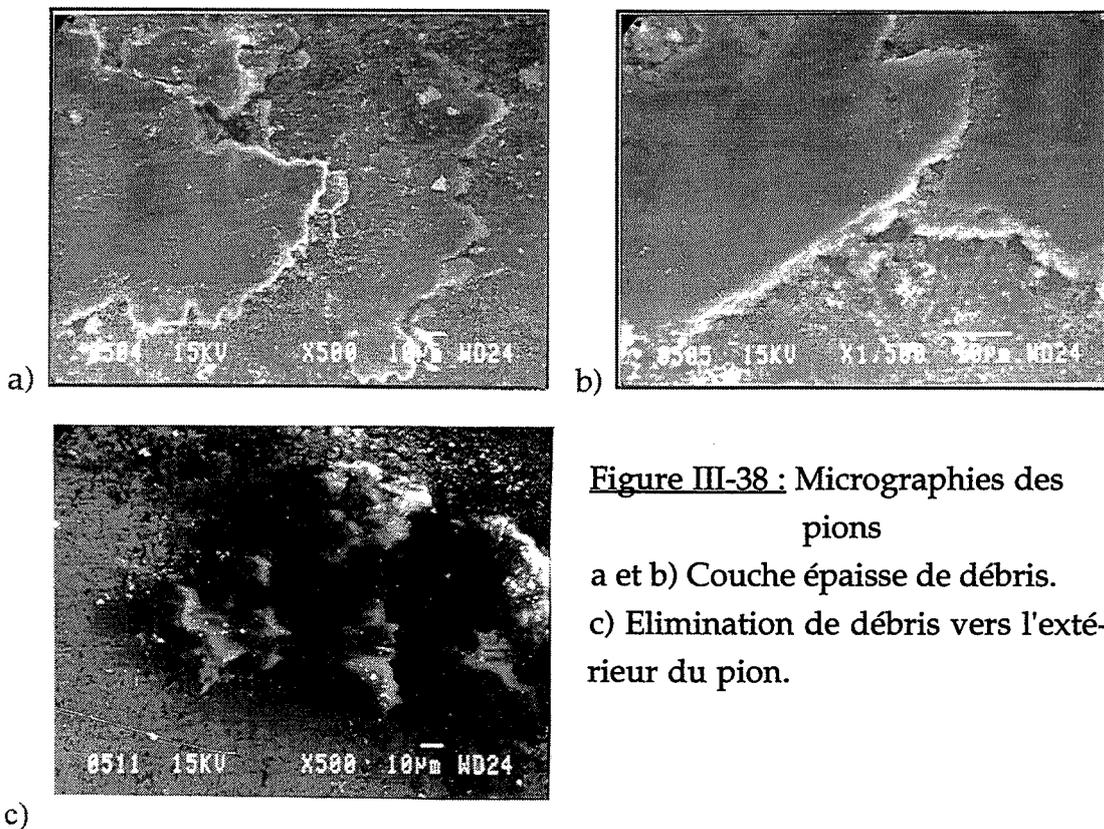


Figure III-38 : Micrographies des pions

a et b) Couche épaisse de débris.
c) Elimination de débris vers l'extérieur du pion.

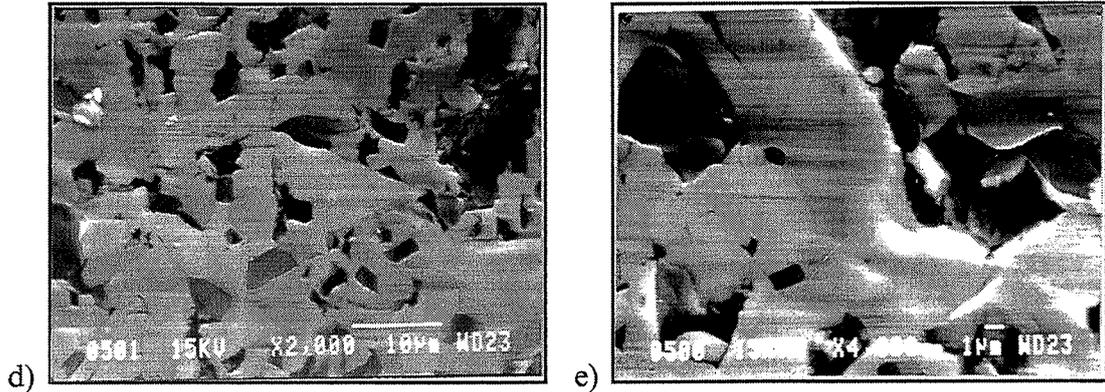


Figure III-38 (suite): d et e) Arrachement et déchaussement de grains, comblement par des débris oxydés.

III-4-1-3 - Coefficients de frottement

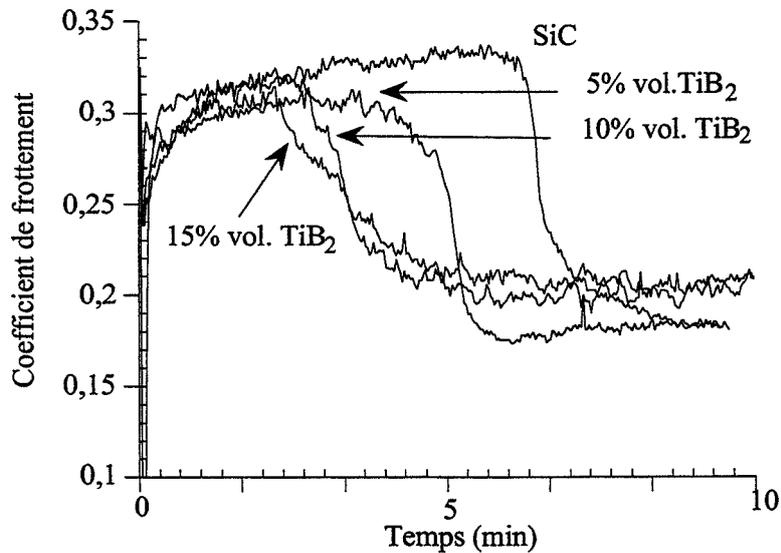


Figure III-39 : Coefficients de frottement entre des pions composites et les plans SiC

Il faut noter que la valeur du coefficient de frottement μ en régime permanent n'est atteinte qu'après un certain nombre de cycles, qui dépend du matériau, et après une rapide décroissance de μ .

