



**HAL**  
open science

# Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques

Arnaud Fillion

► **To cite this version:**

Arnaud Fillion. Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2000. Français. NNT: . tel-03611873

**HAL Id: tel-03611873**

**<https://hal.science/tel-03611873>**

Submitted on 17 Mar 2022

**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.

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Arnaud FILLION

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

---

**Titre : COMPOSITES C/C ET C/C-SiC  
POUR APPLICATIONS TRIBOLOGIQUES**

---

Soutenue : le 13 janvier 2000

Après avis de : MM. Philippe KAPSA  
Lionel VANDENBULCKE

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de

MM. Jean-Pierre BONNET - Professeur  
Pierre DELHAES - Directeur de Recherche  
Marcel BRENDLE - Directeur de Recherche  
Jean-Claude BUISSON - Ingénieur  
Philippe KAPSA - Directeur de Recherche  
Roger NASLAIN - Professeur  
Christian ROBIN-BROSSE - Ingénieur  
Lionel VANDENBULCKE - Directeur de Recherche

Président  
Rapporteur  
Examineurs



Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux de Bordeaux (LCTS) en collaboration avec l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse (ICSI).

Je remercie Monsieur le Professeur Roger Naslain, Directeur du LCTS, qui m'a accueilli dans son laboratoire et a dirigé ce travail. Je remercie Monsieur Marcel Brendlé, Directeur de recherche au CNRS à l'ICSI, qui a également dirigé cette thèse et m'a permis de travailler au sein de son équipe.

Messieurs Philippe Kapsa, Directeur de recherche au CNRS et Lionel Vandembulcke, Directeur de recherche au CNRS, ont accepté d'être les rapporteurs de mon mémoire, je leur exprime toute ma gratitude.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Jean-Pierre Bonnet, professeur, qui a aimablement accepté de présider à mon jury de thèse.

Je remercie Messieurs Jean-Claude Buisson, ingénieur chez Messier-Bugatti et Pierre Delhaes, Directeur de recherche au CNRS, qui ont examiné mon travail.

Messieurs Xavier Bourrat, Chargé de recherche au CNRS, René Pailler, Ingénieur de recherche au CNRS, François Doux, Stéphane Goujard et Christian Robin-Brosse, ingénieurs à la Snecma, ont participé à ce travail. Je leur exprime ma plus vive reconnaissance.

Je tiens en particulier à exprimer ma gratitude à Xavier Bourrat qui a réalisé l'ensemble des observations et mesures par microscopie électronique en transmission.

Je remercie Monsieur Bruno Humez et Madame Muriel Alrivie qui m'ont apporté une aide précieuse tout au long de mon travail.

Enfin, j'adresse une vive reconnaissance à toutes les personnes du LCTS et de l'ICSI que j'ai eu la chance de rencontrer et qui m'ont permis de vivre trois années inoubliables.



## Sommaire



<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	<b>3</b>
--	----------

<b>1. Introduction</b>	<b>3</b>
<b>2. Les freins C/C</b>	<b>3</b>
2.1. Introduction	3
2.2. Le carbone	3
2.3. Le graphite	4
2.4. Les carbones turbostratiques, des paracristaux	5
2.4.1. Description des structures	5
2.4.2. La graphitisation des carbones turbostratiques	5
2.5. Définition et intérêts d'un composite C/C	5
2.6. Elaboration d'un composite C/C	6
2.6.1. Les fibres de carbone	6
2.6.2. Les renforts fibreux	8
2.6.3. Les matrices de carbone	8
2.7. Conclusion	12
<b>3. Propriétés tribologiques des C/C</b>	<b>12</b>
3.1. Introduction	12
3.2. Eléments de frottement sec	13
3.2.1. Force de frottement	13
3.2.2. Le troisième corps	15
3.2.3. Usure et endommagement de surface	15
3.2.4. Les films de transfert	16
3.3. Propriétés tribologiques des carbones graphitiques	17
3.3.1. Chimie superficielle du graphite	17
3.3.2. Frottement du graphite	18
3.4. Frottement des C/C	20
3.4.1. Géométrie pion/disque	20
3.4.2. Géométrie disque/disque	22
3.5. Conclusion	25
<b>4. Le carbure de silicium</b>	<b>25</b>
4.1. Structures	25
4.2. Généralités sur les matériaux en SiC et leurs propriétés	26
4.2.1. Synthèse des poudres de SiC	26
4.2.2. Fabrication des matériaux	27
4.2.3. Propriétés et applications	27
4.3. Propriétés tribologiques du carbure de silicium	29
<b>5. Les composites C/C-SiC</b>	<b>30</b>
5.1. Les différents types de matériaux C/C-SiC	31
5.2. Les codépôts C + SiC	31
<b>6. Conclusion</b>	<b>32</b>



<b>Chapitre II :</b>	<b>Elaboration des matériaux</b>	<b>34</b>
<b>1. Introduction</b>		<b>34</b>
<b>2. Le réacteur de CVI pulsée en pression (P-CVI)</b>		<b>34</b>
2.1. Objectifs et choix de la technique d'infiltration		34
2.2. Description de l'installation de P-CVI		35
2.3. Préparation des échantillons		36
2.4. Conditions d'infiltration		37
<b>3. Fibres et renfort fibreux</b>		<b>38</b>
3.1. Renfort fibreux choisi pour l'étude		38
3.2. Présentation des fibres		38
<b>4. Présentation des composites C/C</b>		<b>39</b>
4.1. C/C réalisés par CVI isotherme-isobare		40
4.2. C/C réalisés par CVI pulsée en pression		40
4.3. C/C traités à haute température		40
4.4. Résumé		41
<b>5. Présentation des composites C/C-SiC</b>		<b>41</b>
<b>6. Conclusion</b>		<b>43</b>
<b>Chapitre III :</b>	<b>Nature des dépôts de PyC et de SiC – relation entre la nature du PyC et les propriétés des C/C</b>	<b>44</b>
<b>1. Introduction</b>		<b>44</b>
<b>2. Procédés expérimentaux</b>		<b>44</b>
2.1. Réalisation de matériaux spécifiques		44
2.1.1. Composites alumine/carbone		44
2.1.2. Dépôts de carbone sur substrats plans		44
2.1.3. Composite C/SiC		45
2.2. Méthodes d'analyse des dépôts		45
2.2.1. Microscopie optique en lumière polarisée		45
2.2.2. Masses volumiques des dépôts		45
2.2.3. Analyse SIMS		46
2.2.4. Microspectroscopie Raman		46
2.2.5. Microsonde X et SEA		46
2.2.6. Diffraction des rayons X		46
2.2.7. Microscopie électronique en transmission		50
2.3. Caractérisation mécanique et thermique		51
2.3.1. Diffusivité thermique à température ambiante		51
2.3.2. Macroducté		51
2.3.3. Tests de compression		52
<b>3. Nature des dépôts de pyrocarbone</b>		<b>52</b>
3.1. Introduction		52
3.2. Pyrocarbones bruts d'infiltration		52
3.3. Influence des traitements haute température (THT)		60
3.4. Conclusion		65
<b>4. Nature des dépôts de carbure de silicium</b>		<b>66</b>

<b>5. Propriétés mécaniques et thermiques des composites</b>	<b>68</b>
5.1. Diffusivité thermique	68
5.2. Macroducté	70
5.3. Tests de compression	70
5.4. Discussion	72

<b>6. Conclusion</b>	<b>73</b>
----------------------	-----------

<b>Chapitre IV : Propriétés tribologiques</b>	<b>75</b>
---	-----------

<b>1. Introduction</b>	<b>75</b>
------------------------	-----------

<b>2. Procédure expérimentale</b>	<b>75</b>
2.1. Présentation du tribomètre	75
2.2. Avantages/inconvénients du tribomètre	76
2.3. Usinage et géométrie des échantillons de tribologie	76

<b>3. Propriétés tribologiques des C/C</b>	<b>77</b>
3.1. Introduction	77
3.2. Frottement sous air humide (HR = 38%)	77
3.3. Usure et frottement sous air sec et sous argon	79
3.3.1. Procédure expérimentale	79
3.3.2. Résultats des essais sous argon	80
3.3.3. Résultats des essais sous air sec	81
3.3.4. Aspect des surfaces après frottement sous air sec et sous argon	82
3.4. Conclusion	83

<b>4. Propriétés tribologiques des C/C-SiC</b>	<b>84</b>
4.1. Introduction	84
4.2. Comportement sous air humide en fonction de la vitesse	84
4.3. Usure et frottement sous air sec et sous argon	85
4.3.1. Résultats des essais sous argon	85
4.3.2. Résultats des essais sous air sec	85
4.3.3. Aspect des surfaces après frottement sous air sec et sous argon	86
4.4. Conclusion	86

<b>5. Discussion</b>	<b>87</b>
5.1. Relation usure/coefficient de frottement	87
5.2. Frottement des C/C	87
5.2.1. Absence du frottement haut des C/C LRT0 et LLPro, sous air humide	87
5.2.2. Frottement sous air sec et sous argon des C/C bruts d'infiltration	89
5.2.3. Usure des composites C/C ex-toluène traités à haute température	91
5.3. Frottement des C/C-SiC et comparaison avec le C/C à matrice ex-toluène	92
5.3.1. Frottement sous air humide	92
5.3.2. Frottement sous air sec et sous argon	93

<b>6. Conclusion</b>	<b>94</b>
----------------------	-----------

<b>Conclusion générale</b>	<b>96</b>
----------------------------	-----------

<b>Références bibliographiques</b>	<b>99</b>
------------------------------------	-----------



## **Introduction générale**



L'association de différents constituants aux propriétés le plus souvent complémentaires donne des matériaux appelés composites. Ces derniers connaissent un formidable succès depuis quelques décennies en raison des nouvelles possibilités offertes par la réunion des classes de matériaux organique, métallique et céramique habituellement considérées séparément.

Les carbone/carbone (C/C) sont des composites thermostrostructuraux, ils n'occupent qu'une petite place dans le monde des composites, car ils sont généralement destinés à des applications de haute technologie et leurs coûts de fabrication sont encore élevés. La plus grande partie du volume total de ce type de matériaux, produit dans le monde, est employée en aéronautique dans les systèmes de freinage. Mais si, désormais, les composites C/C équipent les freins de la plupart des avions long-courriers, et d'une partie des voitures de compétition, ces domaines restent encore marginaux comparés au potentiel offert par les freins de véhicules terrestres comme, notamment, les trains à grande vitesse et les camions.

Un frein, quel qu'il soit, doit être adapté au véhicule qu'il équipe et aux sollicitations auxquelles il sera soumis. Passer d'un frein d'avion (puits de chaleur) ou d'une voiture de compétition à un frein de camion nécessite de réaliser de profondes modifications non seulement du système de freinage mais aussi du matériau lui-même. Pour un composite C/C, les modifications peuvent intervenir à plusieurs niveaux :

- architecture du renfort fibreux
- nature des constituants (fibres, zone interfaciale fibre/matrice, matrice).

Généralement les changements sont effectués par le biais du renfort fibreux et d'éventuels traitements thermiques des composites.

L'objectif de cette étude exploratoire était d'évaluer l'incidence d'une modification de la matrice de composites C/C de friction sur les propriétés tribologiques des matériaux ainsi préparés.

Pour cela, plusieurs composites C/C et C/C-SiC ont été réalisés au Laboratoire par densification par voie gazeuse de préformes de fibres de carbone. Le carbure de silicium a été choisi comme dopant de la matrice, car l'association C + SiC, désormais bien connue, a déjà fait ses preuves par ailleurs, en terme d'amélioration des propriétés, notamment mécaniques, en atmosphère oxydante à haute température, qui sont les conditions de fonctionnement d'un frein. En outre, le carbure de silicium est connu pour sa grande dureté, paramètre supposé d'importance dans la friction de composites majoritairement constitués de carbone.

Les composites C/C sont pourvus de matrices de pyrocarbone dont les différentes nuances ont été obtenues par l'emploi de divers précurseurs carbonés et techniques d'infiltration chimique en phase vapeur. Le carbure de silicium des composites C/C-SiC a été introduit dans la matrice, en très faible quantité sous la forme de couches discrètes, toujours par infiltration chimique en phase vapeur.

Afin de tenter d'établir une relation entre la nature des matrices et le comportement tribologique des composites, une grande partie du travail a été consacrée à l'analyse des dépôts de carbone et de carbure de silicium. Notamment, une étude en microscopie électronique en transmission a été nécessaire pour détailler les différences entre les pyrocarbones.

La caractérisation tribologique a été conduite sur un tribomètre de géométrie pion/disque, de manière à mettre en évidence les différences de comportement des composites C/C et C/C-SiC et, si possible, d'en déterminer l'origine. Cette étude a été réalisée à l'ICSI<sup>(\*)</sup> au cours de missions échelonnées sur toute la durée de la thèse, ce qui a obligé à condenser au maximum les tests de friction.

Le mémoire se compose de quatre chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique dans laquelle plusieurs domaines sont abordés : le carbone, le carbure de silicium, les composites C/C et leur propriétés tribologiques, les différentes façons d'obtenir des C/C et C/C-SiC. Cette synthèse justifie, en particulier, les choix qui ont été faits en matière d'élaboration des matériaux.

Le deuxième chapitre concerne l'élaboration des matériaux. La manière dont ils ont été obtenus ainsi que leurs principales caractéristiques y sont détaillées. Un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur a dû être conçu et assemblé dans le cadre de cette thèse. Une présentation en est donc également faite dans ce chapitre.

La nature des dépôts de carbure de silicium et de carbone est décrite dans le troisième chapitre, dont la plus grande partie est plus spécialement consacrée aux éléments de structure et de texture qui caractérisent chaque pyrocarbone élaboré dans le cadre de cette étude. Par ailleurs, quelques propriétés, autres que tribologiques, des composites C/C y sont également présentées.

Enfin le quatrième chapitre rassemble les résultats obtenus quant aux propriétés tribologiques des composites. Des interprétations y sont proposées pour expliquer certaines des observations, mais étant donné la complexité des mécanismes tribologiques impliqués dans le frottement des composites C/C et le fait que ce domaine est encore mal connu, les explications demeurent essentiellement spéculatives.

<sup>(\*)</sup> Institut de la Chimie des surfaces et Interfaces de Mulhouse

# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**



the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million, and the number of people aged 75 and over has increased from 4.5 million to 6.5 million (Office for National Statistics 2000).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

## 1. Introduction

C'est en 1969 que les freins C/C ont fait leur apparition avec le Concorde, grâce en particulier à leur légèreté qui permettait un gain de poids considérable par rapport aux freins classiques en acier, plus de 600 Kg sur cet avion [Naslain 1979]. Depuis, l'emploi de ces matériaux dans les systèmes de freinage n'a cessé de s'accroître. Boeing, Airbus, Challenger ou Gulfstream en ont équipé certains de leurs avions et de nombreux avions de chasse en disposent également. Dans le domaine des véhicules terrestres, cet usage est encore réservé aux voitures et motos de course ou aux chars d'assaut, mais des études sont en cours pour en équiper les camions et trains à grande vitesse [Rérat 1996, Savage 1993]. Le marché mondial des freins C/C est essentiellement partagé par quatre principaux fabricants, ALS (Allied Signal Aircraft Landing System), ABSC (Aircraft Braking Systems Corporation), Dunlop et Messier-bugatti. Ce petit nombre s'explique en grande partie par le haut niveau technologique que requiert la réalisation de C/C et qui d'ailleurs, justifie le coût élevé de ces matériaux, 1000 à 1500 F.kg<sup>-1</sup>.

Les freins C/C surpassent les freins classiques dans de nombreuses situations, mais ils ont également quelques défauts. Par exemple, ils s'oxydent dès 500°C et le carbone est très sensible à l'humidité, ce qui en freinage basse énergie peut poser quelques problèmes. L'ajout de carbure de silicium dans les composites C/C, est une des solutions envisagées par les industriels et chercheurs pour en améliorer le comportement tribologique.

Ce chapitre est divisé en quatre parties. La première concerne les freins C/C, leurs constituants, leur fabrication et l'intérêt qu'ils présentent par rapport aux freins classiques. Puis la tribologie d'une manière générale et le frottement des C/C sont abordés. La troisième partie est consacrée au carbure de silicium. Enfin, différentes méthodes d'élaboration des composites C/C-SiC sont discutées.

## 2. Les freins C/C

### 2.1. Introduction

Un composite C/C est constitué de fibres et d'une matrice de carbone. Les propriétés assez remarquables de cet élément sont pour beaucoup dans le succès de ces matériaux, mais c'est l'association fibres/matrice qui a rendu possible son emploi dans des systèmes comme les freins.

### 2.2. Le carbone

Les différentes liaisons covalentes que le carbone est capable de former donnent naissance à des matériaux aux structures et propriétés extrêmement variées. Le graphite (hybridation sp<sup>2</sup>) et le diamant (hybridation sp<sup>3</sup>) sont les plus connus. Le carbone existe également à l'état amorphe, naturellement désigné sous le nom de carbone vitreux (hybridation sp<sup>3</sup>).

D'autres variétés ont été découvertes plus récemment. En 1966 Jones évoqua l'existence de molécules C<sub>60</sub> (hybridation sp<sup>2</sup>), et, en 1985 quelques microgrammes de fullerènes étaient synthétisés

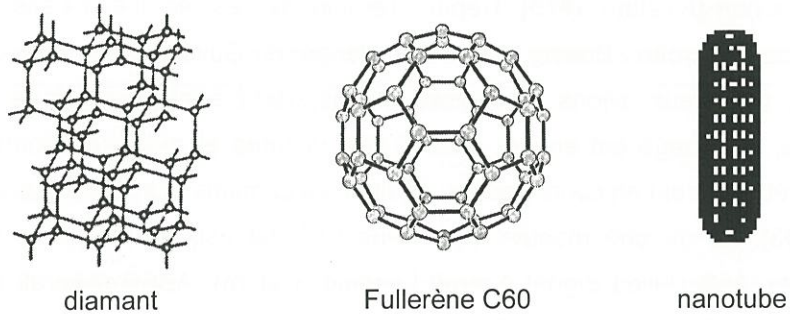


Fig. I.1: quelques formes allotropiques du carbone

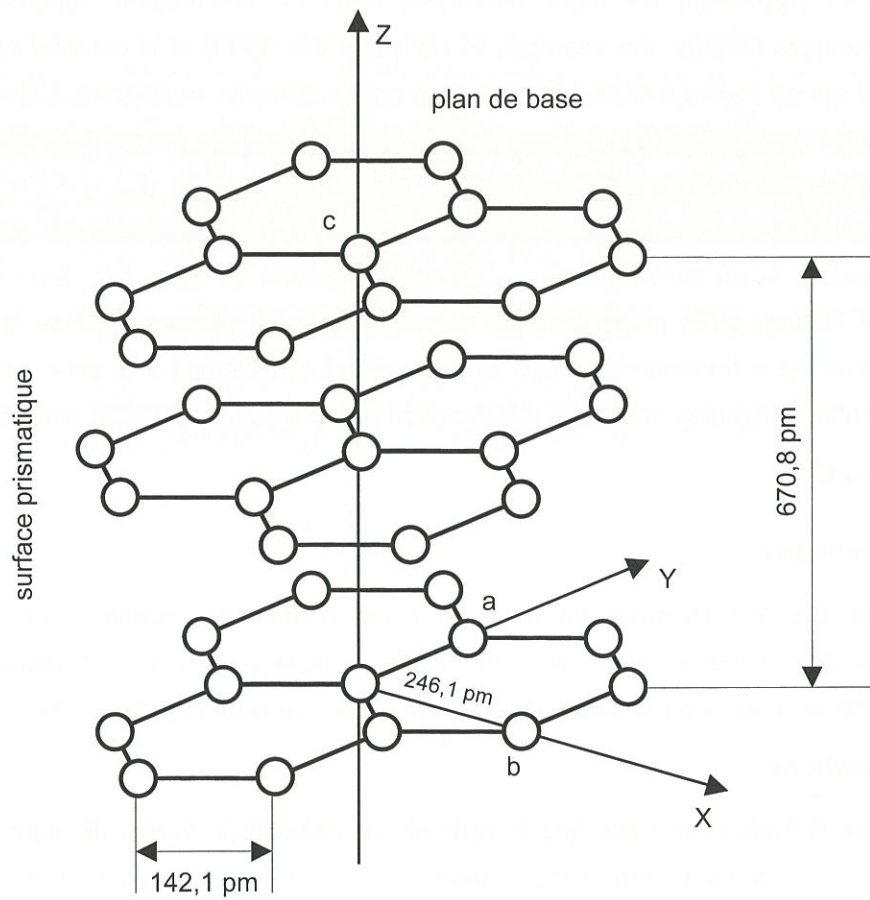


Fig. I.2: structure du graphite

et identifiés. En 1991, c'était au tour des nanotubes, puis des carbynes (hybridations  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp^1$ ) [Bernier et al , 1998]. Certaines de ces structures sont représentées figure I.1.