Le point de transition est atteint d'autant plus rapidement que le pourcentage de TiB_2 augmente. Comme nous l'avons déjà vu, la baisse de μ peut correspondre à une élimination de débris [DENA 86, DENA 90]. Les débris sont donc éliminés d'autant plus rapidement que le pourcentage de TiB_2 augmente, ce qui peut expliquer un accroissement de l'usure en fonction du pourcentage de TiB_2 .

III-4-2 -Usure dans l'eau

III-4-2-1 - Usure des plans SiC

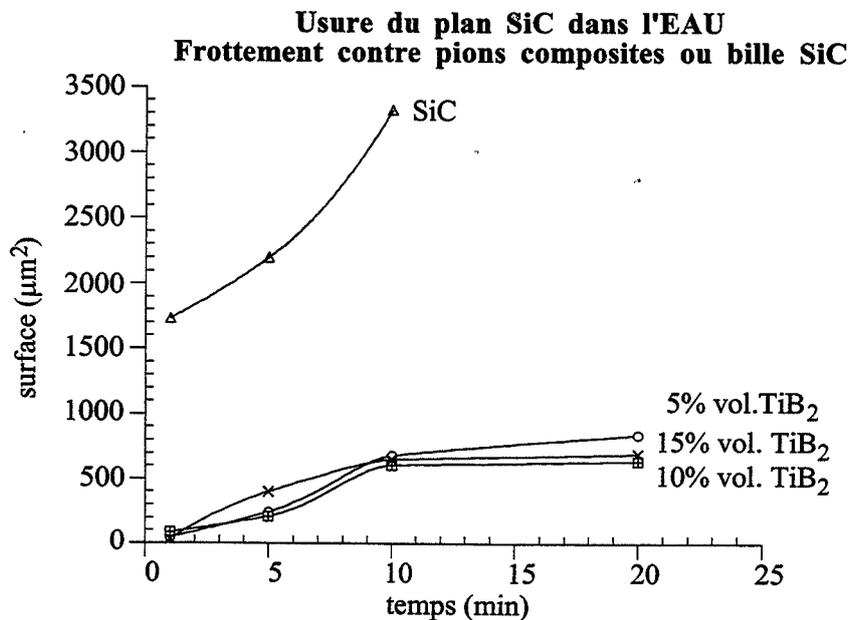


Figure III-40 : Usure du plan SiC, frottement contre des pions composites, dans l'eau.

Le plan SiC est 5 fois moins usé **contre les pions composites** que **contre la bille SiC** (figure III-40).

L'observation au microscope révèle bien que la surface du plan est nettement moins détériorée lors du frottement contre les pions composites. Le plan SiC est tout d'abord poli et rayé (figure III-41 a et b), la microstructure est révélée ; puis des fissures circulaires apparaissent au centre de la trace (figure III-41-c et d).

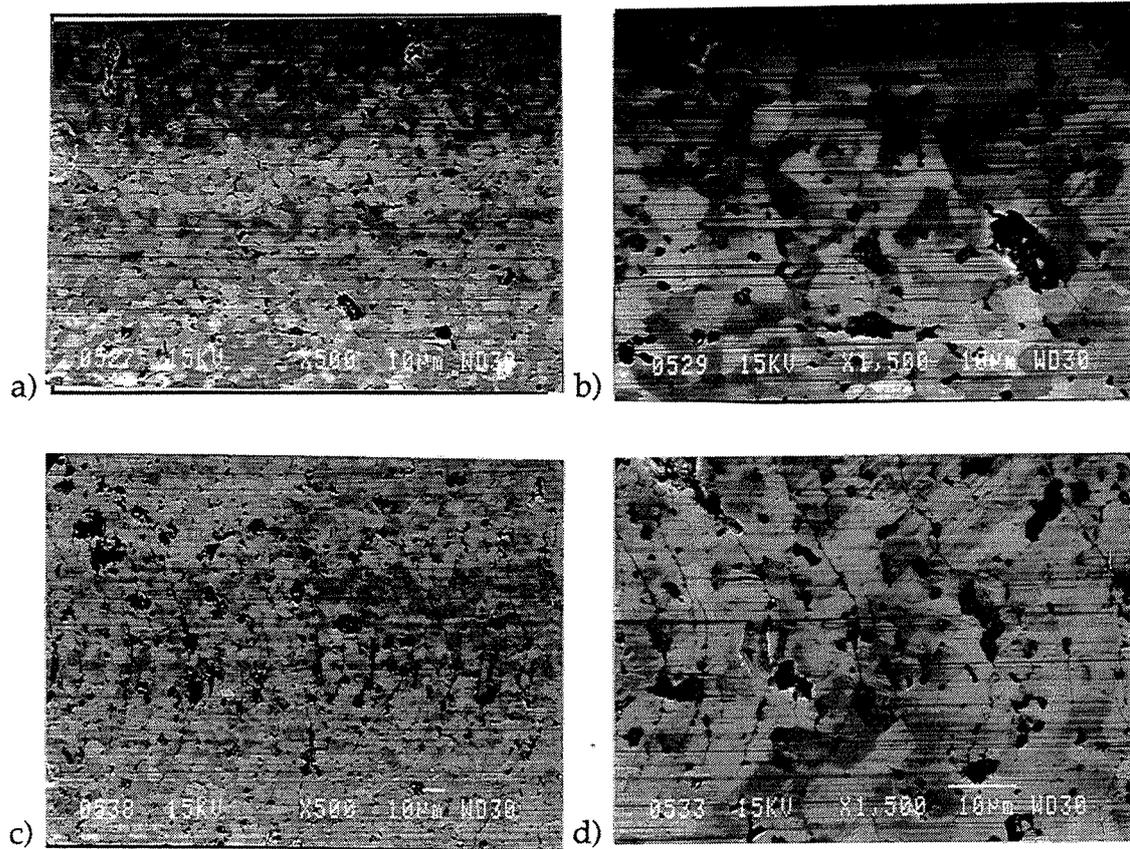


Figure III-41 : a et b) Polissage et rayage du plan SiC.
c et d) Apparition de fissures circulaires.