Ces matériaux exotiques n'en sont pour le moment qu'au stade du laboratoire, mais sous ses formes plus classiques, le carbone trouve une multitude d'applications industrielles. Les graphites naturels ou synthétiques peuvent être utilisés comme électrodes ou modérateurs dans l'industrie nucléaire. Les cokes permettent la réduction du minerai de fer. Les noirs de carbone sont incorporés dans les encres. Les diamants naturels ornent les bijoux tandis que les synthétiques sont employés en électronique ou pour l'usinage.

Les fibres et matrices de carbone qui constituent les freins C/C sont une variété particulière de carbone. Il s'agit de carbones paracrystallins [Naslain 1979] dont les structures dérivent de celle du graphite.

### 2.3. Le graphite

La structure du graphite (fig. I.2) est hexagonale (groupe spatial  $P6_3/mmc$ ) avec  $a = b = 246,1 \text{ pm}$  et  $c = 670,8 \text{ pm}$ . Elle est constituée d'un empilement de feuillets d'atomes de carbone (dits graphène) en hybridation  $sp^2$ . Les distances C-C dans les feuillets sont de  $142,1 \text{ pm}$ , les feuillets étant distants entre eux de  $335,4 \text{ pm}$ . Les liaisons interfeuillets sont de type Van der Waals. Les feuillets sont empilés suivant la séquence ABAB. Toutefois, il n'est pas rare, dans le graphite naturel, que cet empilement soit perturbé donnant des séquences ABCABC caractéristiques du graphite rhomboédrique.

La masse volumique théorique du graphite est de  $2,26 \text{ g.cm}^{-3}$ .

En raison de sa structure, ses propriétés sont fortement anisotropes, comme en témoignent les valeurs du tableau I.1 :

	Parallèlement aux plans	Perpendiculairement aux plans
<b>Conductivité thermique</b> ( $\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à 300 K	3000	6
<b>Résistivité</b> ( $\Omega.\text{cm}$ )	$5.10^{-5}$	1
<b>Coefficient de dilatation</b> ( $\text{K}^{-1}$ )	$-1.10^{-6}$	$2,9.10^{-5}$
<b>Module élastique</b> (GPa)	1060	36,5

Tableau I.1 : quelques caractéristiques du graphite [Bernier et al 1998, Naslain 1979]

La chaleur spécifique du graphite à température ambiante est comprise entre  $0,8$  et  $0,85 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Sa température de fusion sous 50 atm d'argon est de 4020 K. Les « monocristaux » de graphite sont parfois utilisés, mais c'est sous sa forme polycristalline qu'il trouve le plus d'applications.

Typiquement le coefficient de dilatation d'un graphite polycristallin varie entre  $1,5$  et  $4.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et sa conductivité thermique entre  $90$  et  $175 \text{ J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

## 2.4. Les carbones turbostratiques, des paracrystaux

### 2.4.1. Description des structures

L'arrangement turbostratique d'un carbone graphitique est défini par Warren [Warren 1941] comme l'association de groupes turbostratiques eux même formés de feuillets de graphène empilés de façon parallèle et équidistante mais avec des orientations aléatoires. Cette structure paracrystalline se traduit par l'absence d'ordre tridimensionnel, elle est illustrée figure I.3 [Bourrat et al 1986, 1993]. Les longueurs de cohérence  $L_c$  (direction (002)) et  $L_a$  (direction (10)) définissent les domaines cohérents bidimensionnels ( $N$  = nombre de feuillets des domaines). En fait, les feuillets sont plus longs que les domaines cohérents, mais ondulés, on introduit alors le terme  $L_2$ . Typiquement ces longueurs vont de 1 à quelques nanomètres. La distance qui sépare les feuillets au sein des domaines cohérents est supérieure au rapport  $c/2$  (335,4 pm) de la maille cristalline du graphite. Cela est dû à la présence de défauts dans la structure et à la désorientation des feuillets.

### 2.4.2. La graphitisation des carbones turbostratiques

Selon son degré d'ordre, un carbone turbostratique peut, ou non, présenter un caractère graphitisable, c'est-à-dire une aptitude à se transformer (orientation tridimensionnelle des feuillets) en graphite sous l'action de traitements thermiques. Franklin [Franklin 1951] a proposé un diagramme décrivant différents carbones turbostratiques graphitisables ou non (fig. I.4). Les premières études effectuées pour comprendre les processus de graphitisation avaient abouti à la conclusion que la transformation progressive de l'état turbostratique au graphite était le résultat de l'orientation statistique de paires de plans graphitiques parfaits.

En fait la graphitisation proprement dite, c'est-à-dire l'apparition de l'ordre tridimensionnel, est l'ultime étape du processus [Fischback 1971, Oberlin et al 1984, Oberlin 1984], et n'a lieu qu'aux températures supérieures à 2100°C quand l'énergie d'activation est suffisante pour permettre les migrations des défauts de réseau. Auparavant, plusieurs phénomènes se produisent (fig. I.5) :

- L'étape colonnaire, entre 800 et 1500°C, se traduit par une légère augmentation de  $N$ , et par une amélioration du parallélisme des couches voisines dans les domaines cohérents.
- De 1500 à 2000°C, les feuillets commencent à se réunir par les bords de plan,  $L_2$  augmente sensiblement, de même que  $N$ , mais  $L_a$  ne varie quasiment pas car les plans conservent leurs ondulations; c'est l'étape de coalescence.
- Au delà de 2100°C, la migration des défauts de réseau permet la relaxation des distorsions de couches,  $L_a$  augmente de manière exponentielle, l'ordre tridimensionnel apparaît.

## 2.5. Définition et intérêts d'un composite C/C

Un composite est un solide dans lequel sont associés des matériaux aux caractéristiques complémentaires [Naslain 1979]. Un C/C est constitué de fibres et d'une matrice en carbone. C'est l'ultra-réfractarité du carbone, nécessaire dans certaines applications comme les tuyères de fusée, qui a d'abord été la raison de ce mariage. Les C/C peuvent parfaitement être utilisés jusqu'à 2000°C en

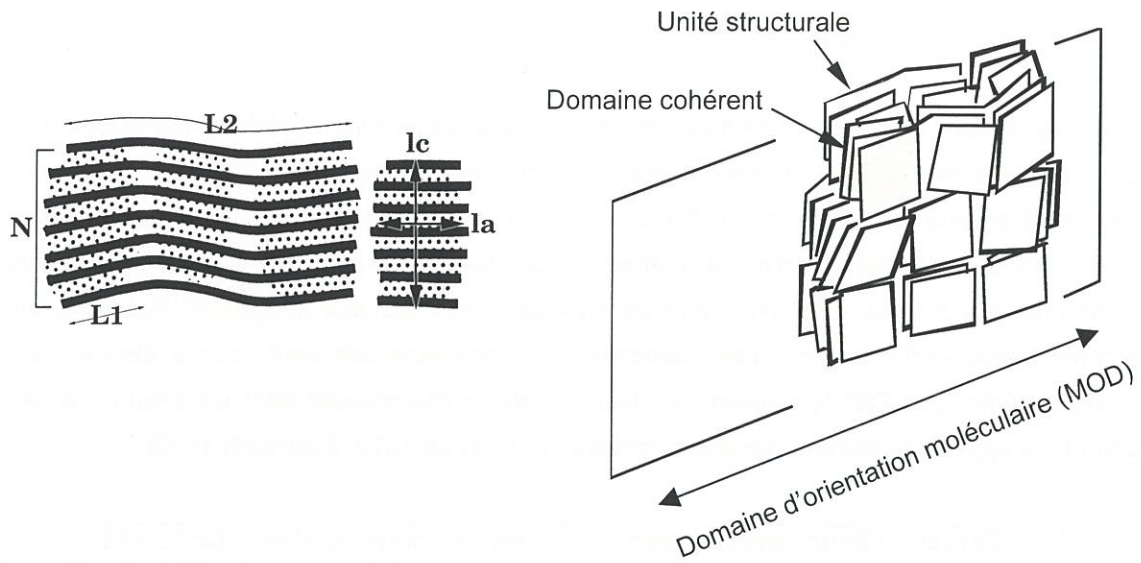


Fig. I.3: carbone turbostratique [Bourrat 1986, 1993]

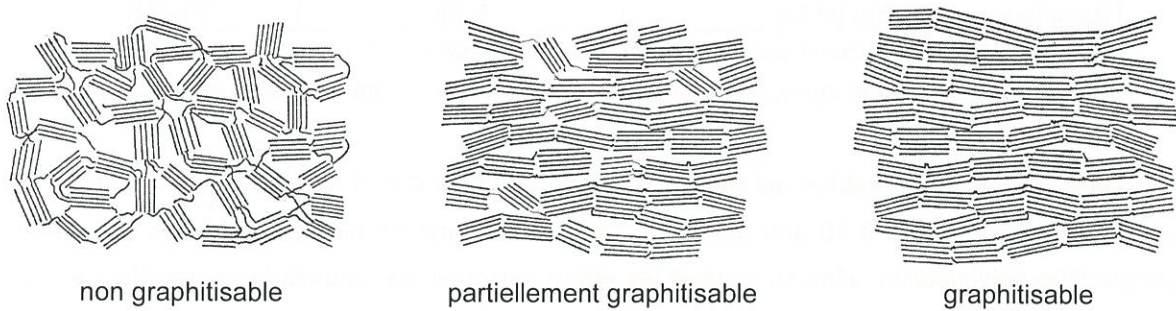


Fig. I.4: carbones graphitisables ou non [Franklin 1951]

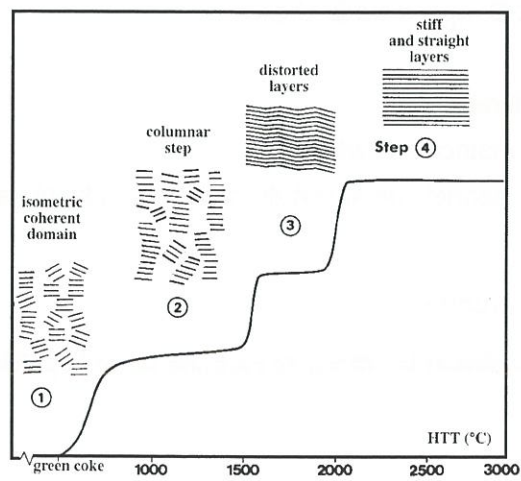


Fig. I.5: processus de graphitisation [Oberlin et al 1984]

atmosphère neutre sans que leurs propriétés mécaniques soient dégradées. Peu d'éléments ou composés ont de telles aptitudes.

Plus tard, les C/C se sont révélés d'excellents matériaux de friction. L'intérêt du composite, par rapport à un carbone monphasé comme le graphite polycristallin, tient dans ses propriétés mécaniques nettement améliorées par le renfort fibreux. En effet, le graphite polycristallin est un matériau fragile comme l'ensemble des céramiques. L'absence de plasticité le rend très sensible aux défauts, à la différence des métaux dont les ténacités élevées sont liées aux migrations des dislocations. Le graphite polycristallin ne peut pas supporter les efforts auxquels sont soumis disques, stators ou rotors de frein. Les C/C le peuvent car leur propriétés mécaniques sont supérieures à celles d'un graphite polycristallin comme l'illustre le tableau I.2 [Naslain 1979, Aliprandi 1979].

Caractéristiques mécaniques	Graphite polycristallin	SEPCARB Type 4
Masse volumique (Kg.m <sup>-3</sup> )	1,55 – 1,75	1,4 – 1,73
Résistance en Compression (MPa)	25-40	50-160 90-135
Résistance en traction (MPa)	4-18	35-70
Résistance en flexion (MPa)	5-25	70-110

*Note : les SEPCARB sont des composites C/C produits par SEP-division de Snecma.*

Tableau I.2 : caractéristiques comparées d'un graphite polycristallin et d'un composite C/C

C'est l'association fibres-matrice qui permet d'obtenir de telles caractéristiques. Les fibres en raison de leur faible diamètre (5 à 10 µm) ont des propriétés mécaniques bien plus élevées que n'importe quel graphite polycristallin, elles supportent les efforts auxquels est soumis le composite. La matrice maintient la cohésion du matériau et transmet les efforts à l'ensemble du renfort fibreux.

## 2.6. Elaboration d'un composite C/C

La conception d'un composite C/C repose sur le choix :

- des fibres
- de l'architecture du renfort fibreux
- de la structure/texture de la matrice de carbone

La variation de ces paramètres permet l'obtention de matériaux adaptés aux applications auxquelles ils sont destinés.

### 2.6.1. Les fibres de carbone

Il existe différentes manières de classer les fibres de carbone selon la particularité qu'on considère :

- Processus de fabrication
- Température de traitement
- Précurseur
- Propriétés thermiques, mécaniques, électriques.

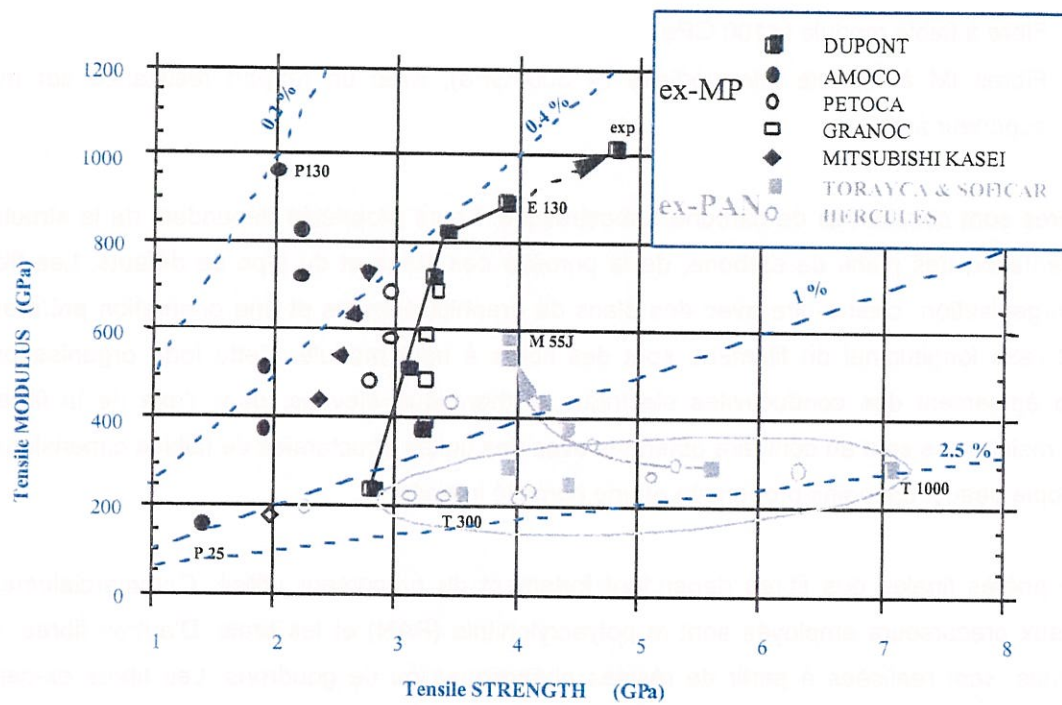


Fig. I.6: performances mécaniques de fibres de carbone ex-PAN et ex-brai mésophasique [Bourrat 1996]



La classification suivante est effectuée sur la base de leurs propriétés mécaniques [Donnet et al 1990] :

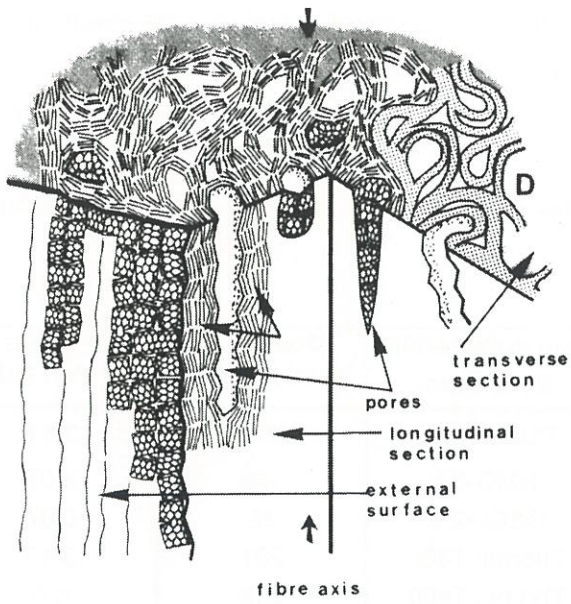
- Fibres à Ultra Haut Module (UHM) (>500 GPa)
- Fibres à Haut Module (HM) (>300 GPa)
- Fibres à Haute Résistance (HR) (>3000 MPa)
- Fibre à faible module (<100 GPa)
- Fibres IM à module intermédiaire (< 300 GPa), avec un rapport résistance sur module supérieur à 1%.

Ces fibres sont constituées de carbone turbostratique. Leurs propriétés dépendent de la structure et de l'orientation des plans de carbone, de la porosité des fibres et du type de défauts. Les fibres à haute organisation, c'est-à-dire avec des plans de graphite étendus et une orientation préférentielle suivant l'axe longitudinal du filament, sont des fibres à haut module. Cette forte organisation leur confère également des conductivités électrique et thermique élevées, dans l'axe de la fibre. Les hautes résistances sont au contraire obtenues avec des unités structurales de faibles dimensions, une anisotropie beaucoup moins prononcée et une porosité importante.

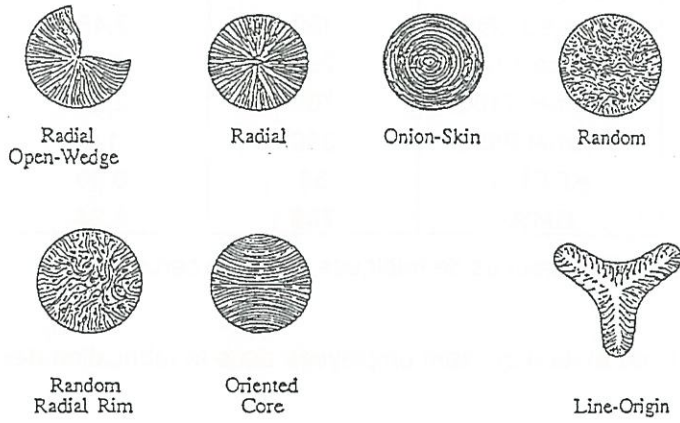
Les propriétés finales des fibres dépendent fortement du précurseur utilisé. Commercialement les principaux précurseurs employés sont le polyacrylonitrile (PAN) et les brais. D'autres fibres, moins répandues, sont réalisées à partir de résines phénoliques ou de goudrons. Les fibres ex-cellulose (fibres de rayonne) sont moins utilisées de nos jours qu'elles ne l'ont été en raison des coûts engendrés pour l'obtention de propriétés mécaniques équivalentes à celles des fibres ex-PAN ou brais. En revanche, ces dernières ont, pour certaines applications, l'avantage d'avoir une faible conductivité thermique.

Les processus conduisant aux fibres de carbone sont spécifiques aux précurseurs utilisés. Mais il y a globalement un schéma commun. Le précurseur est d'abord filé, puis stabilisé par un traitement thermique en atmosphère oxydante pour empêcher que la fibre ne fonde lors du processus de carbonisation. La dernière étape consiste en un traitement thermique à haute température (THT). Afin d'améliorer l'alignement des plans suivant l'axe longitudinal des fibres, celles-ci (notamment celles issues de PAN) peuvent être étirées lors de la stabilisation et/ou traitées à haute température sous tension mécanique.

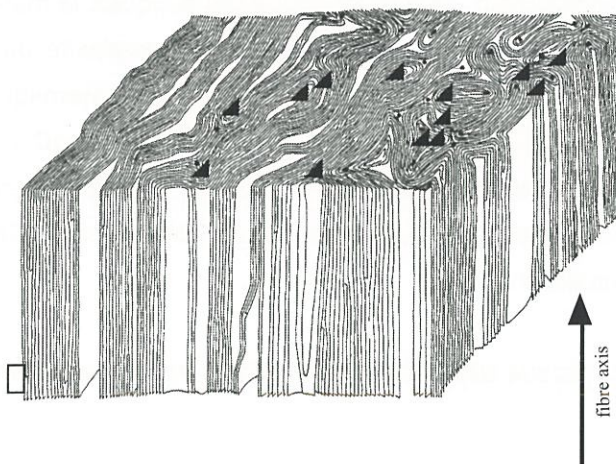
C'est le choix du précurseur et des différents traitements lors du processus de fabrication qui conditionnera les propriétés finales de la fibre. Les plus hauts modules seront atteints à partir de brais mésophasiques, les précurseurs les plus aptes à former des structures fortement organisées et anisotropes [Bourrat 1996]. Le précurseur PAN donnera les fibres à haute résistance (fig. I.6). Sur la figure I.7 sont représentées les structures de fibres ex-PAN et ex-brai mésophasique.



fibre ex-PAN haute résistance [Guigon et al 1984]



différentes textures de fibres ex-brai mésophasique [Zimmer et al 1986]



fibre ex-brai mésophasique [Bourrat et al 1990]

Fig. I.7: textures et structures de fibres de carbone ex-PAN et ex-brai mésophasique

Obtenir une fibre à très haut module (proche de celui du graphite) tout en conservant une résistance très élevée n'est possible que si sa structure hautement organisée est exempte de défaut. Les whiskers (monocristaux de graphite) en sont un exemple, mais leur taille est extrêmement réduite.

En résumé, le tableau I.3 donne les propriétés mécaniques de quelques fibres commerciales [O'Neil 1979, Hughes 1986].

Précurseur	Fabricant	Nom commercial de la fibre	Module en traction (GPa)	Résistance en traction (GPa)
Rayonne	AMOCO	Thornel T50	379	2,41
Rayonne	HITCO	HMG-50	345	2,07
Rayonne	CARBORUNDUM	GSCy-2-5	28	0,97
PAN	AMOCO	Thornel T300	231	3,10
PAN	AMOCO	Thornel T400	238	4,5
PAN	Toray Industries	Torayca T300	230	3,53
PAN	Toray Industries	Torayca M50	490	2,45
PAN	Toray Industries	Torayca T1000	290	<b>7,1</b>
Brai	AMOCO	Thornel P100	700	2,25
Brai	AMOCO	Thornel P555	380	1,9
Brai	Kureha	KCF100	38	0,90
Brai	Kashima Oil	HM80	<b>785</b>	3,24

Tableau I.3 : caractéristiques mécaniques de quelques fibres de carbone

Généralement ce sont les fibres ex-PAN ou ex-brai qui sont employées dans la fabrication des freins C/C.

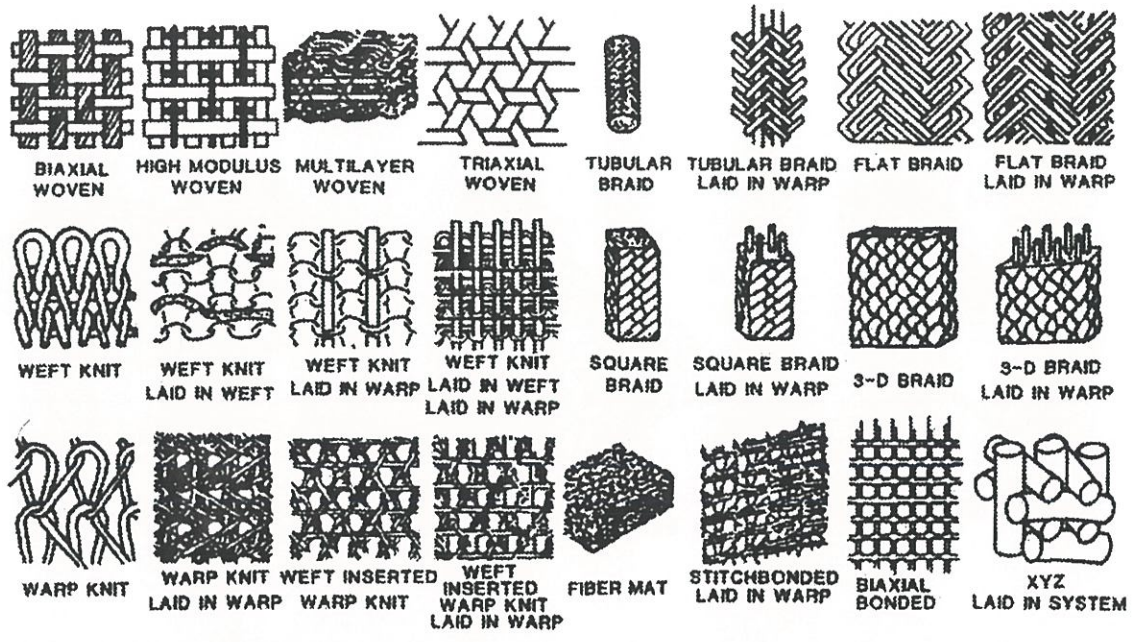
### 2.6.2. Les renforts fibreux

Dans un composite, ce sont les fibres qui, principalement, supportent les efforts auxquels le matériau est soumis. Généralement, elles ne sont donc pas disposées au hasard et la complexité de leur agencement dépend de l'usage de la pièce finale et de ses sollicitations (mécaniques ou thermiques). Selon le nombre de directions de sollicitation on aura des composites 1D, 2D, 3D ou nD (multi-directionnel). Les fibres peuvent être tissées, empilées par strates ou aiguilletées. Quelques renforts fibreux sont illustrés figure I.8 [Ko 1989]. Il existe également des composites à fibres courtes. Celles-ci sont alors empilées de manière plus ou moins aléatoire.

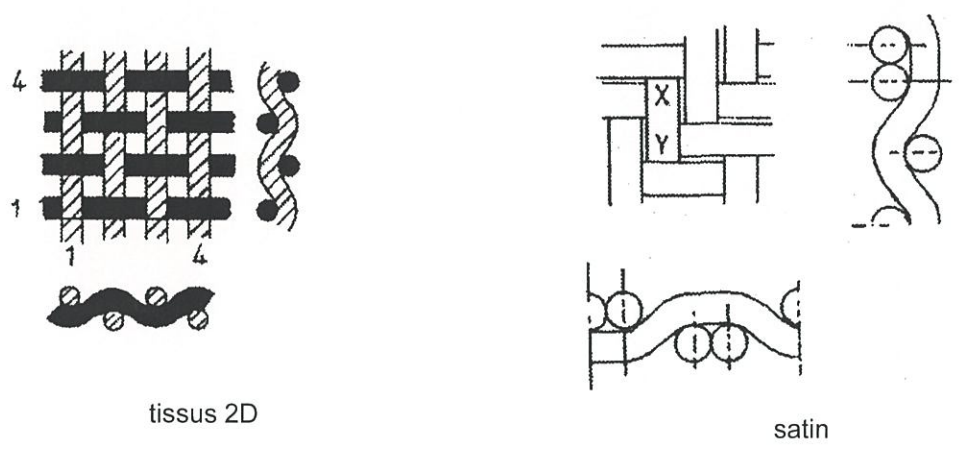
La figure I.9 représente les 3 types de renforts fibreux couramment impliqués dans la réalisation des freins C/C [Awasthi et al 1988].

### 2.6.3. Les matrices de carbone

La densification des renforts fibreux consiste à recouvrir in situ les fibres d'une couche de carbone plus ou moins épaisse selon la porosité apparente finale qui est visée. Les procédés utilisés sont basés sur les 3 principes suivants :



géométries structurales des tissus biaxiaux



tissu 2D

satin

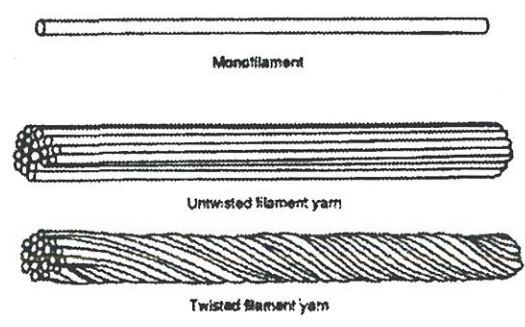
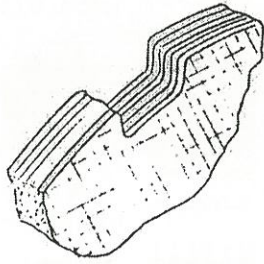
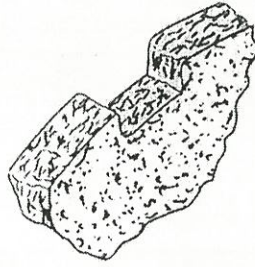


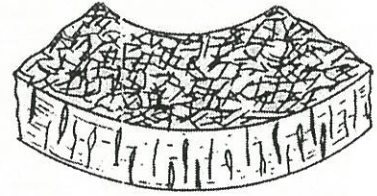
Fig. 1.8: architectures de renforts fibreux [Ko 1989]



carbon cloth laminate



chopped fibre  
semi-random orientation



laminated mat

Fig. 1.9: renforts fibreux utilisés dans la fabrication des freins C/C [Awasthi et al 1988]

- l'**imprégnation** du renfort fibreux par un précurseur carboné liquide (brais ou résines) suivie d'une carbonisation (procédé PIP pour polymer impregnation and pyrolysis). Plusieurs cycles imprégnation/carbonisation sont nécessaires pour atteindre une porosité acceptable en raison de la perte de matière qui a lieu à chaque carbonisation du précurseur. Certains brais notamment les brais mésophasiques conduisent à des carbones turbostratiques mieux organisés que ceux obtenus à partir des résines (résines furaniques, phénoliques, époxydes **[Bidauld 1974]**). Ils sont susceptibles d'être graphitisables.
- L'infiltration (ou dépôt) chimique en phase vapeur (**CVI/CVD**) est réalisée dans un réacteur, elle consiste à craquer un hydrocarbure gazeux au voisinage d'un substrat poreux de sorte que le carbone s'y dépose. Ce craquage du gaz est obtenu sous l'effet de températures modérées ( $T > 900^{\circ}\text{C}$ ). De nombreux procédés utilisent ce principe, ils seront décrits plus en détails ci-après dans la mesure où tous les matériaux de cette étude ont été fabriqués par cette méthode.
- la **caléfaction** repose sur le même principe que la CVI/CVD sauf que le substrat poreux est directement plongé dans un hydrocarbure liquide (le cyclohexane par exemple). Le substrat conducteur est alors chauffé par l'intermédiaire de courants de Foucault qui provoquent le craquage de l'hydrocarbure à sa surface. Ce procédé n'est encore utilisé qu'expérimentalement **[Narcy et al 1995]**.

Dans la pratique, suivant le constructeur, les matrices des freins C/C sont réalisées par l'une (PIP) ou l'autre (CVI/CVD) des deux premières méthodes ou bien encore par les deux (matrice hybride) **[Awasthi et al 1988]**.

A première vue, le choix de la CVI peut sembler surprenant, étant données les lenteurs auxquelles s'effectuent les dépôts (typiquement plusieurs centaines d'heures). Mais ce procédé a l'extrême avantage de pouvoir être appliqué à un grand nombre de préformes qui peuvent ainsi être traitées simultanément. La souplesse de mise en œuvre compense la relative lenteur. En outre, certains constructeurs l'ont choisi pour des raisons de reproductibilité et de qualité de matériaux supérieures à celles obtenues par imprégnation de résines organiques. Pour ces mêmes raisons, c'est ce procédé qui a été utilisé dans le cadre de cette étude, une attention particulière y est donc portée dans ce qui suit.

#### Les procédés CVD/CVI :

A l'heure actuelle, seule l'I-CVI (CVI isotherme, isobare) est employée industriellement. Comme son nom l'indique, c'est un procédé isotherme-isobare, le renfort fibreux est balayé par le flux gazeux réactif sous pression réduite constante et son chauffage est assuré indirectement par une source extérieure (réacteur à parois chaudes - fig. I.10). Plusieurs étapes interviennent dans le mécanisme de dépôt (fig. I.11) **[Naslain et al 1986]** :

- 1) Les espèces gazeuses sources diffusent à travers une couche limite dont l'épaisseur dépend des conditions CVD.

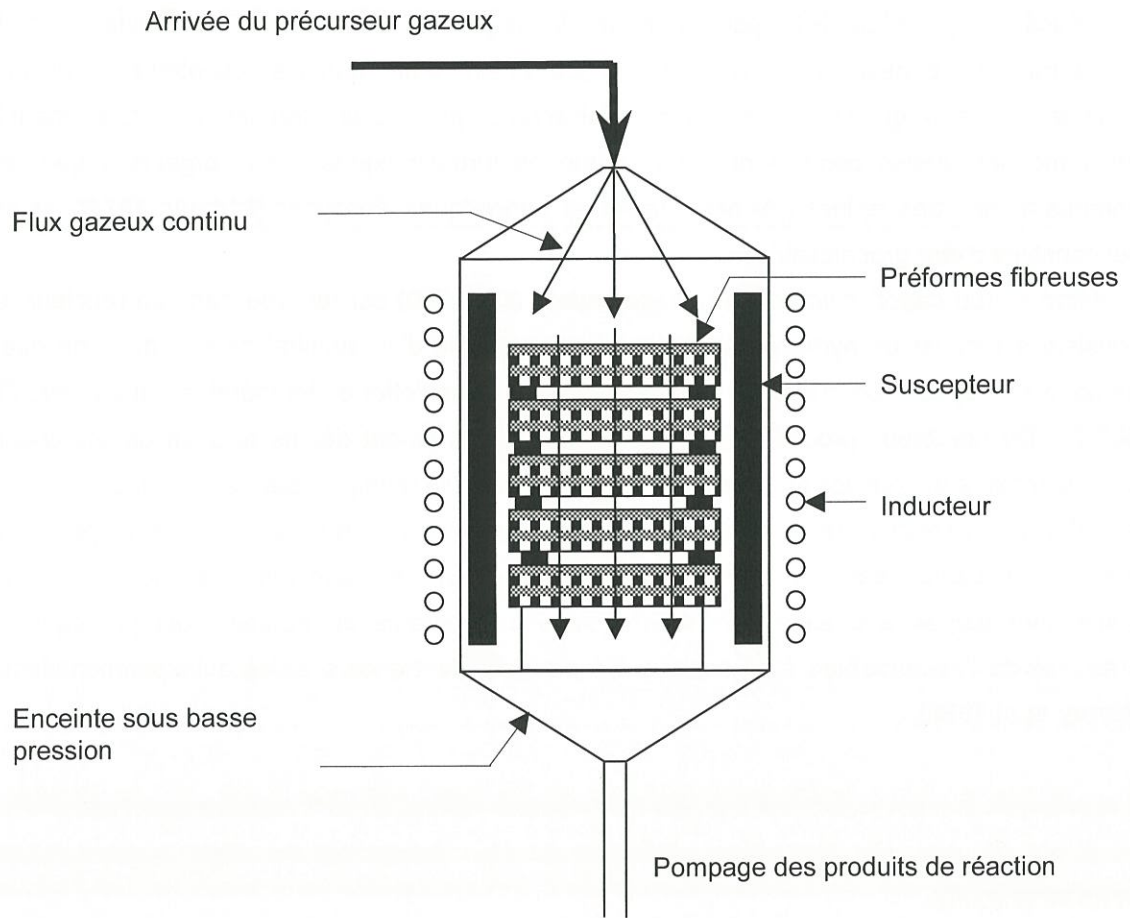


Fig. I.10: réacteur I-CVI à parois chaudes

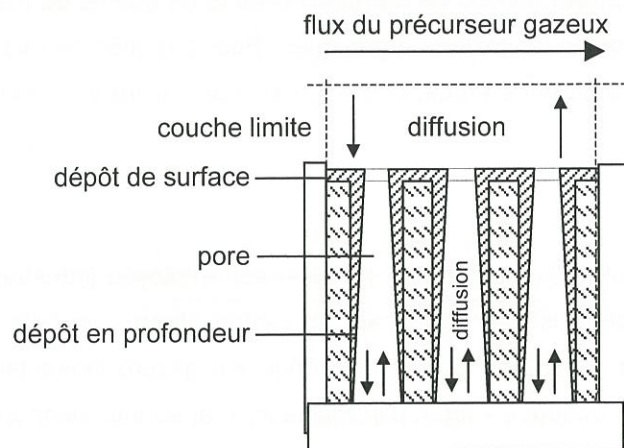


Fig. I.11: infiltration des porosités [Naslain et al 1986]

- 2) Puis elles doivent diffuser dans la porosité pour pouvoir atteindre toutes les surfaces internes des pores.
- 3) Les espèces gazeuses sources réagissent entre elles au contact de la surface chaude, provoquant le dépôt du carbone et la formation de nouvelles espèces gazeuses, dites espèces produites.
- 4) Ces nouvelles espèces doivent alors sortir des pores
- 5) Puis diffuser au travers de la couche limite.

En CVD, l'absence de porosité supprime les étapes 2 et 4. Afin d'atteindre des vitesses de dépôt élevées, il faut que le régime soit réactionnel, c'est-à-dire que le mécanisme ne soit pas limité par la diffusion des espèces. Les conditions (pression, température, vitesse des gaz) sont choisies de manière à obtenir un dépôt uniforme (structure, épaisseur) sur toute la surface. En CVI, l'objectif est de densifier un matériau poreux (une préforme fibreuse par exemple), le dépôt doit donc s'effectuer de la manière la plus homogène possible à l'intérieur des pores. Là encore, il est nécessaire de se placer en régime réactionnel, toutefois il faut également que les espèces réactives puissent diffuser dans les porosités avant de réagir. Ceci n'est possible qu'à basses pression et température **[Langlais et al 1986]**. Dans ces conditions, le dépôt est très lent, et même ainsi, il y a toujours une vitesse de dépôt supérieure à l'entrée des pores, provoquant systématiquement la fermeture de la porosité avant que celle-ci ne soit complètement comblée.

Concrètement, les freins sont densifiés après 2 cycles d'infiltration de quelques centaines d'heures chacun. A la fin du premier cycle, les pièces subissent un écrouissage, opération consistant à éliminer la croûte de carbone formée en surface de manière à rouvrir la porosité bouchée **[Rérat 1996]**.

De nouvelles techniques basées sur le principe de la CVI ont été étudiées pour pallier les défauts de l'I-CVI (lenteur, gradient d'infiltration) **[Lackey 1989, Roman et al 1996]**.

Dans les procédés à gradient thermique, TG-CVI, les substrats sont directement chauffés soit par le passage d'un courant électrique, soit par induction **[Golecki et al 1995]**. La température est plus forte au cœur des préformes qu'à leur surface. Le phénomène de gradient d'infiltration est considérablement limité et même inversé puisque la réaction de dépôt, plus rapide à cœur, provoque un front de densification qui se propage de l'intérieur vers l'extérieur. Cette technique permet d'accélérer la vitesse de densification tout en éliminant le problème du gradient d'infiltration.

Les procédés à flux gazeux forcé, F-CVI, consistent à forcer le passage du gaz réactif au travers des substrats poreux. Il n'y a plus le problème de la diffusion du gaz dans la porosité, et les vitesses de densification peuvent être considérablement augmentées. Ce procédé qui ne peut être appliqué qu'à la réalisation de pièces aux géométries simples, est bien adapté à la densification des disques de frein **[Besmann et al 1989]**.



Dans la CVI pulsée en pression, P-CVI [Dupel et al 1994 a et b], le passage des gaz n'est plus effectué de manière continue comme en I-CVI. La P-CVI consiste en une succession de remplissages et d'évacuations du gaz du réacteur, s'effectuant dans une enceinte isotherme. Il y a ainsi création d'un gradient de pression entre l'extérieur et l'intérieur des préformes fibreuses qui facilite, aussi bien la diffusion du gaz réactif dans les porosités (qui se trouvent ainsi alimentées en gaz frais), que l'évacuation des produits de réaction (qui peuvent être des inhibiteurs de formation du dépôt). Cette méthode est, pour le moment, difficilement applicable en milieu industriel en raison des problèmes techniques liés à la taille importante des fours de densification.

#### Le pyrocarbone déposé par CVI :

Les procédés CVD permettent le dépôt de tous les types de carbone décrits plus haut, il suffit pour cela de trouver les conditions adéquates (précurseur, température, pression, vitesse des gaz). On ne s'intéressera ici qu'aux pyrocarbones turbostratiques qu'on trouve dans les composites C/C.

Ces carbones sont des pyrocarbones laminaires. Ils sont formés à des températures allant de 900 à 1200°C sous pression réduite de 1 à quelques kPa. Les plans de graphène issus du crackage des hydrocarbures se déposent plus ou moins parallèlement à la surface du substrat (les fibres dans le cas présent).