Il est donc facile de faire la différence au niveau de la sévérité de l'usure par rapport au frottement contre une bille SiC. Dans ce cas en effet, le plan SiC présente des clivages très importants au centre de la trace, et donc une usure plus sévère.

III-4-2-2 - Usure des pions composites

D'après la figure III-42, les pions composites s'usent moins que la bille SiC et l'usure est linéaire. La différence entre les deux est toutefois moins importante.

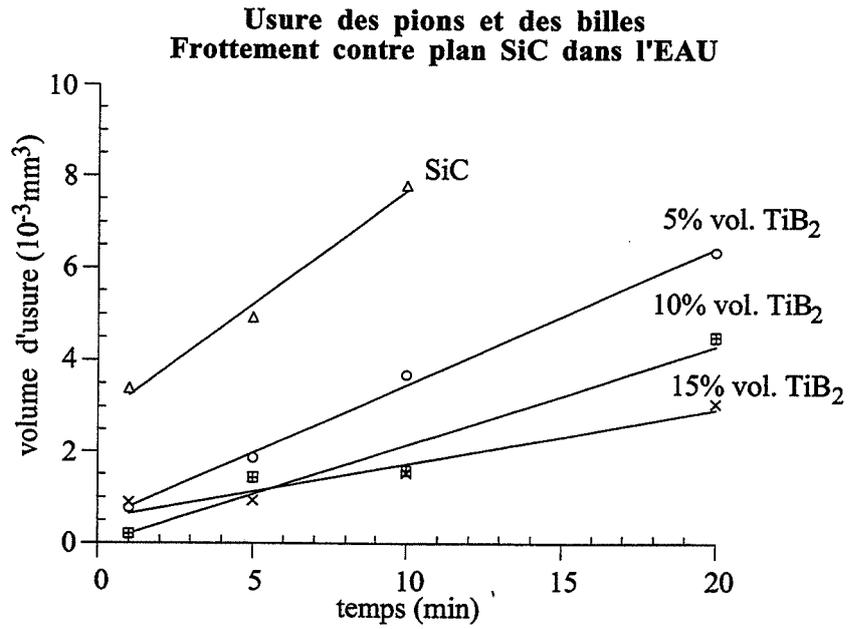


Figure III-42 : Usure des pions, frottement contre un plan SiC, dans l'eau.

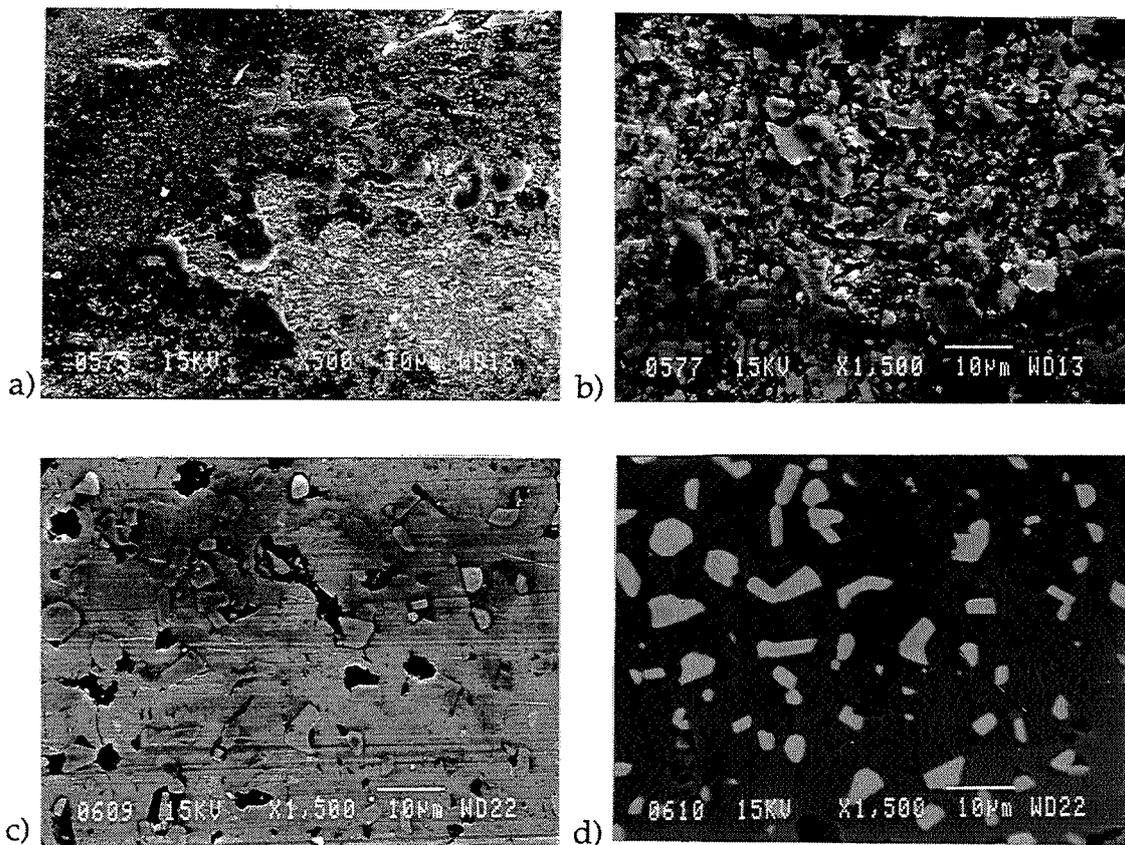


Figure III-43 : a et b) Débris oxydés en surface des pions, début du test.
c) Polissage, rayage, et déchaussement de grains.
d) Image en électrons rétrodiffusés de c).

Les mécanismes d'usure des pions composites sont les suivants (figure III-43) :

- Au début de l'usure, la surface des pions est recouverte de débris oxydés
- Puis les débris sont éliminés, et la surface est polie, rayée. Des déchaussements de grains se produisent.