Il est possible de quantifier l'anisotropie du dépôt autour des fibres en observant par microscopie optique en lumière polarisée la section transversale polie d'une fibre et sa matrice [Doux 1989]. Si le dépôt est anisotrope et que l'analyseur et polariseur du microscope sont croisés (perpendiculaires) quatre extinctions se produisent, formant une croix de Malte (fig. I.12). S'il est isotrope, le dépôt apparaît sombre. En faisant tourner l'analyseur, les zones d'extinction vont se déplacer, jusqu'à n'en former que deux à 45° des précédentes. La mesure de l'angle ( $\Theta^\circ$ ), dit angle d'extinction, de l'analyseur à ce moment précis, indique l'anisotropie. A partir de ces observations, une classification a été établie [Trouvat 1996, Féron 1998] :

- $18^\circ < \Theta < 24^\circ$ , texture laminaire rugueuse, fortement anisotrope, les plans sont parallèles à la surface de la fibre.
- $12^\circ < \Theta < 18^\circ$ , texture laminaire lisse, moins anisotrope, les plans sont globalement parallèles à la surface de la fibre mais des défauts provoquent des perturbations dans l'alignement.
- $4^\circ < \Theta < 12^\circ$ , texture laminaire sombre, les couches sont encore plus perturbées.
- $0^\circ < \Theta < 4^\circ$ , texture isotrope, les plans sont distribués de manière aléatoire.

Selon leur degré d'anisotropie, les pyrocarbones ont des propriétés qui varient. Mais surtout, seule la texture laminaire rugueuse a un caractère graphitisable. Cette aptitude est recherchée dans certains freins C/C parfois traités à haute température si l'application à laquelle ils sont destinés le requiert.

## 2.7. Conclusion

Le frein a pour fonction d'arrêter un véhicule en mouvement. Il transforme l'énergie cinétique en chaleur qu'il doit échanger avec le milieu ambiant en partie ou totalité avant le prochain freinage.

Pour réaliser cela, les matériaux de friction doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- Bonne conductivité thermique
- Chaleur spécifique élevée
- Bonne résistance aux chocs thermiques
- Faible usure
- Stabilité du coefficient de frottement à température élevée.

Dans le cadre des économies d'énergie qui préoccupent la plupart des compagnies de transport aérien, le gain de poids des avions est un élément qui indiscutablement joue en faveur des C/C bien plus légers que l'acier (masse volumique de 1,8 au lieu de 7,8 g.cm<sup>-3</sup>). Cela est également vrai pour certains véhicules terrestres (trains à grande vitesse, par exemple).

En outre, les C/C ont une chaleur spécifique 2,5 fois plus élevée que celle des aciers et une résistance égale à deux fois celle des aciers à haute température. Grâce à une conductivité thermique élevée et une dilatation très faible, ils supportent mieux les chocs thermiques que les aciers. Avec l'augmentation de la température causée par une sollicitation importante des freins, l'efficacité des freins aciers diminue, alors qu'elle augmente pour les C/C. Dans certains cas extrêmes, il arrive que le coefficient de frottement des freins aciers devienne presque nul (fading), alors qu'un composite C/C peut supporter une température de 2000°C sans voir ses propriétés chuter. Enfin, les C/C ont une longévité fortement accrue (5,5 fois supérieure à celle de freins en fonte sur les voitures de course) **[Rérat 1996]**.

Toutes ces raisons font le succès des freins C/C dans les systèmes de freinage exigeants. S'ils n'équipent pas les voitures particulières, c'est bien sûr en raison de leur prix encore élevé mais aussi du fait de particularités du carbone qui rendent son usage délicat en conduite normale.

## 3. Propriétés tribologiques des C/C

### 3.1. Introduction

L'OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development) définit la tribologie comme *la science et la technique qui permet le mouvement relatif entre des surfaces qui interagissent* **[OECD 1969]**. Elle intervient dans quasiment tous les domaines de la vie courante. Physico-chimie, science des matériaux et des surfaces, mécanique sont des disciplines couramment mises à contribution pour expliquer les phénomènes tribologiques, ce qui explique les difficultés à prédire ou même comprendre le comportement en friction des matériaux.

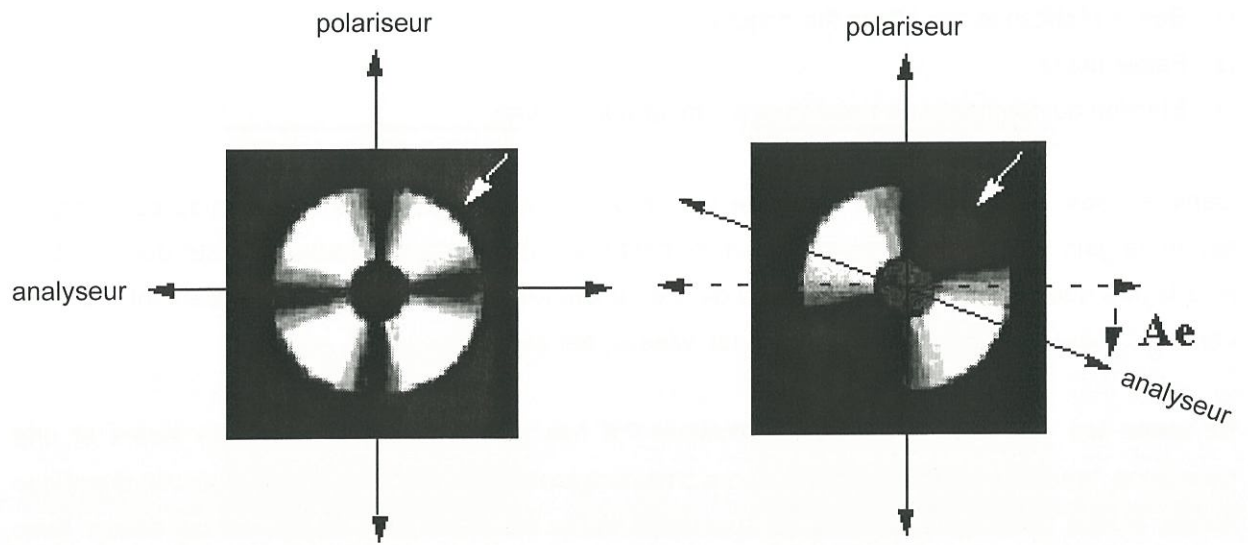


Fig. I.12: mesure de l'angle d'extinction de pyrocarbones laminaires par microscopie optique en lumière polarisée [Trouvat 1996]

La tribologie des C/C n'est pas en reste en ce qui concerne ces difficultés. Le carbone selon sa structure (graphite, vitreux...), son environnement et la manière dont il est sollicité (pression, vitesse de glissement, température) peut aussi bien être utilisé comme lubrifiant que comme abrasif. Le problème se complique encore avec les matériaux hétérogènes que sont les composites C/C, dont les constituants (fibres et matrice), aux propriétés distinctes, agissent différemment.

Le comportement tribologique des C/C fait largement appel au frottement sec, dont quelques notions sont rappelées ci-après. En outre la friction des C/C est rarement abordée dans la littérature autrement que de façon empirique. En revanche, le frottement du graphite, qui présente de nombreuses similitudes avec celui des C/C, a largement été décrit, un paragraphe y sera donc consacré.

### 3.2. Eléments de frottement sec

Le frottement sec fait intervenir deux corps solides en contact. Il s'oppose en cela au frottement fluide que nous n'aborderons pas, où l'un des deux corps est un fluide.

#### 3.2.1. Force de frottement

La force de frottement,  $F_t$ , est *la force résistante tangentielle à l'interface entre deux corps en déplacements relatifs [ASTM 1990]*.

Le coefficient de frottement,  $\mu$ , est défini par la loi empirique suivante :

$$F_t = \mu \cdot F_n$$

où  $F_n$  est la force normale appliquée qui maintient les deux solides en contact, et  $F_t$  la force tangentielle de frottement qui s'oppose au déplacement.

En 1785, Coulomb introduisit les termes  $\mu_s$  et  $\mu_d$  qui font la distinction entre coefficients de frottement statique et dynamique. Notons que  $\mu_s$  est généralement supérieur à  $\mu_d$ .

$\mu$  est simplement un facteur de proportionnalité entre deux forces, normale et tangentielle, il peut être calculé à tout instant mais  $\mu$  n'est pas une constante pour un couple de matériaux donné, il peut varier en fonction des conditions de frottement.

#### Les composantes du frottement :

Il n'existe pas de loi universelle qui tienne compte des particularités de chaque matériau. Plusieurs travaux ont néanmoins permis la modélisation de certaines situations de frottement. Les modèles présentés ici sont couramment mentionnés dans la littérature, mais cette liste est loin d'être exhaustive.

Bowden et Tabor [Bowden et al 1950], considèrent que la force de frottement est la somme de deux forces :

$$F = F_r + F_i$$

$F_r$  est la force pour rompre les adhérences

$F_l$  est la force de déformation nécessaire pour « labourer » les aspérités

$$F = A_r \cdot \tau + A_H \cdot P_0$$

$\tau$  est la contrainte de cisaillement

$P_0$  est la pression de transition plastique du matériau

$A_H$  est l'aire projetée parallèlement au déplacement d'une aspérité

$A_r$  est l'aire réelle de contact projetée parallèlement à la charge, petite devant l'aire apparente et liée à la charge par la relation :

$$F_n = P_0 \cdot A_r$$

En faisant l'hypothèse, pour les métaux, que la force  $F_l$  est négligeable, Bowden et Tabor aboutirent à un coefficient de frottement d'adhésion :

$$\mu_{ad} = \frac{\tau_{max}}{P_0}$$

où  $\tau_{max}$  est la contrainte de cisaillement du plus tendre des métaux en contact.

Dans la cas du frottement de matériaux de duretés très différentes, c'est le terme de « labourage » qui prend le dessus.

Le frottement adhésif peut également être abordé du point de vue thermodynamique [Rabinowicz 1965]. Le travail à fournir pour séparer deux surfaces a et b, d'aires unité, est lié aux énergies de surface par la relation suivante :

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

$\gamma_a$ ,  $\gamma_b$  et  $\gamma_{ab}$  étant respectivement les énergies de surface des corps a et b, et l'énergie d'interface de l'interface ab.

Le frottement saccadé, ou **stick-slip**, apparaît dans certaines situations quand le système mécanique n'est pas assez rigide. Il se manifeste par une alternance entre frottements statique et dynamique, résultant de la succession de phases d'adhérence (stick) et de glissement (slip). Gao a modélisé ce phénomène [Gao 1995], grâce au montage schématisé figure I.13. Il a abouti au graphique de la figure I.14, à partir duquel on peut déterminer l'amplitude du stick-slip (déplacement du pion pendant l'adhérence) en fonction de la vitesse de glissement (fig. I.15). L'intersection de la droite K.V.t, qui représente la force de rappel que subit le pion (K constante dépendant de la charge et de la raideur, V vitesse de glissement, t durée du stick) avec la courbe  $F_s(t) - F_d$  ( $F_s(t)$  force de frottement statique et  $F_d$  force de frottement dynamique) permet d'établir la durée du stick (fig. I.14) puis de calculer l'amplitude du stick-slip à l'aide de la relation Amplitude = V.t<sub>s</sub>. Il montre ainsi qu'il existe une vitesse critique ( $V_c$ ) au delà de laquelle le stick-slip ne se produit plus et une vitesse  $V_{ss}$  sous laquelle l'amplitude reste constante (fig. I.15).

Baumberger a pu établir expérimentalement les régimes d'existence du stick-slip [Baumberger 1996]. Pour des grandes valeurs de raideur K et/ou de vitesse, le régime de frottement est stable, dans le cas contraire il est saccadé.

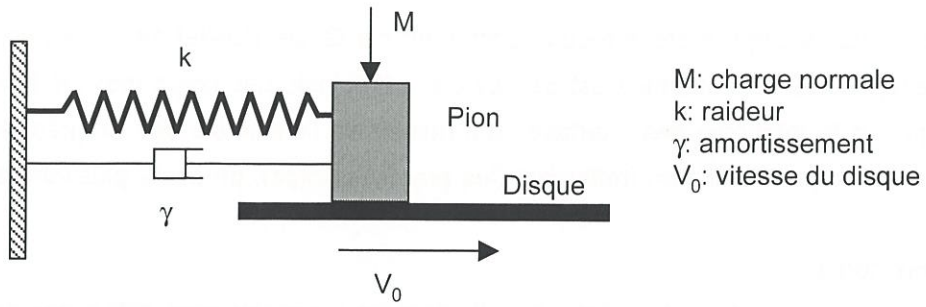


Fig. I.13: schéma d'un tribomètre

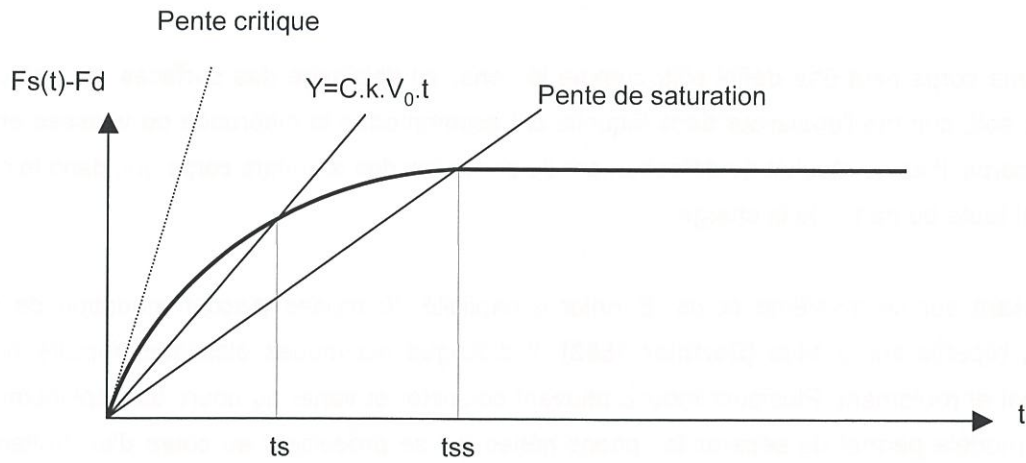


Fig. I.14: détermination graphique de la durée de stick [Gao 1995]

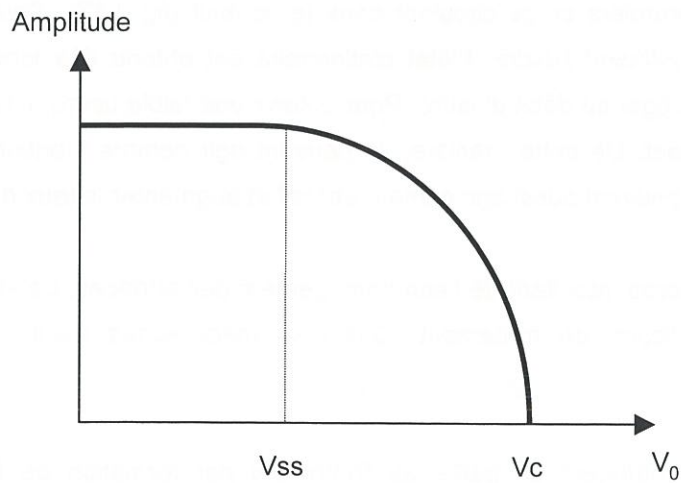


Fig. I.15: variation de l'amplitude du stick-slip avec la vitesse [Gao 1995]

### 3.2.2. Le troisième corps

Le concept de troisième corps a été introduit notamment par Godet [Godet 1984]. Au cours des 30 dernières années, l'étude du frottement est passée de la tribologie des corps massifs à la tribologie des surfaces puis à la tribologie des interfaces qui rassemble l'ensemble des progrès réalisés. Un contact entre deux corps massifs en frottement (les premiers corps), présente plusieurs zones (voir fig. I.16) :

- Les premiers corps
- Les écrans, zones en surface des corps massifs dont les propriétés sont différentes de celles du volume des corps massifs
- Le troisième corps

Ce troisième corps peut être défini soit, comme la zone, au voisinage des surfaces, de composition différente, soit, comme l'épaisseur dans laquelle est accommodée la différence de vitesses entre les premiers corps. Il est le résultat du détachement de particules des premiers corps qui, dans le contact, supportent toute ou partie de la charge.

En se basant sur ce troisième corps, Berthier a explicité 20 modes d'accommodation de vitesse possibles, répartis sur 5 sites [Berthier 1982]. Il distingue les modes élastique, rupture normale, cisaillement et roulement. Plusieurs modes peuvent coexister et varier au cours du déplacement (fig. I.16). Ce modèle permet de séparer les phénomènes qui se produisent au cours d'un frottement et éventuellement de déterminer quels paramètres il faut modifier pour obtenir de meilleures performances.

### 3.2.3. Usure et endommagement de surface

La notion de troisième corps conduit à celle de *circuit tribologique* [Berthier 1982], dans lequel les particules détachées des premiers corps circulent dans le contact (fig. I.17). *Seules les particules perdues par le contact constituent l'usure*. L'état stationnaire est obtenu dès lors que le débit de formation des particules est égal au débit d'usure. Pour obtenir une faible usure, il faut que les débris soient piégés dans le contact. De cette manière, ils peuvent agir comme lubrifiant et protéger les premiers corps. Toutefois ils peuvent aussi agir comme abrasif et augmenter le taux d'usure.

La formation du troisième corps, résultant de l'endommagement des surfaces, dépend des matériaux en présence et des conditions de frottement. Quelques mécanismes d'endommagement sont présentés ci-après.

**Les forces d'adhésion** contribuent en partie au frottement par formation de liaisons entre les aspérités des zones interfaciales. Selon la force de la liaison, la continuité du déplacement entraînera la rupture soit au niveau du contact entre les aspérités en présence, soit au niveau d'un premier corps ou des deux, provoquant le détachement d'une particule qui alimente alors le troisième corps (cette particule peut encore adhérer à un des premiers corps ou bien circuler dans le lit de débris). La force

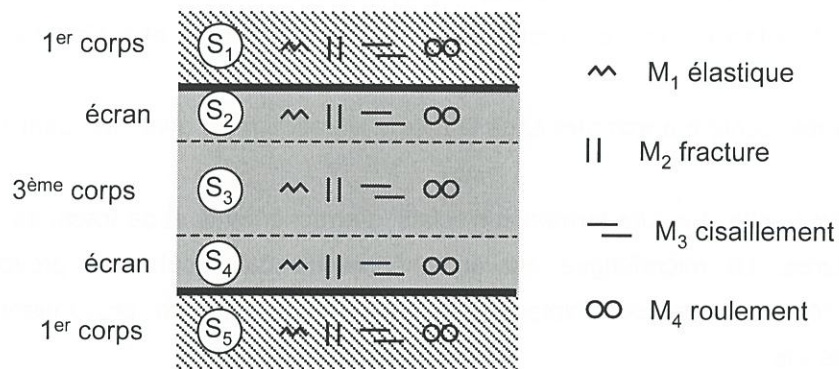


Fig. I.16 : 3<sup>ème</sup> corps et mécanismes d'acomodation de vitesse [Berthier 1982]

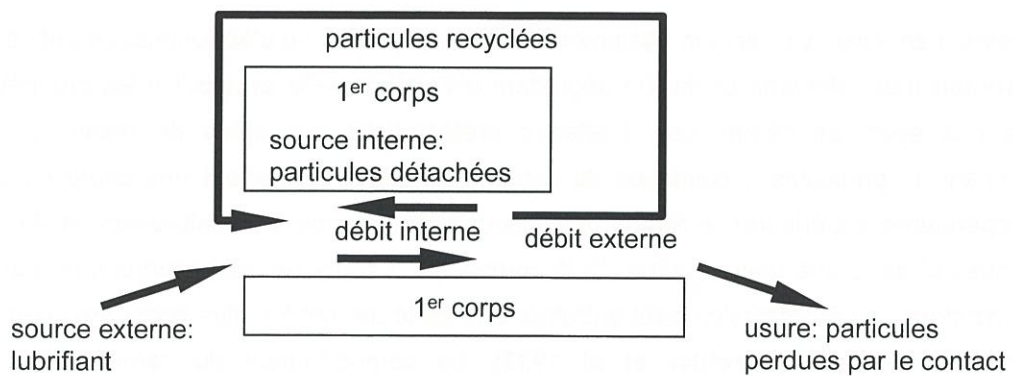


Fig. I.17 : circuit tribologique [Berthier 1982]



de cette liaison est fonction de plusieurs paramètres comme la durée pendant laquelle elle s'établit (stick-slip) ou encore la nature de la liaison (Van der Waals, covalente ...) [Sikorski 1963].

**L'abrasion** est provoquée par des aspérités dures qui endommagent de diverses manières les surfaces en contact [Zambelli et al 1998]. Ces aspérités peuvent être solidaires d'une des surfaces (ou des deux) ou circuler dans le lit de particules. Il y a plusieurs modes d'endommagement :

- Le microsillon de « labourage » est provoqué par une particule dure et arrondie sur une surface ductile.
- Une rayure de microcoupe apparaîtra dans la même situation mais avec une particule aux angles vifs.
- Si la surface est fragile, il y aura formation d'éclats, d'arrachements et de fractures, on parle alors de microfractures. La microfatigue est un phénomène de décohésion provoqué par des déformations répétées (fatigue). Notons que ces phénomènes ne provoquent pas tous la formation de débris.

**La fissuration** se manifeste à la suite de déformations cycliques d'origine thermique et/ou mécanique. Ces fissures peuvent apparaître sur ou sous la surface selon que la force qui les initie est plutôt tangentielle (fort coefficient de frottement) ou normale (faible coefficient de frottement). A terme, les fissures se propagent et entraînent le détachement de débris. Il arrive qu'un réseau de fissures superficielles empêche l'usure en permettant l'accommodation de la différence des vitesses par ouverture et fermeture des fissures [Zambelli et al 1998].

Le frottement en milieu corrosif est également une cause d'usure ou d'endommagement des surfaces. **La corrosion** peut intervenir seule. En dégradant les surfaces elle en modifie les propriétés comme c'est le cas avec les céramiques. L'attaque préférentielle aux joints de grains va faciliter le détachement de particules. L'oxydation du carbone provoque également une usure oxydative pour des températures supérieures à 500°C, avec pour conséquence un affaiblissement des propriétés mécaniques et donc une usure accrue. Si la corrosion est associée au frottement, on parle alors de **tribocorrosion**. La tribocorrosion peut entraîner une perte de matière plus importante que ne le ferait une corrosion statique [Mischler et al 1993]. Le comportement du carbone en friction est particulièrement sensible à ce phénomène comme on le verra par la suite.

#### 3.2.4. Les films de transfert

Sous l'action de divers paramètres tels la pression, l'environnement, la vitesse ou la température, les débris circulant dans le contact peuvent être broyés et s'agglomérer sur un des premiers corps (ou les deux) et former un film dont le rôle dans le frottement en termes d'usure et de force de frottement est souvent déterminant. On distingue deux types de films :

- Les films continus
- Les films discontinus.

Les films continus sont formés quand une quantité importante de débris est piégée dans le contact. Ils assurent la portance des premiers corps. Dans cette situation l'écoulement des particules s'assimile à une lubrification hydrodynamique [Heshmat et al 1989 1991 1994 et 1995]. L'usure et la force de frottement dépendent de la taille des débris, de leur orientation s'ils sont anisotropes, de la cohésion des films et de leur adhésion avec les premiers corps. D'une manière générale les films stables réduisent l'usure en protégeant les premiers corps.

Dans le cas des films discontinus, les débris forment des agglomérats discrets sur les surfaces des premiers corps. Ces particules de transfert contribuent à la portance et modifient la force de frottement par le biais d'interactions adhésives et de « labourage », comme cela a été montré par Brendlé et al dans le cas du frottement du graphite sur l'acier [Brendlé et al 1990, 1992, 1993, 1996]. La formation de ces particules, leur distribution et leur taille dépendent de nombreux paramètres tels que, la nature des matériaux considérés, l'état de surface initial, la pression, la vitesse, la température et l'atmosphère. La stabilité des agglomérats implique l'existence d'un équilibre entre la force d'adhésion à la base, le cisaillement qui s'exerce à leur sommet et leur cohésion (fig. I.18).

### 3.3. Propriétés tribologiques des carbones graphitiques

Le frottement du graphite a beaucoup été étudié en configuration graphite sur métal ou graphite sur graphite en raison notamment de sa fonction de conducteur dans les moteurs électriques (balais). Beaucoup des phénomènes qui ont été observés et/ou expliqués au cours de la friction du graphite se produisent également pendant le frottement des C/C [Gilmore 1994].

Les propriétés tribologiques du graphite sont étroitement liées à sa chimie superficielle.

#### 3.3.1. Chimie superficielle du graphite

Le graphite, en raison de sa structure lamellaire, présente deux types de surface, les plans de base et les surfaces prismatiques (fig. I.2). Les énergies de surface, selon la direction considérée, sont très différentes. La valeur calculée de l'énergie de surface des plans de base est de  $1250 \text{ mJ.m}^{-2}$  [Brennan 1948]. Celle des surfaces prismatiques atteint  $5000 \text{ mJ.m}^{-2}$  [Bowden et al 1950]. Cette seconde valeur est tellement élevée que les surfaces prismatiques ne peuvent exister que sous vide parfait. En pratique, elle sont donc stabilisées par chimisorption et présentent généralement des énergies de surface faibles. Les éléments qui peuvent jouer ce rôle proviennent du précurseur organique du graphite, le soufre, l'azote, le fluor, le chlore, le brome, l'iode, ou comme c'est plus souvent le cas, de la dissociation de l'eau et de l'oxygène [Boehm 1984].

Sur la figure I.19, quelques fonctions oxygénées sont représentées. Cette chimisorption a également lieu au niveau des défauts des plans de base [Yarg et al 1981].

Ces fonctions de surface permettent alors l'adsorption par liaisons hydrogènes d'autres molécules d'eau, formant ainsi des réseaux ou réservoirs [Lancaster et al 1981].

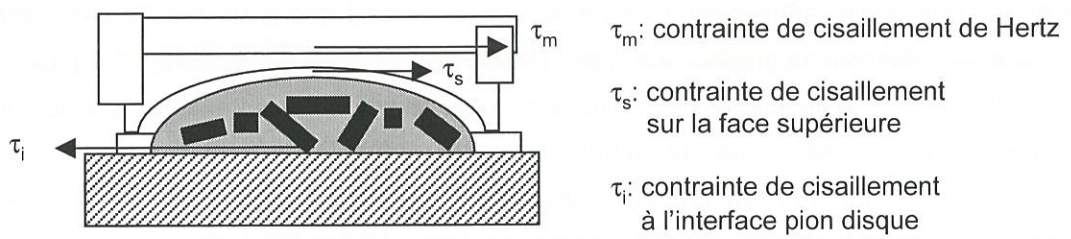


Fig. I. 18: contraintes appliquées à une particule de transfert [Brendlé et al 1996]

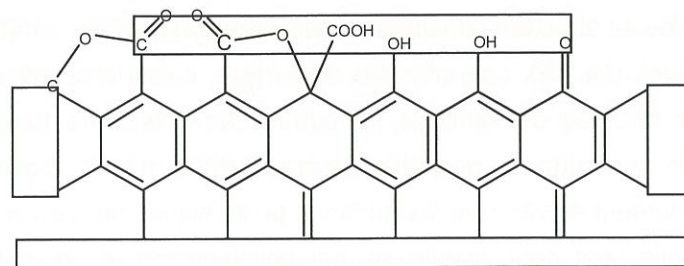


Fig. I.19: fonctions oxygénées sur les surfaces prismatiques [Boehm 1984]

Oxydation du graphite :

Le graphite commence à se gazéifier par oxydation entre 400 et 500°C.



Le processus a lieu principalement au niveau des surfaces prismatiques par adsorption d'oxygène, réarrangement et désorption (fig. I.20) **[Ahmed et al 1987]**.

L'eau et le gaz carbonique peuvent également oxyder le carbone. Ces molécules, beaucoup moins réactives que l'oxygène, pénètrent plus en profondeur dans le matériau et développent ainsi la porosité **[Bonnetain et al 1965]**.

Plusieurs métaux et sels alcalins catalysent l'oxydation des carbones. La température initiale d'oxydation du carbone peut ainsi être abaissée de 150 à 250°C **[McKee et al 1975]**. Les catalyseurs se comportent comme des porteurs d'oxygène qui entraînent des cycles d'oxydoréduction à la surface du carbone.

En revanche, les substances à base de phosphore, de bore ou d'halogènes sont capables d'inhiber l'oxydation jusqu'à environ 1000°C **[Ehrburger et al 1986, McKee 1988]**. Les hypothèses formulées pour expliquer leur mode d'action sont le blocage des sites actifs, l'isolation de la surface par des agrégats vitreux ou la neutralisation chimique de l'activité catalytique des impuretés.

**3.3.2. Frottement du graphite**

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, les propriétés lubrifiantes du graphite ne sont pas une caractéristique intrinsèque du matériau, liée à sa structure lamellaire. C'est Savage, qui le premier en 1945, a montré que le caractère lubrifiant du graphite est lié à la présence de vapeur d'eau ou d'autres gaz **[Savage 1945]**. Quand la pression de ces gaz diminue, le coefficient de frottement et l'usure augmentent.

Savage avait remarqué que la quantité d'eau nécessaire pour lubrifier le contact n'était pas suffisante pour recouvrir toutes les surfaces du graphite et donc qu'il suffisait d'une adsorption sur les surfaces prismatiques **[Savage 1951, Roselman et al 1976]**.

Désormais, il est admis que le coefficient de frottement élevé du graphite est la conséquence de la formation de liaisons fortes au niveau du contact. Ces liaisons sont formées à la suite de la rupture de « cristallites », créant ainsi de nouvelles surfaces prismatiques ou des liaisons pendantes **[Skinner et al 1971]**.

Le graphite présente ainsi deux régimes de frottement :

- Un régime de **frottement bas** (le graphite est lubrifiant) caractérisé par un coefficient de frottement et une usure faibles
- Un **frottement haut** où l'usure et le coefficient de frottement sont élevés.

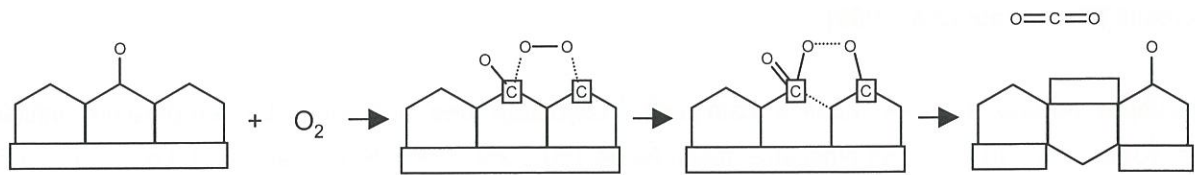


Fig. I.20: mécanisme d'oxydation du graphite [Ahmed et al 1987]

Lancaster a montré qu'il est possible de passer d'un régime à l'autre en modifiant les paramètres tels que vitesse de glissement, pression ou température [Lancaster et al 1962, 1978, 1980, 1981]. Lors du passage du frottement bas au frottement haut, le système traverse une période pendant laquelle l'usure est particulièrement élevée, ce phénomène est appelé *dusting*. Pour Lancaster, c'est la température qui est le facteur principal contrôlant la transition. Il définit la *température critique interfaciale* pour laquelle toute l'eau physisorbée est désorbée [Lancaster 1975]. Cette température ne doit pas être confondue avec la température de masse qui peut être beaucoup plus faible. Pour déterminer cette température interfaciale, on ajoute à la température de masse une température flash, calculée à partir des conditions de frottement et des propriétés thermiques du carbone. Quand l'humidité de l'air lubrifie le système, la température critique interfaciale est estimée par Lancaster à 185°C. Cette température varie en fonction des molécules adsorbées. Toutes les molécules qui peuvent saturer les sites actifs formés au cours du frottement sont d'éventuels lubrifiants du graphite. L'eau, l'oxygène et l'hydrogène en font partie.

Pour expliquer la transition, Lancaster a développé un modèle basé sur la présence de **réservoirs**. Au cours du frottement, les liaisons pendantes constamment formées sont saturées par les molécules d'eau physisorbées qui migrent vers les sites actifs pour s'y chimisorber. Quand la température atteint sa valeur critique, les molécules d'eau se désorbent, et les surfaces prismatiques nouvellement formées ne sont plus saturées provoquant alors une sorte de réaction en chaîne ; augmentation de la force de frottement, augmentation de l'endommagement, température plus élevée [Lancaster 1974].

D'autres auteurs pensent que la régulation du frottement tient plus à la vitesse de dissociation de l'eau en radicaux H et OH qui forment avec les atomes de carbone de la surface, de l'hydrogènes et des complexes hydroxydes auxquels viennent s'attacher d'autres molécules d'eau physisorbées mobiles [Zaïdi et al 1987, 1989, Lepage et al 1990, 1991].

Ces réserves expliquent l'hystérésis qui existe entre le passage du frottement bas au frottement haut et le passage inverse. Elles expliquent également le retard du passage en frottement haut, alors que les conditions d'obtention de ce régime de frottement élevé sont dépassées [Lancaster 1974].

En régime de frottement bas, la friction du graphite est contrôlée par les films de transfert discontinus [Brendlé et al 1990, 1992, 1993, 1996]. Diss et Brendlé ont montré que la force de frottement résultant du glissement du graphite sur l'acier est le résultat de deux types de stick-slip, le macrostick-slip déjà décrit (cf. 3.2.4), et le microstick-slip qui intervient directement au niveau des points de contact agglomérat/graphite [Diss 1997]. Alors que le macrostick-slip dépend de la rigidité du tribomètre, le microstick-slip dépend de celle des agglomérats et du graphite. Ce microstick-slip constitue également une des premières causes de l'usure du graphite, par rupture cohésive après un « stick » élémentaire au niveau d'un agglomérat [Brendlé et al 1998].

### 3.4. Frottement des C/C

En freinage aéronautique, on distingue le taxiage, le freinage d'atterrissage, et le RTO (Rejected Take-off). Le taxiage a lieu lors des manœuvres au sol de l'avion, il est caractérisé par des coups de freins brefs mais répétés et des faibles vitesses de glissement. La température du frein dans ces conditions s'élève à 100 ou 200°C. Le freinage d'atterrissage dure à peu près 20s, la vitesse de rotation est élevée et la température atteint environ 900°C. Le freinage de détresse (RTO), utilisé pour freiner un avion à la vitesse de décollage en pleine charge, est extrêmement violent pour les matériaux, la température peut atteindre 2000°C. L'usure, la valeur et la stabilité de la force de frottement des matériaux varient énormément d'un type de freinage à l'autre.

Pour le moment, les C/C sont essentiellement utilisés en aéronautique, aussi la plupart des études publiées sur la friction de ces matériaux ont pour objectifs, l'observation du comportement des composites C/C et la compréhension des phénomènes tribologiques dans des conditions plus ou moins proche des diverses situations de freinage d'avions. Cela implique une géométrie d'essais disque sur disque et des paramètres, pression, vitesse et température souvent couplés qui rendent difficile la mise en évidence de l'influence de chaque paramètre et l'interprétation des comportements.

En revanche des études réalisées dans des conditions moins extrêmes (géométrie pion sur disque, faible énergie) permettent une approche plus fine du comportement des composites C/C. On s'intéressera d'abord à celles-ci avant d'aborder les études réalisées en géométrie disque/disque.

#### 3.4.1. Géométrie pion/disque

Cette synthèse sommaire est réalisée à partir des travaux de Gilmore [Gilmore 1994] dont l'étude visait à décrire et comprendre le frottement des C/C.

Comme pour le graphite, les C/C présentent plusieurs régimes de frottement :

- Frottement bas –  $\mu$  est voisin de 0,1 - le frottement est bas car les sites actifs sont désactivés par chimisorption de molécules environnantes.
- Frottement haut –  $\mu$  est voisin de 0,3 - le frottement est haut car les conditions de frottement ne permettent plus la désactivation de tous les sites actifs.
- Régime intermédiaire –  $\mu$  est instable.

La transition entre les régimes bas et haut peut être provoquée en modifiant les paramètres vitesse, pression, température et atmosphère. Lancaster estimait que la température est le facteur significatif initiant la transition. Gilmore a préféré définir une **vitesse critique** pour chaque série de conditions (pression, température, atmosphère). La température provoque la désorption des molécules d'eau physisorbées, mais la vitesse a un rôle tout aussi significatif dans la mesure où elle influence directement le taux de liaison pendantes des surfaces prismatiques du carbone.

*Note : on continuera à parler de surfaces prismatiques bien que ce terme puisse sembler abusif dans le cas de carbones turbostratiques. Toutefois ces carbones étant constitués de feuillets de graphite plus ou moins bien organisés, ils présentent, eux aussi, des atomes en bouts de plans et des sortes de plans de base.*

La mesure de la vitesse critique permet d'établir les courbes de transition (vitesse critique en fonction de la température) qui sont une représentation très précise du comportement des matériaux en fonction des conditions d'essai (fig. I.21). Ces courbes présentent un minimum aux alentours de 200°C car il existe une deuxième transition à plus haute température qui n'avait pas été observée dans le cas des graphites (fig. I.21).

La désorption des molécules d'eau physisorbées jusqu'à 200°C explique bien pourquoi il y a une diminution de la sévérité des conditions de frottement nécessaires pour atteindre le frottement haut. Chaque régime de frottement est la conséquence d'un équilibre entre la vitesse de formation des sites actifs et celle de la désactivation par chimisorption de molécules. En frottement bas, et pour des températures inférieures à 200°C, les molécules d'eau physisorbées sur les plans de base migrent rapidement vers les sites actifs. Plus la température augmente et moins il y a d'eau physisorbée pour permettre cette désactivation, d'où la diminution de la vitesse critique. Toutefois, ce phénomène n'explique pas pourquoi au delà de 200°C (jusqu'à 400°C) la tendance est inversée.

Pour les températures supérieures à 200°C, le mécanisme principal de désactivation change. L'hypothèse retenue pour l'instant suggère que c'est la chimisorption directe de l'eau et de l'oxygène qui permet la saturation des sites actifs. Ce mécanisme est activé par l'usure (mécanisme tribochimique) et aussi certainement par la température locale des points de contacts bien plus élevée que la température de masse **[Archard 1958]**.

L'analyse par ESCA des surfaces de frottement a permis de mettre en évidence des modifications physico-chimiques liées à la température des essais. La déconvolution du pic O<sub>1s</sub> en 3 composantes aboutit aux évolutions de fonctions oxygénées rapportées sur la figure I.22.

Composante I : groupements carbonyles C=O

Composante II : groupements C-OH et C-O-C

Composante III : groupement carboxyles COOH

Le composante I étant basique et les deux autres acides, il y a une température pour laquelle les proportions de fonctions acides et basiques sont équivalentes. A cette température, inférieure à 300°C, les interactions acido-basiques sont maximales. La mesure des surfaces actives situe à 200°C la quantité maximale spécifique de surfaces prismatiques. C'est à 200°C que les débris sont les plus petits, et donc les interactions adhésives les plus fortes **[Rigney et al 1984]**. Les deux méthodes convergent et permettent d'attribuer une nature acido-basique à l'origine des forces adhésives en frottement bas.