Au contraire, l'usure de la bille se fait par fissuration des grains et par arrachement de gros grains, ce qui produit une usure plus importante.

III-4-2-3 - Coefficients de frottement

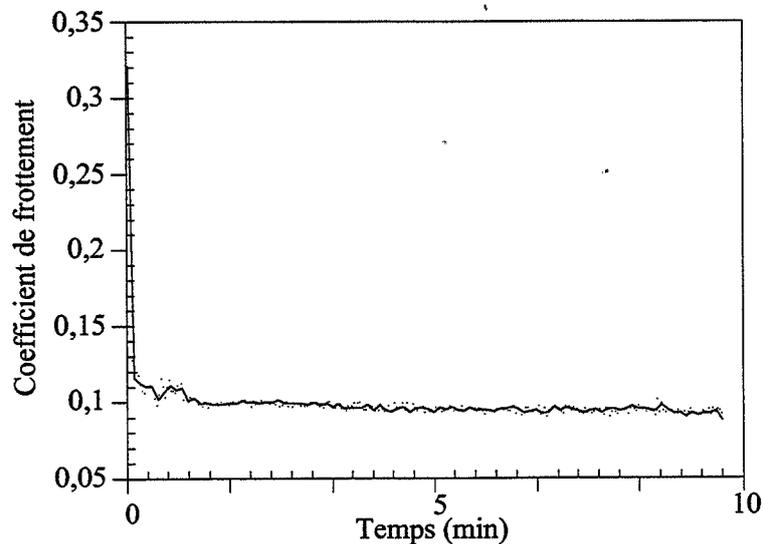


Figure III-44 : Coefficient de frottement type, frottement entre un plan SiC et des pions composites (eau).

Les coefficients de frottement entre les pions composites et les plans SiC atteignent très rapidement la valeur de 0,1. La diminution rapide initiale montre que les débris sont éliminés au cours de la première minute de frottement. Ensuite le coefficient est stable, ce qui signifie que les débris sortent du contact au fur et à mesure de leur production.

Il est en outre deux fois moins élevé que dans l'air.

III-4-3 - Conclusions

Dans l'air, lors du frottement de pions composites contre un plan SiC, on peut vérifier de nouveau que les débris oxydés à base de titane sont

protecteurs pour les surfaces type composite. Pour le SiC, la formation de rouleaux semble plus efficace pour la protection des surfaces.

Dans l'eau, le problème est différent, puisque les débris sont éliminés. Les composites résistent mieux à la rupture par clivage et à l'arrachement de grains que le plan SiC monolithique, ce qui aboutit à une usure plus faible des composites.

III-5 - Discussion - Conclusions

Dans l'air, il n'est pas possible de classer les matériaux par rapport à leur résistance à l'usure : les résultats dépendent du type d'essai réalisé. Mais les matériaux composites se comportent généralement mieux que SiC.

Des **mécanismes d'usure** et de formation des débris ont par contre été dégagés.

Pour les **plans ou les pions composites**, des **grains** sont arrachés de la surface du plan et **broyés** dans le contact. La surface spécifique des particules augmente ainsi au cours du test, facilitant les réactions chimiques avec l'environnement (l'air). Les débris sont alors **oxydés** : l'analyse à la microsonde au MEB a révélé la présence systématique d'oxygène et de titane dans les débris. Les particules issues du composite SiC/TiB₂ ont ainsi réagi avec l'oxygène de l'air pour former du TiO₂, ou du SiO₂ ou du B₂O₃ (ou les trois à la fois). Les débris issus de cette **réaction tribochimique** sont **protecteurs** pour la surface lorsqu'ils forment une **couche épaisse, dense et adhérente**. Le comportement en usure dépend de la stabilité du troisième corps ainsi formé.

Enfin, s'ils sont **éliminés** de l'interface, les surfaces sont mises à nu et l'**usure est importante**. Des **arrachements de grains** se produisent alors et la porosité est obstruée par des débris oxydés. Le comportement de nos matériaux composites peut être résumé par la figure III-45.

Pour les **plans SiC**, le mécanisme initial de rupture fragile par clivage conduit à **deux types de comportement** :

- lors d'un **essai homogène**, des **rouleaux** se forment (il s'agit d'un mécanisme classique pour le carbure de silicium). Ils sont un effet de portance pour la bille mais, pour le plan, compte tenu de la **géométrie ouverte du contact**, la formation et l'élimination des rouleaux est simultanée, ce qui conduit à une **usure importante**.
- lors d'un **essai contre un composite**, la couche de **débris** provient essentiellement du **plan SiC** (elle ne contient que des traces de titane) semble être de nature **abrasive** pour le plan.

On peut donc conclure à ce stade que les débris compacts composites sont protecteurs des surfaces, alors que les débris issus du carbure de silicium pur ont un caractère abrasif.

Dans l'eau, un classement entre matériaux est possible : dans tous les cas de figure, les **composites s'usent moins que SiC**. Entre les différents composites, il semble que l'usure diminue lorsque le pourcentage de TiB_2 augmente, mais la différence entre les trois matériaux est faible.

Par contre, l'influence de l'eau est évidente : elle diminue d'un facteur 10 l'usure des matériaux, et par 2 la valeur du coefficient de frottement. L'eau a donc un effet bénéfique sur le comportement en usure de nos matériaux.

Les **mécanismes d'usure** sont eux aussi **totalemt différents** de ceux qui existaient dans l'air :

- les **billes SiC** s'usent par fissuration et par **arrachement de grains**, alors que les **plans SiC** se dégradent par rupture fragile (**clivages**). Dans les deux cas, ces mécanismes conduisent à une usure sévère.
- les **pions composites** sont soumis à des mécanismes d'abrasion (rayage) et de déchaussement de grains, mais de façon limitée.
- enfin, les **plans composites** sont **polis** (les particules de composite arrachées forment avec l'eau une sorte de suspension de polissage), rayés, leur microstructure est révélée, et des fissures circulaires apparaissent.

La relation entre les résultats d'usure dans l'eau de nos matériaux et leurs propriétés mécaniques peut être abordée ici.