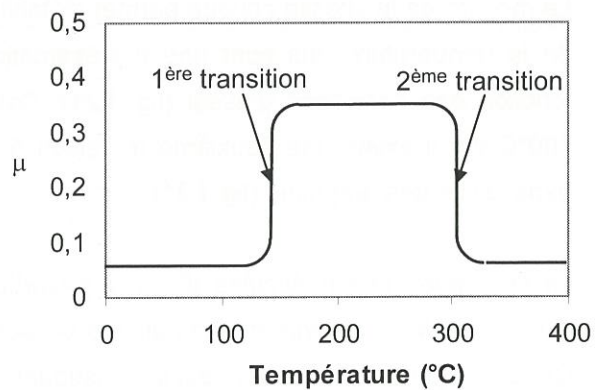
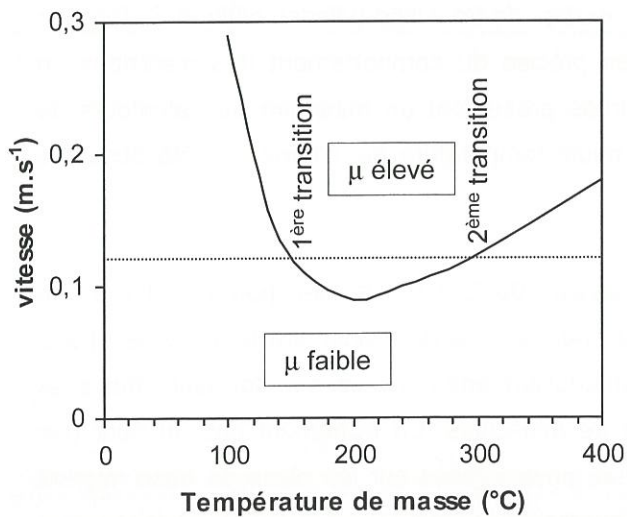
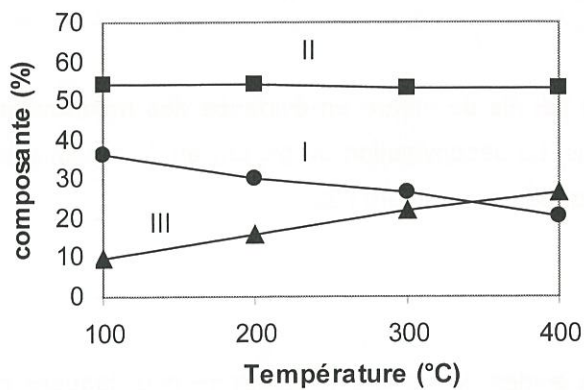


Fig. I.21: les transitions de frottement des C/C [Gilmore 1994]



Composante I : groupements carbonyles C=O  
 Composante II : groupements C-OH et C-O-C  
 Composante III : groupement carboxyles COOH

Fig. I.22: évolution des composantes I, II et III du pic O1s en fonction de la température [Gilmore 1994]

Le régime intermédiaire est caractérisé par la formation spontanée de pics transitoires de frottement (fig. I.23). La fréquence de ces pics augmente quand les conditions se rapprochent de celles de la transition. Ce phénomène peut être expliqué par une répartition inégale de charge suite à des déformations locales d'origine thermique [Burton 1980]. La transition étant proche, la moindre aggravation de la sévérité des conditions de frottements provoquée par une augmentation locale de charge, entraîne l'épuisement des réservoirs d'eau physisorbée dans la zone concernée, d'où la montée en frottement haut. L'usure plus importante de cette zone à frottement élevé entraîne le déplacement de la portance de charge vers d'autres sites non épuisés, c'est le retour en frottement bas. Gilmore a proposé un cycle pour schématiser le mécanisme (fig. I.24).

Les pics transitoires peuvent également être provoqués, en régime de frottement bas, par augmentation de la sévérité des conditions de friction, même sans être en régime intermédiaire. Une augmentation de la vitesse ou de la charge déclenche un pic transitoire, le coefficient de frottement et l'usure augmentent rapidement puis, si les conditions nécessaires au maintien du régime de frottement haut ne sont pas réunies, le frottement reprend sa valeur initiale (fig. I.25).

Pour comprendre l'origine de ces pics, il faut faire appel à la notion de **film de transfert**. En l'occurrence, en frottement bas ou intermédiaire, les films sont discontinus. La figure I.26 représente une surface typique d'un C/C après quelques mètres de glissement sous air ambiant en frottement bas. La majeure partie du carbone est polie et par endroit, la surface est recouverte d'**agglomérats** (en marron sur la photo). Par analogie avec le frottement du graphite sur acier, ces agglomérats supportent toute ou partie de la charge. Ils sont formés pour des conditions, pression, vitesse, température, et atmosphère, précises. Leur nombre, leur taille et leur cohésion dépendent de ces conditions. Toute modification d'un ou plusieurs de ces paramètres provoque la destruction totale ou partielle de la topographie du contact. Il y a création de débris, associée à une augmentation de la force de frottement et de l'usure. Les conditions n'étant pas réunies pour permettre le maintien du frottement haut, une autre topographie se met en place, adaptée au nouvel état de contraintes. Gilmore suppose, toujours en accord avec les données du frottement du graphite sur l'acier, que l'augmentation de la pression et de la vitesse provoquent, en frottement bas, un accroissement de la surface réelle de contact. La température agirait sur la stabilité des agglomérats.

### 3.4.2. Géométrie disque/disque

#### Films de transfert

Presque tous les auteurs de publications sur le frottement des C/C mentionnent les films de transfert, leur aspect, les conditions de leur formation et leur influence sur la friction des matériaux. Murdie et al en ont fait une description détaillée en fonction des conditions de frottement [Murdie et al 1991, 1998 a et b] :

- Le film type I, d'aspect sombre, est constitué de débris de plusieurs  $\mu\text{m}$ . Il est responsable de l'usure et du coefficient de frottement à basse énergie.
- Le film IIa, faiblement adhérent aux massifs, comporte des grosses particules et des plus fines (0,1-1  $\mu\text{m}$ ). Il est généré lors des taxiages. Les grosses particules provoquent une usure abrasive.

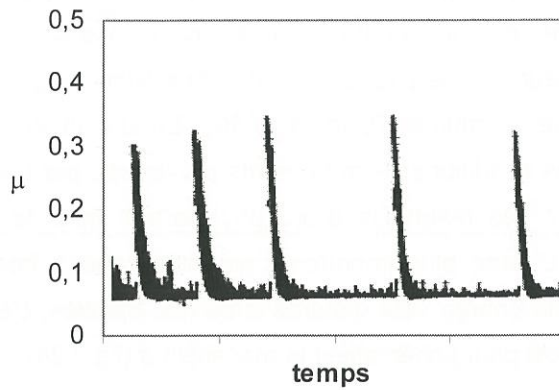


Fig. I.23: pics spontanés sans variation des conditions d'essai

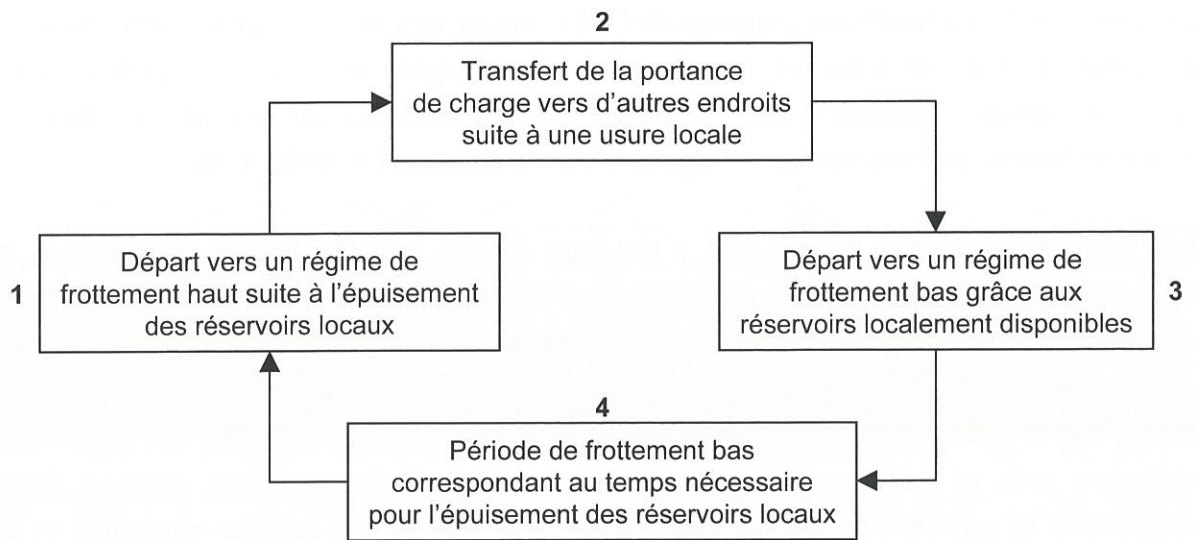


Fig. I.24: représentation schématique du cycle d'évènements à l'origine des pics spontanés [Gimore 1994]

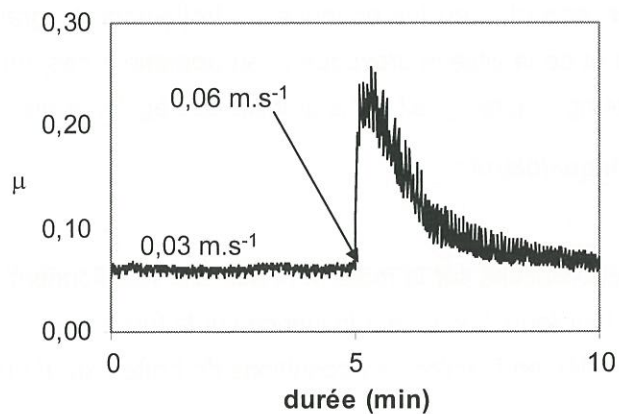


Fig. I.25: pic transitoire provoqué par une augmentation de vitesse



Fig. I.26: agglomérats en lumière polarisée

- Le film IIb, brillant et fortement adhérent aux massifs, est entièrement constitué de fins débris (0,1-1  $\mu\text{m}$ ). Généré lors des atterrissages, il limite l'usure par son action lubrifiante. Les température et pression élevées déforment plastiquement les débris. L'oxydation prend également part à sa formation.
- Les films formés lors des freinages de détresse sont constitués de bandes. Les bandes grises épaisses recouvrent entièrement les massifs (type III). Les bandes brillantes (type IV) sont fines et contiennent peu de débris. Ces deux films sont partiellement graphitisés.

Chen et al associent propriétés tribologiques des C/C et films formés [Chen et al 1995, 1996]. Le frottement débute avec la formation d'un film lisse et brillant (frottement bas) qui rapidement se transforme en film de type II, épais sombre et rugueux. Ce deuxième film apparaît au cours de la transition de frottement, il génère une usure et un coefficient de frottement élevés. Généralement ce deuxième film en forme un troisième (type III), lisse, dense, brillant et plus stable que le premier (frottement haut). Ce film réduit l'usure et le coefficient de frottement qui restent toutefois supérieurs à ceux de la première étape. L'augmentation de la charge permet d'accélérer le passage du premier au deuxième film mais empêche la transformation en type III, ce qui peut sembler étonnant car généralement la pression facilite le broyage et la compaction des films. Toutefois, sous fortes charges, la température augmente bien plus rapidement ce qui pourrait endommager le matériau.

#### Transitions de frottement

Selon les conditions utilisées pour les tests, la transition de frottement des C/C n'apparaît pas obligatoirement. A la mise en contact des disques en rotation, les surfaces rugueuses génèrent des forts coefficients de frottement qui élèvent la température rapidement, si bien qu'au moment où la mise en conformité des surfaces est établie, les conditions de frottement bas sont dépassées. Toutefois certains auteurs ont relevé ces transitions [Chen et 1996, Yen et al 1996 a et b, 1997, Matsui et al 1998].

Yen et al notent qu'une transition des C/C a lieu dans une plage de températures allant de 150 à 200°C. Cette transition est associée à un pic transitoire (dusting) au cours duquel usure et coefficient de frottement sont particulièrement élevés [Yen et al 1996 a et b, 1997]. Un film de transfert est formé, et le coefficient de frottement se stabilise à une valeur supérieure au premier régime. La hauteur des pics transitoires est indépendante de la pression et de la vitesse mais ils sont résorbés plus rapidement quand la pression augmente. La pression favorise la formation du film de transfert stable.

Ces mêmes auteurs observent également une deuxième transition entre 650 et 700°C qui donne lieu à un coefficient de frottement stable et plus élevé qu'au deuxième régime.

La première transition est attribuée à la désorption, maintenant classique, de l'eau physisorbée. La deuxième provient de la désorption de l'oxygène chimisorbé sous les formes CO(g) et CO<sub>2</sub>(g). Des

comparaisons de frottement effectués sous air ambiant, air sec et azote permettent à Yen et al de mettre en évidence le rôle lubrifiant de l'oxygène, qui par chimisorption sur les sites actifs réduit le coefficient de frottement. La figure I.27 représente les zones de frottement stable établies par Yen et al.

### Usure

L'usure a deux origines :

- Le frottement (usure linéaire)
- L'oxydation (usure oxydative)

Au delà de 500°C les deux mécanismes interviennent simultanément [**Yen et al 1996 b, Chang 1982**].

La géométrie disque/disque a cet avantage que l'oxygène accède peu au contact pendant le frottement, ce qui limite l'oxydation des surfaces frottantes. De plus, les surfaces extérieures des freins C/C sont recouvertes d'inhibiteurs d'oxydation. Ils sont très efficaces jusqu'à environ 1000°C comme le montre la figure I.28. Si bien, qu'en usage normal, l'oxydation des freins C/C reste assez faible. Et comme l'usure linéaire en freinage haute énergie, est également très faible, les freins C/C s'usent très peu, ce qui d'ailleurs est un de leurs arguments de vente.

Jusqu'à 500°C l'usure est principalement linéaire. Au delà, l'usure oxydative prend rapidement le pas sur l'usure globale des C/C (fig. I.29).

A 1000°C, l'usure linéaire, ne compte plus que pour 2% de l'usure totale. Après 1000°C, les surfaces frottantes seront toujours peu affectées par l'oxydation, mais l'attaque des surfaces extérieures peut sérieusement endommager les disques. C'est pourquoi la température de fonctionnement normal des freins est maintenue, dans la mesure du possible, à une température inférieure à celle de la perte d'efficacité des inhibiteurs.

Leur faible usure linéaire en freinage haute énergie, les C/C la doivent aux films de transfert lisses et brillants décrits plus haut. L'accommodation de vitesse est réalisée dans ces films continus, fortement adhérents et cohésifs. Ils permettent l'augmentation de la surface réelle de contact et les coefficients de frottement sont élevés en dépit d'une faible usure [**Murdie et al 1998 a et b**].

Des charge et vitesse trop élevées peuvent provoquer la destruction de ces films. L'usure devient alors plus importante [**Yen et al 1996 b**].

Paradoxalement l'usure principale des freins C/C est constatée lors des manœuvres au sol quand les freins sont peu sollicités et que leur température est suffisamment faible pour que l'oxydation soit négligeable. Ce type de freinage est associé à des films rugueux et sombres constitués de particules

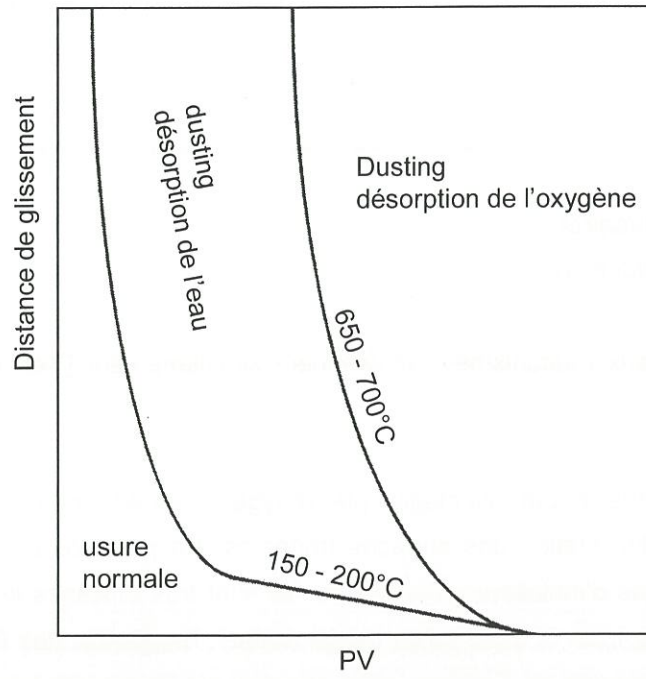


Fig. I.27: domaines de frottement stable d'un composite C/C [Yen et al 1997]  
 PV = Pression x Vitesse de glissement

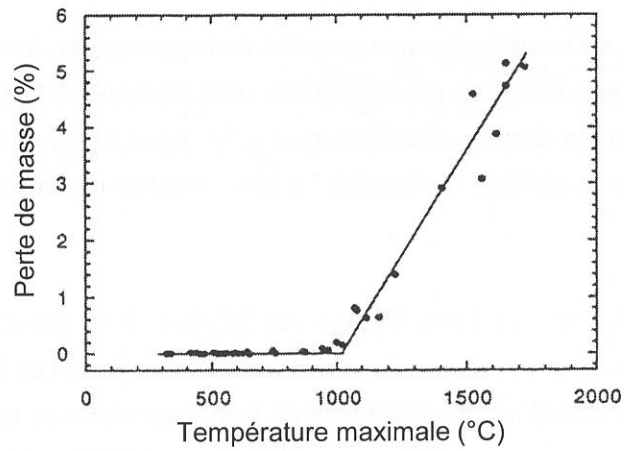


Fig. I.28: effet d'inhibiteurs d'oxydation sur l'oxydation d'un C/C [Yen et al 1996 b]

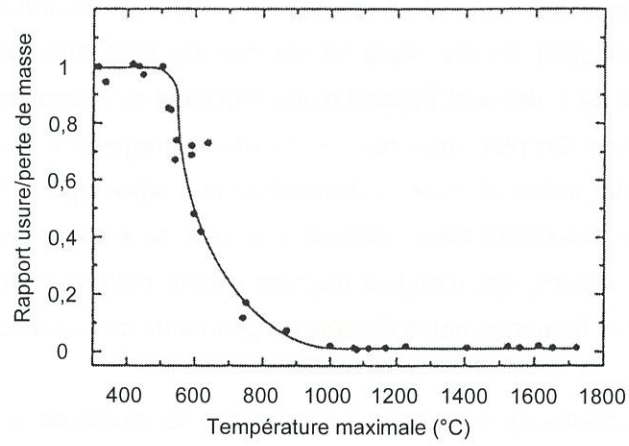


Fig. I.29: rapport usure/perte de masse d'un composite C/C en fonction de la température [Yen et al 1996 b]



de plusieurs  $\mu\text{m}$ . Le coefficient de frottement est élevé et instable, l'usure est d'origine abrasive. Certains attribuent ce phénomène au dusting [Yen et al 1997]. A la différence du freinage d'atterrissage, le taxiage nécessite de nombreux coups de freins de faibles intensités. La température des matériaux est voisine de 100 à 200°C, températures auxquelles la transition des C/C survient. Or cet état transitoire est toujours caractérisé par une usure élevée.

### 3.5. Conclusion

L'origine du coefficient de frottement élevé des C/C est désormais bien connue. Il provient des interactions entre les liaisons pendantes des surfaces prismatiques, fraîchement formées, du carbone graphitique. A cela s'ajoutent, les composantes abrasion et « labourage » qui interviennent systématiquement dès l'instant où les surfaces en contact sont rugueuses. La part de chaque mécanisme dans la force de frottement dépend d'une multitude de paramètres, tels l'état de surface, l'atmosphère ou la pression. De plus, tous ces paramètres interagissent. Il est raisonnable de penser que plus les surfaces sont lisses et moins l'abrasion et le « labourage » interviennent. En d'autres termes, un coefficient de frottement élevé associé à un état de surface poli, révèle que la force de frottement, dans ces conditions, est d'origine majoritairement physico-chimique. Cette situation est rencontrée dans le cas des freinages haute énergie en géométrie disque/disque.

En basse énergie, le problème se complique. La présence de débris de taille importante ne permet plus d'ignorer l'abrasion et le « labourage ». En endommageant les surfaces, ils créent des débris et donc forment de nouvelles surfaces prismatiques qui elles mêmes renforcent l'action destructrice des deux premiers processus. Le film formé à basse énergie est faiblement adhérent aux massifs. Etant constitué de gros débris, il y a peu d'interaction entre les particules pour assurer la stabilité de l'ensemble. Comme les freinages sont courts, réalisés à faible température et faible vitesse, les fragments ne forment pas un film protecteur. Les premiers corps, non protégés, génèrent de nouveaux débris.

## 4. Le carbure de silicium

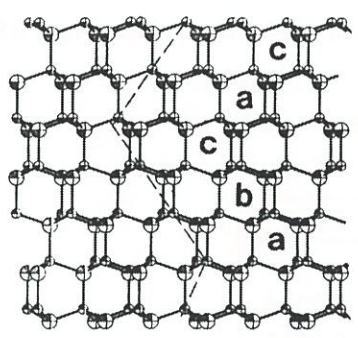
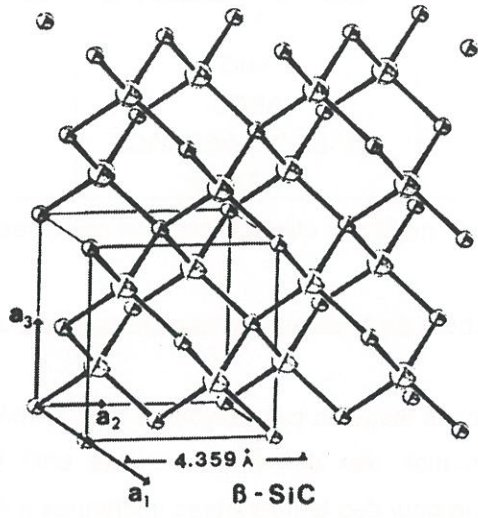
### 4.1. Structures

Dans toutes les structures cristallisées de carbure de silicium, chaque atome de silicium est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de carbone. Les liaisons Si-C sont majoritairement covalentes et d'une longueur de 189 pm [Inomata 1991].

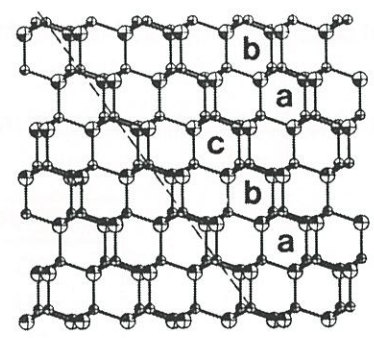
Le carbure de silicium est un composé allotropique, dont les nombreuses formes polytypiques sont basées sur les structures suivantes (fig. I.30) :

- Cubique à faces centrées, type ZnS blende, empilement ...ABCABC..., dénommée SiC- $\beta$  ou SiC-3C
- Hexagonal compact, type ZnS wurtzite, empilement ...ABAB..., dénommée SiC-2H

Quelques polytypes et leurs notations usuelles sont indiqués au tableau I.4 [Verma et al 1966].



3C-SiC ou β-SiC



6H-SiC ou α-SiC

Fig. I.30: structure et polytypisme du carbure de silicium [Nakajima 1991]

Notation Ramsdell	Notation ABC	Notation Zhdanov
2H	AB	(11)
3C	ABC	(∞)
4H	ABCB	(22)
15R	ABCBACABCBACB	(23)3
6H	ABCACB	(33)

Tableau I.4 : notations utilisées pour les polytypes de SiC

Les variétés hexagonales du carbure de silicium sont souvent regroupées sous le terme SiC- $\alpha$ .

Les domaines de température dans lesquels ces polytypes sont formés, restent encore assez flous car les énergies libres de formation des différentes variétés sont très proches. D'une manière générale, le polytype 2H est formé pour des températures inférieures à 1400°C. A 2000°C on trouve la variété 4H puis, entre 2200 et 2600°C, l'empilement 6H. Le SiC-3C cristallise dans les environnements à forte sursaturation, comme par exemple aux premiers stades de la croissance cristalline, et cela, quelle que soit la température. Le SiC- $\beta$  se transforme en SiC- $\alpha$  vers 2100°C.

Le tableau I.5 indique les paramètres de maille de 3 polytypes.

Polytype	a (nm)	c (nm)
3C	0,43593	
2H	0,3076	0,2524
6H	0,3081	0,2520

Tableau I.5 : paramètres de réseau pour quelques polytypes de SiC

La masse volumique du carbure de silicium est de **3,21 g.cm<sup>-3</sup>**. Sa décomposition de type péritectique a lieu à 2800 K sous pression atmosphérique, en donnant du silicium liquide et du graphite.

## 4.2. Généralités sur les matériaux en SiC et leurs propriétés

### 4.2.1. Synthèse des poudres de SiC

La majeure partie du SiC est produite suivant le procédé Acheson, qui consiste à porter à haute température (2200-2500°C), un mélange de silice et de coke [Aliprandi 1979]. Les espèces réagissent suivant la réaction



laquelle étant fortement endothermique, nécessite beaucoup d'énergie (typiquement 8 à 10 kWh.kg<sup>-1</sup> pendant 36 heures). Les blocs de SiC (SiC-3C) ainsi obtenus sont broyés et purifiés selon diverses méthodes. La pureté du produit final peut atteindre 99,5 %, l'aluminium, le fer et le carbone libre constituant les principales impuretés.

En limitant la température de réaction à 1500-1800°C il est possible d'obtenir du SiC- $\beta$  avec des tailles de grains beaucoup plus fines qui se prêtent mieux au frittage [Enamoto, 1980].

Les techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) permettent l'obtention de poudres ultrafines (0,1  $\mu\text{m}$ ) de haute pureté.

#### 4.2.2. Fabrication des matériaux

Les matériaux en SiC massif sont réalisés principalement par frittage des poudres dont la synthèse vient d'être évoquée. Le SiC est un composé impossible à fritter s'il est pur en raison de son caractère fortement covalent [Tanaka 1991]. On utilise donc systématiquement des agents de frittage. Des verres, des oxydes, des nitrures ou des carbures assurent alors la liaison entre les grains.

Divers procédés permettent la fabrication de fibres en carbure de silicium. Elles sont obtenues par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil (de carbone ou de tungstène) ou par pyrolyse d'un précurseur organosilicié (e.g. un polycarbosilane) [Anderson et al 1984, Warren et al 1984, Cooke 1991].

La matrice des composites SiC/SiC est élaborée par infiltration chimique en phase vapeur soit à partir de précurseurs qui contiennent à la fois le Si et le C ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ...), soit à partir d'un mélange de précurseurs qui apportent chacun le C ou le Si ( $\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ ...) [Lespiaux 1992, Loumagne 1993].

Les revêtements de surface en SiC sont eux aussi le plus souvent réalisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

#### 4.2.3. Propriétés et applications

##### Propriétés

Les propriétés des matériaux à base de carbure de silicium dépendent énormément de la manière dont ils ont été fabriqués. Notamment pour les matériaux frittés, qui sont les matériaux les plus répandus, le taux de densification et le type d'agent de frittage employé ont d'importantes répercussions sur le comportement final. Les données rapportées ci-après sont fournies à titre indicatif.

##### Stabilité chimique

Le carbure de silicium est assez stable chimiquement. La plupart des acides minéraux ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ) ne l'attaque pas, pas plus que la soude. En revanche le silicate de sodium, les oxydes de magnésium, de sodium et de calcium le corrodent à partir de 1000°C [Aliprandi 1979, Yamada et al 1991]. Son oxydation à l'air devient notable vers 850°C. Elle entraîne la formation de cristobalite qui peut endommager les pièces par augmentation de volume. La présence d'eau accélère notablement la cinétique de réaction. Entre 1500 et 1600°C, le carbure de silicium est protégé par la couche de silice qui se développe à sa surface [Scheinder 1995].

### Dilatation

Le coefficient de dilatation du SiC varie entre **1 et  $8.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$**  de 25 à 2000°C selon les matériaux. Celui du SiC CVD est compris entre **4 et  $5.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$**  [Hirai et al 1991 a]. Ces faibles valeurs permettent au SiC de bien supporter les chocs thermiques.

### Propriétés thermiques

La conductivité thermique du SiC CVD est de l'ordre de  **$65 \text{ J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$**  [Hirai et al 1991 a]. Celle d'un monocristal de SiC atteint  **$500 \text{ J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$** . La chaleur spécifique des différents matériaux de SiC massifs est voisine de  **$0,9 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$**  [Aliprandi 1974, Sakaida 1991].

### Dureté

Le carbure de silicium est réputé pour sa très grande dureté. La dureté Mohs du SiC est de 12 (celles du carbure de bore et du diamant sont respectivement de 14 et 15). La dureté Vickers typique des matériaux denses à base de SiC est de **25 GPa** [Aliprandi 1974].

### Propriétés mécaniques

Le carbure de silicium comme l'ensemble des céramiques, est un matériau fragile et donc caractérisé par une faible ténacité ( $K_{Ic} = 3,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$  pour un SiC CVD) [Hirai et al 1991 a]. Les résistances en flexion varient selon les matériaux entre **200 et 800 MPa**, les modules d'Young entre **200 et 465 GPa**. Les monocristaux de SiC, i.e. les fibres de type whiskers, ont une résistance en traction de **20 GPa** et un module d'Young de **481 GPa**. Les fibres longues de SiC, comme la fibre Si-O-C Nicalon, ont une résistance en traction de **2700 MPa** et un module de **200 GPa**.

### Quelques applications

Le SiC trouve ses premières applications en tant que matériau réfractaire dans les fours hautes températures (éléments chauffants, tubes, briques...). Ces matériaux sont en général assez peu densifiés. Les céramiques à forte densité sont employées dans des applications de plus haute technicité. Le tableau I.6 en rappelle les principales [Yamada et al 1991].

	Applications		Environnement
	Présentes	Futures	
Composants résistants A l'abrasion et la corrosion	Jointes mécaniques Arbres et roulements de pompe Buses Soupapes Roulements Moyens de broyage Composants pour la fabrication du papier		Acide, alcalin, abrasion  Abrasion, charges élevées Abrasion, chocs Alcalin, abrasion
Composants résistants à la chaleur	Echangeurs de chaleur Ventilateurs Résistance Semi-conducteurs		Oxydation haute température
Composants de moteur		Turbines à gaz Turbocompresseurs	Haute température, charges élevées
Autres	Composants pour la production d'acier Composants pour la production des métaux non-ferreux Supports de catalyseur		Corrosion haute température
		Réacteur à fusion nucléaire (refroidissement des parois)	Haute température, radiation

Tableau I.6 : quelques applications du carbure de silicium

Les composites SiC/SiC ont pour le moment peu d'application, en raison essentiellement du coût élevé des fibres. Il est envisagé de les utiliser dans les turbomachines et comme parois de réacteurs à fusion nucléaire. Les volets de sortie de réacteur du Rafale sont en composite C/SiC.

#### 4.3. Propriétés tribologiques du carbure de silicium

La dureté, la légèreté, la résistance mécanique et la stabilité chimique du carbure de silicium ont amené ce matériau à occuper une place de choix parmi ceux (métaux, carbone, carbure de tungstène alumine...) dont la tâche est de supporter usure et corrosion.

Les études de frottement du carbure de silicium sont principalement réalisées sur des matériaux en SiC fritté dans des conditions proches de celles auxquelles il est soumis dans ses applications classiques (tableau I.6).

Trois régimes d'usure (usure moyenne, sévère et ultra-sévère) ont été décrits par Ying et al en fonction de la vitesse de glissement et de la charge, au cours du frottement de SiC fritté [Ying et al 1997].

Le premier régime se produit pour des vitesses et charges inférieures à  $0,01 \text{ m.s}^{-1}$  et  $1 \text{ GPa}$  respectivement. La surface du SiC est recouverte de microrayures qui suggèrent que le mécanisme d'usure est contrôlé par la microabrasion.

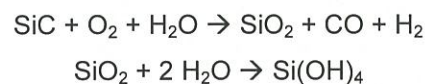
Le passage au deuxième régime d'usure est provoqué par les actions conjointes de la charge et de la force de frottement [Chiang et al 1983]. Ces forces induisent la formation de fissures aux joints de grains qui en se propageant permettent le détachement de grosses particules.

Le régime d'usure ultra-sévère se produit pour des charges et vitesses élevées. La surface est fortement endommagée, avec détachements de grains et fractures intragranulaires. En plus des fractures qui apparaissent déjà dans le régime précédent, un nouveau phénomène intervient : le choc thermique. L'augmentation de la température induite par un fort coefficient de frottement (0,7 à 1) est responsable de la baisse de la conductivité thermique du SiC (50% de 20 à 500°C). Les contraintes thermiques contribuent au régime d'usure ultra-sévère.

Des transitions similaires ont été observées par Cho et Um [Cho et al 1996]. Ils ont également déterminé l'influence de joints de grains plus ou moins forts sur ces transitions. Plus la liaison est forte, et plus la transition est difficile à obtenir.

L'usure et la formation de débris amènent à considérer le rôle et la formation du troisième corps au cours du frottement. Pendant le premier régime d'usure, la microabrasion génère graduellement de petites particules. Ensuite pendant les régimes d'usure sévère, les microfractures, les fissures perpendiculaires au déplacement et les chocs thermiques produisent des débris importants qui contribuent à accélérer les phénomènes d'endommagement. Dans des cas particuliers de hautes pressions et forts coefficients de frottement, il existe un mode d'usure explosive qui provoque la formation de nombreuses particules submicroniques, lesquelles en recouvrant les surfaces lubrifient le contact [Ying et al 1997].

L'humidité de l'air contribue dans certains cas, à réduire le frottement et l'usure du SiC [Takadoun et al 1994]. Après une période de frottement élevé correspondant à la mise en conformité des surfaces et la compaction des débris, le coefficient de frottement se stabilise à une valeur dépendant de l'humidité. Celle-ci influence également la rapidité à laquelle s'effectue cette stabilisation (fig. I.31). L'eau favorise l'agrégation des débris en une couche lubrifiante, en réagissant avec le SiC suivant les réactions [Lancaster 1990] :



En revanche, l'eau peut avoir l'effet inverse et augmenter l'usure en facilitant la propagation des fissures. Dans des cas extrêmes comme le frottement dans l'eau, la chaleur dégagée par la friction provoque l'oxydation de SiC en un oxyde faiblement adhérent, et donc une usure élevée. C'est un processus tribochimique, le frottement accélère la cinétique d'oxydation de SiC par l'eau [Kitaoka et al 1997].

## 5. Les composites C/C-SiC

Le carbure de silicium a d'abord été introduit dans les composites C/C pour améliorer leur résistance à l'oxydation. Le carbure de silicium est beaucoup moins sensible à l'oxydation et peut former, dans certaines conditions, une couche de silice protectrice. Ce composé a été choisi en raison de ses excellentes propriétés mécaniques à haute température, de sa bonne compatibilité physico-chimique et de sa dilatation proche de celle du carbone [Christin 1979].

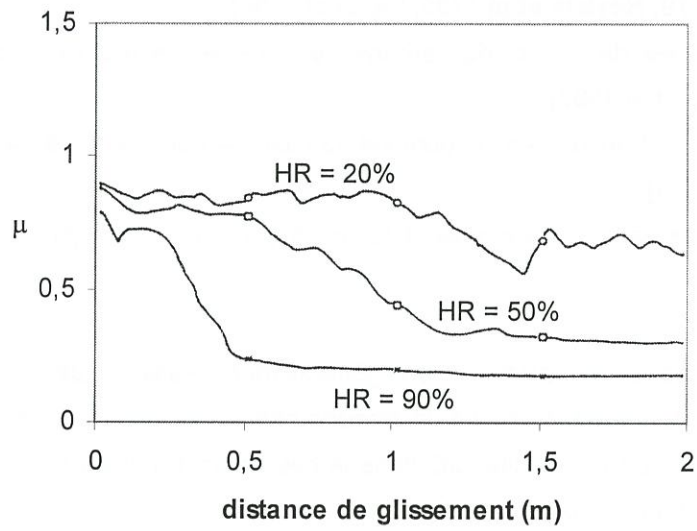


Fig. I.31: influence de l'humidité relative sur le frottement du SiC [Takadoun et al 1994]



On a vu que les propriétés tribologiques des C/C sont très sensibles à l'humidité. En freinage basse énergie, cela se traduit par des zones transitoires qui, si elles ne sont pas vraiment gênantes pour la fonction des freins, peuvent contribuer à l'usure importante constatée dans ces gammes d'énergie. De plus, si les freins sont froids ils peuvent très bien ne pas remplir leur office, car le carbone est aussi un très bon lubrifiant. D'où l'intérêt d'introduire des particules de SiC dans la matrice de C/C afin d'améliorer leurs caractéristiques de friction.

### 5.1. Les différents types de matériaux C/C-SiC

Le SiC peut être introduit dans les C/C de plusieurs manières :

- Dépôt d'une couche de SiC sur le composite C/C partiellement densifié – composite à matrice binaire [Christin 1979, Naslain et al 1980, Liu et al 1995]
- Alternance de couches de SiC et de carbone pour réaliser la matrice – composite à matrice séquencée [Lackey et al 1997]
- Codépôt de carbone et de SiC en proportions variables – composites à nanomatrice [Liu et al 1993, Deng et al 1999]
- Transformation d'une partie du composite C/C en carbure de silicium [Hillig et al 1975, Krenkel 1993]

Les trois premières classes de matériaux sont généralement réalisées par infiltration chimique en phase vapeur (CVI). La dernière fait appel à un procédé appelé siliciuration. Il consiste à imprégner un matériau carboné poreux, un composite C/C dans le cas présent, par du silicium fondu. Ce dernier réagit avec le carbone et forme du carbure de silicium.

Dans les composites à matrice binaire, la couche de SiC recouvre tout le matériau. C'est un revêtement protecteur destiné à isoler le carbone de l'environnement. Dans un matériau de friction, ce revêtement ne peut assurer sa fonction du fait de l'usure. Pour les matériaux réalisés par siliciuration, tout dépend de l'épaisseur de la couche de carbone transformée.

Les composites à matrice séquencée et nanomatrice sont les solutions les plus souples pour l'incorporation du carbure de silicium. Théoriquement, ces méthodes doivent permettre de contrôler la dispersion du carbure et sa structure.

### 5.2. Les codépôts C + SiC

De nombreuses études portent sur la réalisation de films de codépôt C + SiC par CVD. On distingue les nanocomposites dans lesquels les taux de C et de SiC sont fixes et les FGM (functionally Gradient Material) où les taux varient d'un bord à l'autre du dépôt. Ces derniers sont destinés à jouer le rôle de barrière thermique grâce à leurs propriétés variables.

A partir de mélanges gazeux constitués de  $\text{SiCl}_4$  et de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , il est possible de faire croître des cristaux de SiC de tailles et formes variables (disques, sphères, plaquettes), toutefois les conditions de dépôt

mentionnées sont incompatibles avec l'infiltration de préformes fibreuses [Sasaki et al 1989, Wang et al 1990, Hirai et al 1986 et 1991 b].

Les articles traitant de l'**infiltration de codépôts C + SiC** sont beaucoup plus rares. Liu et al. ont réalisé un composite à fibres de carbone et matrice C + SiC, par CVI isotherme-isobare à partir d'un mélange  $C_2H_2 + CH_3SiCl_3$ . La matrice obtenue est hétérogène. Elle est constituée de couches concentriques à taux de SiC variables [Liu et al 1993]. Une autre expérience, réalisée à partir du même mélange, avait pour but d'augmenter progressivement le taux de SiC tout au long du dépôt, en faisant varier les conditions d'infiltration [Deng et al 1999]. Les auteurs apportent toutefois peu de précisions quant à la nature de leur matrice. Mallet qui tentait d'infiltrer un codépôt C + SiC, à partir cette fois-ci d'un mélange  $CH_3SiCl_3$  (MTS) + Ar, a également observé une hétérogénéité du dépôt [Mallet 1982].

Ce phénomène est largement rapporté dans la littérature traitant des codépôts (CVD) C + SiC et des mécanismes de dépôt du SiC par CVD [Bonke et al 1966, Cartwright et al 1970, Popper et al 1970, Federer 1977, Fitzer 1978, Sotirchos et al 1996 a et b, Papasouliotis et al 1996]. Certaines conditions CVD provoquent la formation d'un dépôt stratifié où les couches ont des teneurs variables en SiC, alors que les paramètres expérimentaux n'ont pas été modifiés. Les auteurs parlent d'instabilités dynamiques ou d'interactions élémentaires entre les mécanismes de dépôt. Il semblerait que les concentrations des produits de réaction varient dans le temps faisant momentanément basculer la réaction vers un autre équilibre.

Si en CVD ce problème peut être évité, il apparaît que l'infiltration de codépôts est beaucoup plus délicate et généralement mal contrôlée. La réalisation de composites C/C-SiC à matrice séquencée semble donc être la méthode la plus pratique pour l'obtention de matériaux hybrides. Ces matrices permettent le contrôle du taux de SiC, de sa dispersion et de sa structure.

## 6. Conclusion

En aéronautique, les composites C/C ont surpassé les freins classiques en acier, car tout en étant moins lourds il sont plus efficaces et plus durants.

Les C/C n'en sont pas pour autant exempts de défaut, à commencer par leur sensibilité à l'oxydation. Si ce phénomène parvient à être plus ou moins minimisé sur les freins d'avion, grâce à la géométrie particulière disque/disque et l'emploi d'inhibiteurs d'oxydation sur les surfaces extérieures, il prend plus d'importance dans le cas de géométries disque/plaquette qu'on trouve sur les voitures et camions. En outre, les C/C sont tellement sensibles à l'humidité de l'air qu'ils peuvent devenir lubrifiants dans certaines conditions, ce qui peut nuire à la fonction du frein.

Les études sur la tribologie des C/C ont permis d'expliquer une partie des comportements de ces matériaux. Notamment comment l'eau parvient à les rendre lubrifiant ou pourquoi la transition frottement bas à frottement haut provoque une usure élevée, phénomène appelé dusting. Différents

types de films de transfert ont été décrits ainsi que leur rôle au cours du frottement, lubrifiants, abrasifs.