En effet, la ténacité des quatre matériaux augmente avec le pourcentage de TiB_2 ($K_{1c}(SiC) = 3,2$; $K_{1c}(SiC/15 \% \text{ vol } TiB_2) = 3,95$). La résistance à la fissuration (fissures circulaires) va donc dans le même sens. C'est ce que nous observons : les ruptures par clivages du SiC témoignent d'une grande

fragilité; l'espacement entre fissures diminue avec le pourcentage de TiB_2 , ce qui signifie que leur nombre augmente; de plus, elles se propagent moins loin.

Par contre, aucune relation entre usure et dureté ne peut être établie.

L'influence de la taille des particules sur l'usure des composites n'est ici pas notable. On peut juste remarquer que les particules de TiB_2 les plus fines se déchaussent plus difficilement que les plus grosses : l'interface matrice/précipité est plus forte dans le cas de particules fines. Par contre, l'influence de la phase TiB_2 sur la résistance à l'usure se situe au niveau de la tribo-oxydation. Comme Woydt et al [WOYD 93] le laissent espérer, les couches contenant du titane et de l'oxygène réduisent l'usure des surfaces. Une lubrification en régime sec peut intervenir par l'intermédiaire des produits de la tribo-oxydation.

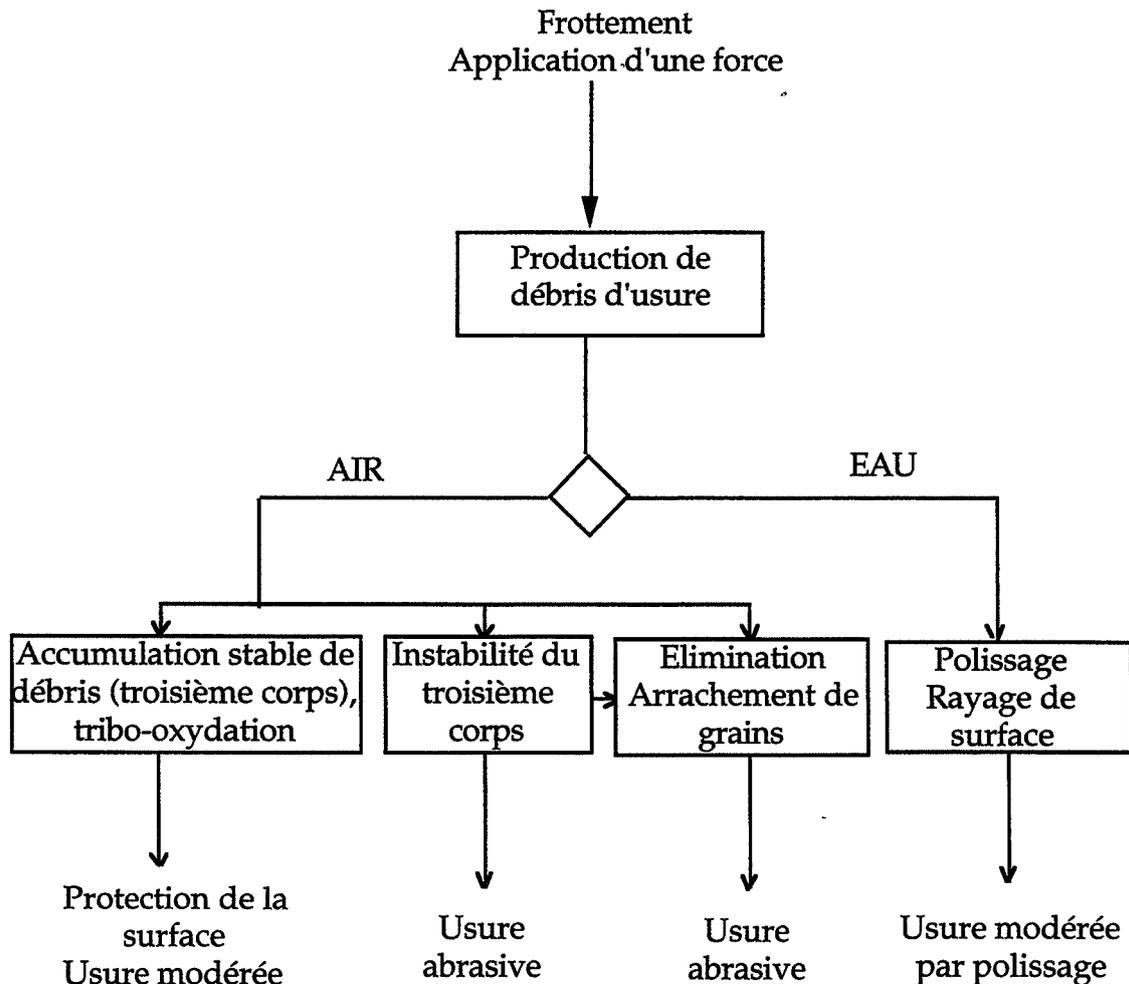
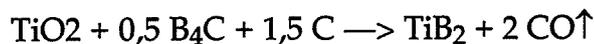


Figure III-45 : Mécanismes d'usure pour les matériaux composites.

Conclusion générale

Notre étude a porté sur l'élaboration et l'étude de la résistance à l'usure de matériaux composites céramiques-céramiques SiC/TiB₂.

L'élaboration s'est effectuée par frittage réactif à partir de poudres de TiO₂, B₄C, et de résine, selon la réaction :



Ainsi, la formation de TiB₂ a lieu à 1400°C pendant 4h. Ensuite, la densification de ces matériaux nécessite un frittage naturel sous argon à 2190°C pendant 1 heure.

L'observation microstructurale des échantillons a révélé une dispersion homogène des particules de TiB₂, aussi bien en microscopie optique qu'en microscopie électronique à balayage. En outre, l'analyse d'images a permis de montrer qu'une majorité de particules ont une taille inférieure à 1 µm : 75% des particules ont une taille inférieure à 1µm pour SiC/5% vol. TiB₂, contre 60% pour 10% en volume de TiB₂, et 55% pour 15% vol.TiB₂.

Enfin, la microscopie à force atomique (AFM), et la microscopie en transmission ont mis en évidence la présence de précipités intragranulaires de TiB₂ nanométriques (entre 100 et 200 nm).

Par ailleurs, nous avons mesuré les propriétés mécaniques de nos matériaux (dureté et ténacité). La dureté diminue lorsque le taux de TiB₂ augmente, alors que la ténacité augmente avec celui-ci. Ainsi, la ténacité augmente de 20% pour le SiC/15 % vol. TiB₂, par rapport au SiC pur. Ce renforcement peut s'expliquer en partie par l'existence de contraintes résiduelles d'origines thermiques qui induisent le phénomène de déviation de fissures, mais aussi par d'autres phénomènes tels que la microfissuration.

Nous avons ensuite conduit des tests tribologiques sur un tribomètre bille/plan alternatif, avec des couples homogènes (SiC/SiC, et composites /composites) et des couples hétérogènes (SiC/composites, avec inversion des antagonistes), dans l'air et dans l'eau.

Une modification des mécanismes d'usure, due à la présence de TiB_2 dans la matrice SiC , a pu être observée:

- Dans l'air, pour le carbure de silicium seul, l'usure débute par un mécanisme de rupture fragile (clivages), et conduit à la formation de rouleaux lors d'un frottement homogène. L'usure est importante, car il y a élimination et formation simultanée de rouleaux.

Pour les composites, ce mécanisme n'existe plus. Des grains arrachés de la surface sont broyés, oxydés. Ils forment une couche protectrice pour la surface si cette couche est stable. En cas d'instabilité, l'usure est importante, car les surfaces ne sont plus protégées.

- Dans l'eau, le carbure de silicium se dégrade par rupture fragile (clivages) dans le cas des plans, ou par arrachement de grains dans le cas des billes; l'usure est sévère dans les deux cas.

Pour les composites, l'usure se manifeste par un polissage de surface, et par l'apparition de fissures circulaires, mais leur usure est nettement inférieure à celle de SiC seul.

Au vu de ces résultats, les composites semblent globalement s'user moins que le carbure de silicium. Cependant, aucune classification entre les composites eux-mêmes ne semble possible, puisque selon la configuration, le matériau optimum est différent. En effet, le comportement en usure dépend essentiellement de la stabilité du troisième corps.

Il serait intéressant d'approfondir cette étude de différentes manières:

- Faire l'étude dans d'autres environnements (milieux corrosifs tels que des acides ou des bases fortes, en température sous différentes atmosphères neutres ou corrosives), et dans d'autres configurations (plan/plan, pion/disque), afin d'étudier l'influence du milieu et de la forme du contact (ouvert ou fermé).

- En cas de résultats positifs, élaborer d'autres types de composites par frittage réactif ($\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$, $\text{SiC}/\text{TiB}_2\text{-TiC}$,...), et étudier leur comportement en frottement afin de mieux comprendre les mécanismes d'usure.

Références bibliographiques

- [AJAY 93] AJAYI O., ERDEMIR A., LEE R., NICHOLS F., "Sliding wear of silicon carbide - titanium boride ceramic - matrix composite", J. Am. Ceram. Soc., 76 [2], 1993, pp. 511-517.
- [ANDE 94] ANDERSSON P., NIKKILA A.P., LINTULA P., "Wear characteristics of water lubricated SiC journal bearings in intermittent motion", Wear 179, 1994, pp. 57-62.
- [BERT 88a] BERTHIER Y., "Mécanismes et tribologie", thèse n° 88 ISAL 0050, INSA de Lyon, 1988.
- [BERT 88b] BERTHIER Y., VINCENT L., GODET M., "L'usure et la fissuration induites en petits débattements, génèse, formalisme et remèdes, Mécanique Matériaux Electricité n° 428, Octobre/décembre 1988.
- [BERT 91] BERTHIER Y., VINCENT L., GODET M., Velocity accommodation sites and modes in tribology, Le vide les couches minces n° 259, Novembre-Décembre 1991, pp. 335-347.
- [BERT 92] BERTHIER Y., "Tribologie, science carrefour", Journée européenne du Freinage, J.E.F. 92.
- [BOUG 96] BOUGOIN M., "Les applications du carbure de silicium dans l'industrie", Journées Cetim, Décembre 1996.
- [BRET 93] BRETT R.L., BOWEN P., "Fracture toughness assessment of silicon carbide-based ceramics and particulate-reinforced composites", Composites, vol. 24 n° 2, 1993, pp. 177-183.

- [BROU 82] BROUSSAUD D., DAIGNE J., "Etude du frottement et de l'usure des céramiques", Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., 1982, pp. 397-411.
- [CAI 90] CAI H., GU W.H., FABER K.T., "Microcrack toughening in a SiC-TiB₂ composite", in proceedings of the American Society for Composites, Fifth Technical Conference on Materials. Technomic Publishing Company - Lancaster P.A. 1990, pp. 892-901.
- [CARL 87] CARLSTRON E., PERSSON N., BOSTEDT A., CARLSSON K. and R., "Slip casting and sintering of silicon carbide ", Ceramic transactions, Silicon Carbide 87, vol. 2, 1987, pp. 175-185.
- [CHO 95] CHO S.J., UM C.D, KIM S.S, "Wear and wear transition mechanism in silicon carbide during sliding", J. Am. Ceram. Soc. 78 [4], 1995, pp 1076-1078.
- [CHO 96] CHO S.J., UM C.D., "Wear and wear transition in silicon carbide ceramics during sliding", J. Am. Ceram. Soc. [5], 1996, pp. 1247-1251.
- [DENA 86] DENAPE J., comportement mécanique en frottement et usure à température ambiante de céramiques à usage thermomécanique. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 1986.
- [DENA 90] DENAPE J., LAMON J., "Sliding friction of ceramics : mechanical action of the wear debris", Journal of materials science 25 (1990), pp. 3592-3604.
- [DENA] DENAPE J., ETIENNE P., PARIS J.Y., PHALIPPOU J., SEMPERE R., " Tribological analysis of friction damage on coated plastics through the third body concept", à paraître.
- [ENDO 90] ENDO H., UEKI M., KUBO H., "Hot Pressing of SiC-TiB₂ composites" J. Mat. Science 25, 1990, pp 2503-2506.

- [EVAN 76] EVANS A.G., CHARLES E.A., "Fracture toughness determination by indentation", J. Am. Ceram. Soc., vol. 59, n° 7-8, 1976, pp. 371-372.
- [EVAN 80] EVANS A.G., MARSHALL D.B., "Wear mechanisms in ceramics", Fundamentals of friction and wear of materials, 1980, pp. 439-452.
- [FABE 91] FABER K.T., GU W.H., GANI H., WINHOLTZ R.A., "Fracture properties of SiC based particulate composites", Toughening Mechanism in Quasi-Brittle Materials - Edited by S.P. Shah- Kluwer Academic Publishers - Dordrecht Netherlands - 1991, pp. 3-17.
- [FISC 92] FISCHER T.E., MULLINS W.M., Chemical aspects of Ceramic tribology, J. Phys. Chem. 96, 1992, pp 5690-5701.
- [GODE 84] GODET M., "The third body approach : a mechanical view of wear", Wear 100, 1984, pp. 437-452.
- [GODE 86] GODET M., BERTHIER Y., "Mécanique de la tribologie - Application aux céramiques" - L'industrie céramique n° 808, 1986, pp. 565-568.
- [GRES 76] GRESKOVICH C, J. H. ROSOLOWSKI J. Am. Ceram. Soc , vol.59, N°7-8, pp 336-343, 1976.
- [HSU 96] HSU S.M., SHEN M.C. "Ceramic wear maps", Wear 200, 1996, pp. 154-175.
- [JANN87] JANNEY M.A, " Mechanical properties and oxidation behavior of hot-pressed SiC-TiB₂ composite", Am.Ceram.Soc.Bull. 66[2], 1987, pp 322-324.
- [KITA 94] KITAOKA S., TSUJI T., KATOH T., YAMAGUCHI Y., KASHIWAGI K., "Tribological characteristics of SiC ceramics in high temperature and high pressure water", J. Am. Ceram. Soc., 77 [7], 1994, pp. 1851-56.

- [KNOC 95] KNOCH H., FUNDUS M., "Sintered silicon carbide with defined porosity for sliding wear applications", Ceramic Technology International, 1995, pp. 59-63.
- [LIAN 95] LIANG, Y.N., MA Z.Y., LI S.Z., LI S., BI J., "Effect of particle size on wear behavior of SiC particulate - reinforced aluminium alloy composites" - J. Mat. Science. Letters 14, 1995, pp. 114-116.
- [LIU 91] LIU H., FINE M.E., CHENG H.S., "Tribological behavior of SiC - Whiskers/Al₂O₃ composites against carburized 820 steel in lubricated sliding"; J. Am. Ceram. Soc. 74 [9], 1991, pp. 2224-2233.
- [MEDE 96] MEDEVIELLE A., "Usure des zircons - Prise en compte des phénomènes électrostatiques", Thèse Ecole Centrale Lyon-Ecole des Mines de Saint-Etienne, n° 96-15, 1996.
- [MEST 90] De MESTRAL F., "Elaboration et caractérisation de céramiques composites dans le système ternaire TiB₂-TiC - SiC; application de la méthodologie de la recherche expérimentale.", Thèse Ecole des Mines de Saint Eienne - Institut National des Sciences Appliquées, n° 41 TD, 1990.
- [MEST 91a] De MESTRAL F., THEVENOT F., "Ceramic composites : TiB₂-TiC - SiC. Part I : Properties and microstructures in the ternary system.", J. of Mat. Sci. 26, 1991, pp 5547-5560.
- [MEST 91b] De MESTRAL F., THEVENOT F., "Ceramic composites : TiB₂-TiC - SiC. Part II : "Optimization of the composite 20% TiB₂- 55 (mol%) TiC-25% SiC.", J. of Mat. Sci. 26, 1991, pp 5561-5565.
- [MIYO 83] MIYOSHI K., BUCKLEY D., SRINIVASAN M., "Tribological properties of sintered polycrystalline and single crystal silicon carbide", Ceramic Bulletin, Volume 62 n° 4, 1983, pp. 494-500.
- [MURT 87] Mc MURTRY C.H., BOECKER W.D.G., SESHADRI S.G., ZHANGHI J.S., GARNIER J.E, "Microstructure and material properties of SiC-TiB₂ particulate composites" , Am. Ceram. Soc.Bull. 66 [2], 1987, pp 325-329.

- [OHYA 92] OHYA Y., HOFFMANN M.J., PETZOW G. "Sintering of in-situ synthesized SiC-TiB₂ composites with improved fracture toughness" - J. Am. Ceram. Soc. 75 [2] , 1992, pp. 2479-83.
- [OHYA 93] OHYA Y., HOFFMANN M.J., PETZOW G., Mechanical properties of hot-pressed SiC-TiB₂/TiC composites synthesized in-situ, J. Mat. Science Letters 12, 1993, pp. 149-152.
- [PROC 74] PROCHAZKA S. et al, "Investigation of Ceramics for high temperature turbines vanes", rapport AD 779-053, avril 1974, p 1-68.
- [SCAC 70] "The Si-C and Ge-C Phase Diagrams "- In J. R O' Connor and J. Smiltens editions Silicon Carbide, Pergamon Press, 1970, pp 24-30.
- [SHAF 69] SHAFFER P.T.B "A Review of the structure of Silicon Carbide", Acta Cryst. B 25, 1969, p 477-488.
- [SKOP 92] SKOPP A., WOYDT M., "Ceramic-ceramic composite materials with improved friction and wear properties", Tribology International, vol. 25 n° 1, 1992, pp. 61-70.
- [SKOP 95] SKOPP A., WOYDT M., "Ceramic and ceramic composite materials with improved friction and wear properties", Tribology Transactions, vol. 38, n° 2, 1995, pp. 233-242.
- [TAKA 93] TAKADOUM J., ZSIGA Z., MAIREY D., FROMM M., "Frictional properties of SiC for several kinds of metals", J. Mat. Sci. Letters 12, 1993, pp. 1923-1924.
- [TAKA 94a] TAKADOUM J., ZSIGA Z., ROQUES-CARMES C., "Wear mechanism of silicon carbide : new observations", Wear 174, 1994, pp. 239-242.
- [TAKA 94b] TAKADOUM J., ZSIGA Z., BEN RHOUMA M., ROQUES-CARMES C., "Correlation between friction coefficient and wear mechanism of SiC/SiC system". Journal of Materials Science Letters 13, 1994, pp. 474-476.

- [TANA 91] TANAKA H., "Sintering of Silicon Carbide" Silicon Carbide Ceramics - 1 p 213 - (Editions Elsevier Applied Science) 1991.
- [TANA 95] TANAKA H., IYI N., "Polytypes, Grain growth, and fracture toughness of metal boride particulate SiC composites", J.Am.Ceram. Soc. 78 [5], 1995, pp 1123 - 1129.
- [TANI 89] TANI T., WADA S., "Properties of hot-pressed SiC matrix composites with internally-synthesized TiB₂". J. Ceram. Soc. of Japan 97 [10], 1989, pp. 1195-98.
- [TANI 90a] TANI T., WADA S., "SiC Matrix composites reinforced with internally synthesized TiB₂" - J. Mat. Science 25, 1990, pp 157-160.
- [TANI 90b] TANI T., WADA S., "Pressureless-sintered SiC-TiB₂ composite through internal synthesis method". J. Mat. Science Letters 9, 1990, pp. 22-23.
- [TANI 91a] TANI T., WADA S., "Pressureless-sintered and HIPed SiC-TiB₂ composites from SiC-TiO₂-B₄C-C powder compacts ", J. Mat. Science 26, 1991, pp. 3491-3496.
- [TANI 91b] TANI T., WADA S., "SiC matrix composites containing transition metal boride particulates internally synthesized by carbothermal reaction", J. Mat. Science 26, 1991, pp 3526-3532.
- [TRAB 88] R. TRABELSI, Thèse, Ecole Centrale de Lyon, 1988.
- [TREH 89] TREHEUX D., "Frottement et usure des céramiques", Bull. Cercle Etude Métaux XV, n° 17, Mai 1989, chap. 26, pp. 1-13.
- [UMED 93] UMEDA K., ENOMOTO Y., "Friction and wear of boride ceramics in air and water", Wear 169, 1993, pp. 63-68.
- [VINC 90] VINCENT L., BERTHIER Y., GODET M., "Frottement et usure", Matériaux et techniques, Novembre-Décembre 1990, pp. 42-44.

- [WANG 96] WANG Y., HSU S.M., "Wear and wear transition modeling of ceramics", *Wear* 195, 1996, pp 35-46.
- [WEI 84] WEI G.C., BECHER P.F. "Improvements in mechanical properties in SiC by the addition of TiC particules". *J.Am.Ceram. Soc.*, 1984, pp 571-574.
- [WOYD 93] WOYDT M., SCHENZIEN J., "Dry and water-lubricated slip-rolling of Si₃N₄ and SiC-based ceramics", *Tribology international* - vol. 26 n° 3, 1993, pp. 165-173.
- [YOON 95] YOON J. D., KANG S.G. "Strengthening and toughening behavior of SiC with additions of TiB₂" *J. Mat. Science Letters* 14, 1995, pp 1065-1067.
- [ZHAN 95a] ZHANG Z.F., ZHANG L.C., MAI Y.M., "Wear of ceramic particle - reinforced metal-matrix composites", Part I, *J. of Mat. Science* 30, 1995, pp. 1961-1966.
- [ZHAN 95b] ZHANG Z.F., ZHANG L.C., MAI Y.M., "Wear of ceramic particle - reinforced metal-matrix composites, Part II, *J. Mat. Science* 30, 1995, pp. 1667-1971.
- [ZHAN 96a] ZHANG G.J., YUE X.M., JIN Z.Z., DAI J.U., "In situ synthesized TiB₂ toughened SiC", *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, 16, 1996, pp. 409-412.

Carine BLANC

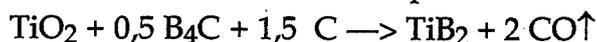
Soutenue le 18 décembre 1997

Thèse de Doctorat Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

N° d'ordre EMP: 167 TD

Résumé

Des composites denses SiC-TiB₂ (5, 10 et 15 % vol.TiB₂) ont été élaborés par frittage naturel et réactif à partir de TiO₂, B₄C, et de résine phénolique utilisée comme source de carbone, selon la réaction (qui a lieu à 1400°C) :



Ils ont été caractérisés d'un point de vue microstructural, mécanique et enfin tribologique.

La dispersion des particules de TiB₂ s'est révélée très homogène, aussi bien en Microscopie Optique qu'en Microscopie Electronique à Balayage. L'analyse d'images a montré qu'une majorité de particules a une taille inférieure à 1 µm. La Microscopie à Force Atomique et la Microscopie Electronique en Transmission ont permis de mettre en évidence l'existence de particules nanométriques.

Pour les propriétés mécaniques, la ténacité augmente avec le taux de TiB₂, alors que la dureté diminue.

En frottement, les matériaux composites s'usent moins que le SiC monolithique. Les mécanismes d'usure sont modifiés aussi bien dans l'air que dans l'eau. Dans l'air, une couche de débris oxydés, protectrice si elle est stable, se forme pour les composites, alors qu'il y a formation de rouleaux pour SiC. Dans l'eau, les composites sont polis, alors que SiC s'use par rupture fragile (clivages).

L'influence de la phase TiB₂ sur la résistance à l'usure des composites se situe au niveau de la tribo-oxydation : une lubrification en régime sec peut intervenir par l'intermédiaire des produits de la tribo-oxydation.

Mots Clés :

SiC, TiB₂, composites céramiques, frittage réactif sans charge, caractérisation microstructurale, propriétés mécaniques, usure, frottement.

Laboratoire d'accueil : Département Céramiques Spéciales, Centre Science des Matériaux et des Structures, Ecole des Mines de SAINT ETIENNE.

Directeur de recherche : Professeur François THEVENOT