Le carbure de silicium est apprécié notamment pour ses aptitudes à résister à l'usure, en particulier grâce à sa grande dureté. Cette propriété est également recherchée pour les outils de coupe ou abrasifs. De plus, il est beaucoup moins sensible à l'eau et l'oxydation que ne l'est le carbone.

L'étude de nouveaux composites C/C et C/C-SiC devrait contribuer à la compréhension des mécanismes de frottement et d'usure de ces matériaux. Ce mémoire rapporte le travail qui a été réalisé dans ce sens, au Laboratoire des Composites Thermostructuraux et à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces.

## **Chapitre II**

### **Elaboration des matériaux**



## 1. Introduction

Ce chapitre décrit les matériaux dont il sera notamment question dans la partie tribologie de ce mémoire, ainsi que la manière dont ils ont été obtenus. Par ailleurs, un réacteur spécifique a dû être construit pour la réalisation de la plupart des composites, aussi, l'installation sera-t-elle présentée, et les choix, du procédé, des conditions appliquées ou de la taille du réacteur seront expliqués.

Quatorze composites différents, comprenant 9 C/C et 5 C/C-SiC, ont été élaborés. Les différences entre les C/C proviennent du traitement initial des fibres, de la nature des matrices de pyrocarbone ou du traitement haute température qu'ont éventuellement subi les composites considérés. Les C/C-SiC contiennent tous une faible quantité de carbure de silicium (au maximum 10 % en masse), lequel est introduit dans la matrice de pyrocarbone sous la forme de couches. Ces composites se différencient par le nombre de couches, leurs épaisseurs et leurs positions dans la matrice.

## 2. Le réacteur de CVI pulsée en pression (P-CVI)

### 2.1. Objectifs et choix de la technique d'infiltration

La première étape de cette étude a été de fabriquer les composites à partir de préformes de fibres de carbone d'origine industrielle<sup>(1)</sup>.

S'agissant, en premier lieu, de réaliser les matrices des matériaux, le choix du procédé de densification des préformes s'est porté sur celui qui permet le meilleur contrôle de la microstructure des dépôts de carbone et de carbure de silicium ainsi que la plus grande reproductibilité de fabrication, à savoir, l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI).

Ensuite, il a fallu choisir la méthode la plus appropriée pour introduire de petites quantités de SiC, en proportions variables, dans une matrice de carbone tout en disposant de la plus grande latitude possible quant à la dispersion de cette deuxième phase. La synthèse des travaux déjà effectués dans ce domaine a montré que les codépôts de SiC et de pyrocarbone infiltrés dans des milieux poreux comme les préformes de carbone sont mal contrôlés. C'est pourquoi le SiC des composites de cette étude a été introduit sous la forme de couches discrètes.

La CVI pulsée en pression (P-CVI), de par son principe, s'impose naturellement comme le procédé le mieux adapté à la réalisation de ces couches. Elle permet, en effet, de déposer un matériau donné couche par couche, l'épaisseur des couches pouvant être extrêmement faible (i.e. à l'échelle nanométrique), si les pulses de réactif gazeux sont suffisamment brefs [Dupel 1994 a et b, 1995]. En outre, cette méthode devrait autoriser un meilleur remplissage des porosités que la CVI isotherme-isobare (I-CVI) ainsi qu'une vitesse de densification plus élevée, puisque le vide réalisé entre chaque entrée des gaz réactifs permet, d'une part, d'évacuer les inhibiteurs produits par les réactions et d'autre part, d'établir un gradient de pression entre le milieu poreux et l'extérieur des préformes.

<sup>(1)</sup> fournies par SEP division de Snecma

Un réacteur de P-CVI a donc été conçu et assemblé et tous les composites C/C-SiC ainsi qu'une partie des C/C y ont été densifiés. Cependant, deux C/C ont été réalisés par I-CVI, car ce procédé est le seul, parmi ceux reposant sur le principe de la CVI, qui soit utilisé industriellement. Ces derniers matériaux serviront de référence, tant du point de vue de leurs propriétés que de la nature de leur matrice.

## 2.2. Description de l'installation de P-CVI

L'installation P-CVI a été conçue pour répondre à un certain nombre d'exigences qui sont décrites ci-dessous :

- La densification par CVI est un processus relativement lent qui oblige à avoir recours à des cycles dont la durée, industriellement, peut atteindre plusieurs centaines d'heures. Même si, à l'échelle du laboratoire, les vitesses de dépôt peuvent être accélérées, les cycles dureront tout de même plusieurs dizaines d'heures, aussi l'installation doit-elle pouvoir fonctionner de manière autonome de jour comme de nuit.
- Du fait de ces durées importantes, la taille du réacteur a été choisie la plus petite possible afin, d'une part, d'accélérer les étapes de remplissage et d'évacuation des gaz, et, d'autre part, « économiser » le matériel en minimisant les volumes gazeux transportés. La taille minimale du réacteur est imposée par la géométrie des échantillons de tribologie qui seront analysés sur un tribomètre pion/disque<sup>(2)</sup>.
- Enfin, le réacteur doit être alimenté par les précurseurs qui permettront les dépôts de pyrocarbone et de carbure de silicium. En se basant sur l'expérience déjà acquise au Laboratoire dans ce domaine, le toluène et le propane ont été choisis pour le dépôt des pyrocarbones et le méthyltrichlorosilane (MTS) dilué dans l'hydrogène pour celui du SiC.

La figure II.1 représente schématiquement une partie de l'installation. Le réacteur se compose d'un tube en verre de silice de dimensions  $\varnothing 50 \times 500$  mm, dont la paroi interne est revêtue d'une feuille de carbone<sup>(3)</sup>, ceci, afin de limiter le dépôt de carbure de silicium sur le verre. Deux embouts refroidis par eau assurent l'étanchéité du système. Le chauffage électrique de type résistif est indirect (réacteur à parois chaudes) et la température est mesurée par le biais d'un thermocouple placé contre le tube en verre à l'extérieur de ce dernier. Un capteur situé au sommet du réacteur y mesure la pression. Les gaz sont introduits par le haut du réacteur et évacués par sa base. Un piège placé en sortie et refroidi par de l'azote liquide permet de condenser une partie des effluents gazeux qui sont extraits du réacteur entre chaque pulse. Une enceinte, de grand volume comparé à celui du réacteur, couplée à une pompe primaire à palettes permet un pompage rapide des gaz et évite les à-coups que subirait la pompe sans cela.

Le système d'alimentation en MTS + H<sub>2</sub> est schématisé à la figure II.2. Le MTS est liquide à température ambiante. En le chauffant à 45°C et en le maintenant en équilibre avec sa pression de vapeur saturante, un débit gazeux constant peut être obtenu, lequel est injecté dans un réservoir tampon où il est mélangé au gaz porteur, de l'hydrogène dans le cas présent, en proportions

<sup>(2)</sup> de l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI) du CNRS (UPR 9069) de Mulhouse

<sup>(3)</sup> Papyex de la société Le Carbone Lorraine

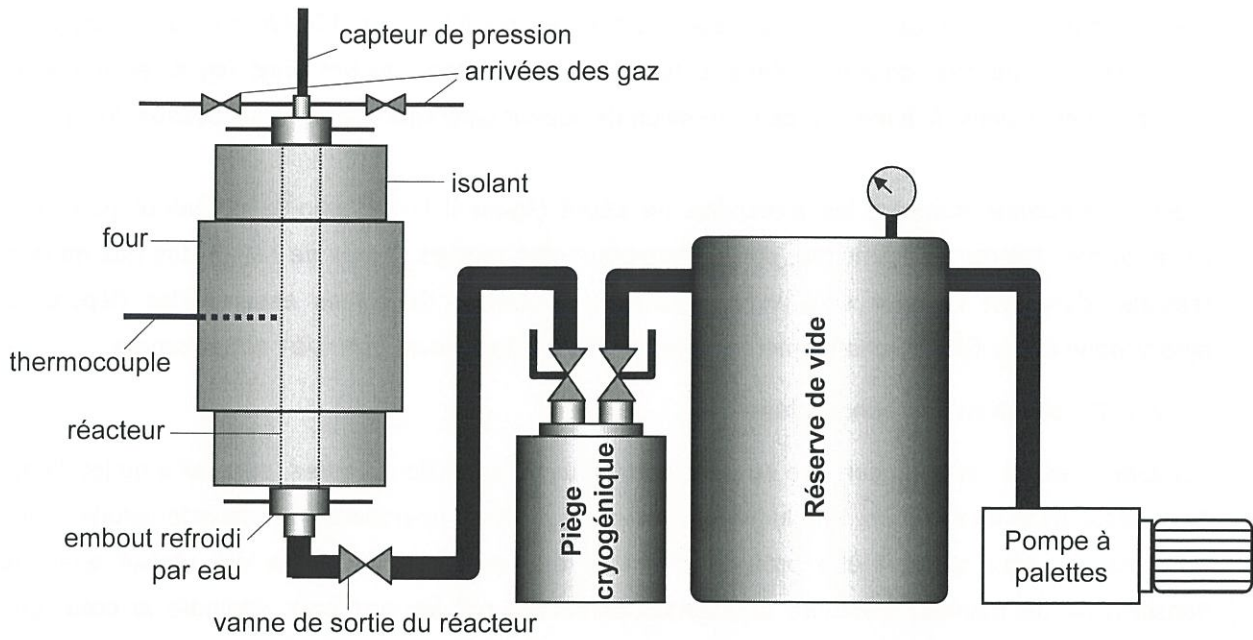


Fig. II.1: Schéma de l'installation de CVI pulsée en pression

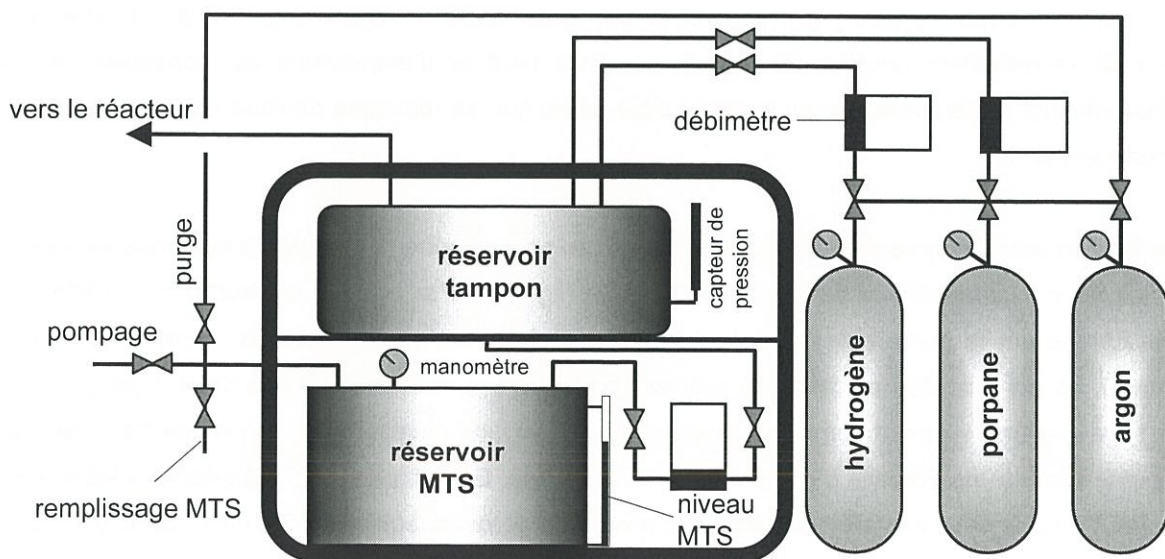


Fig. II.2: système d'approvisionnement en MTS + H<sub>2</sub> ou propane



contrôlées, avant d'être envoyé vers le réacteur. Ce réservoir est également utilisé pour le propane. Sa pression est maintenue constante tout au long des dépôts.

Le toluène, qui est également liquide à température ambiante, doit, lui aussi, être chauffé pour obtenir une évaporation suffisante. Le montage réalisé est représenté à la figure II.3. Afin d'obtenir des pulses de toluène de pression constante dans le réacteur, le chauffage du pot dans lequel se trouve le précurseur est asservi à la mesure de la pression de vapeur saturante qui règne au dessus du liquide.

C'est un automate qui gère les processus de dépôt (figure II.4). Un pupitre opérateur permet la variation des différents paramètres, durée d'ouverture des vannes, temps de séjour des gaz dans le réacteur, durée de la mise sous vide, ainsi que le nombre de pulses assurant les dépôts de pyrocarbone ou de SiC. Le changement de précurseur est également contrôlé par l'automate.

### 2.3. Préparation des échantillons

Les préformes de fibres de carbone se présentent sous la forme de cylindres, découpés au jet d'eau, de dimensions  $\varnothing 40 \times 40$  mm. Une lumière de diamètre 6 mm est percée suivant l'axe longitudinal des cylindres. Ce trou qui doit être pratiqué dans les disques de tribologie, a été réalisé avant la densification de manière à réduire la distance parcourue par les gaz pour atteindre le cœur des préformes. Chaque cycle d'infiltration permet la densification simultanée de deux de ces cylindres. Ils sont empilés et maintenus au centre de la zone chaude grâce à un porte-échantillon en C/C (figure II.5).

Un profil thermique a été enregistré (fig. II.5) dans des conditions (pulses d'argon) proches de celles employées pour la densification des matériaux, en relevant la température suivant l'axe longitudinal des cylindres. Il montre qu'il y a d'importants écarts de température entre les bords extérieurs et le cœur de l'empilement (environ 50 °C). Si une telle hauteur d'empilement est conservée, malgré l'hétérogénéité de température qui y règne, c'est parce que sa réduction diminue encore l'étendue de la zone isotherme.

A la fin d'un premier cycle de densification, les pièces sont usinées de manière à ne conserver que les parties les mieux densifiées de ces deux cylindres (fig. II.6). Par ailleurs, la couche de carbone, qui s'est formée sur la surface des cylindres pendant l'infiltration, est éliminée de manière à rouvrir la porosité. La porosité des pièces ainsi préparées est alors contrôlée (méthode de la triple pesée cf. II.4.1) pour éventuellement compléter la densification par un nouveau cycle. A l'image des matériaux industriels, c'est une porosité d'environ 12% qui est visée. En fait, parmi tous les composites réalisés par P-CVI, seuls deux n'avaient pas atteint le niveau de porosité requis, à l'issue du 1<sup>er</sup> cycle (cf. II.5).

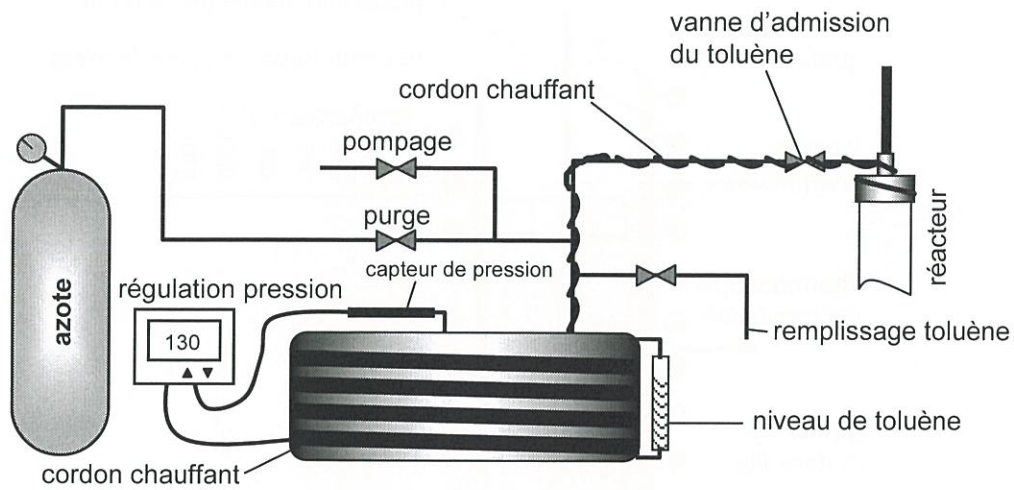


Fig. II.3: système d'approvisionnement en toluène

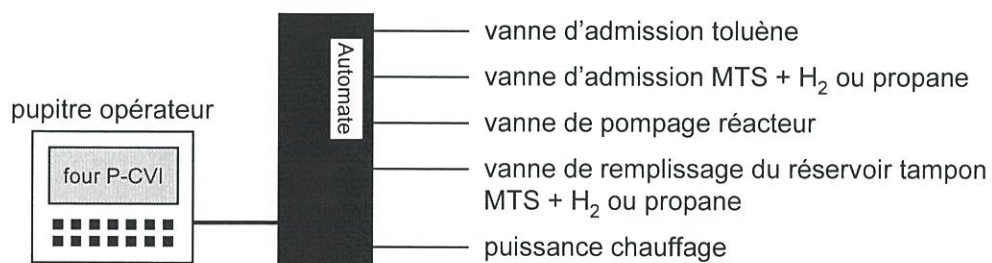


Fig. II.4: système de commande du réacteur P-CVI

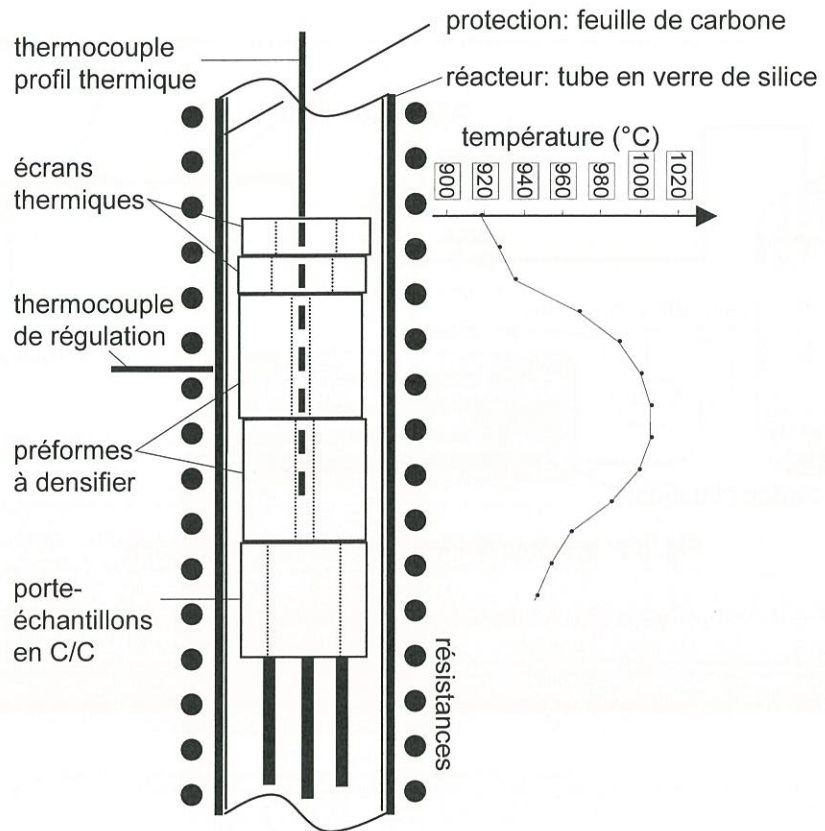


Fig. II.5: chargement du réacteur et profil thermique

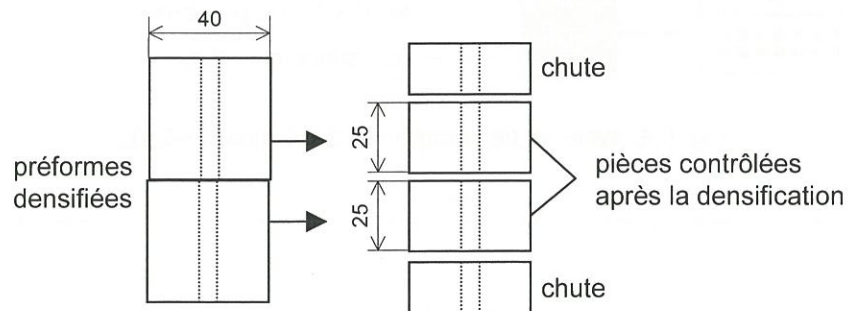


Fig. II.6: élimination des parties moins bien densifiées

## 2.4. Conditions d'infiltration

La P-CVI consiste en une succession d'étapes qui est répétée périodiquement. Un pulse représente une période, et se décompose de la manière suivante :

- admission du précurseur ( $t_a$  = durée d'ouverture d'une vanne d'admission)
- dépôt ( $t_s$  = temps de séjour du gaz pendant la phase dépôt)
- vide ( $t_v$  = durée d'ouverture de la vanne de sortie du réacteur)
- post-admission ( $t_{pa}$  = temps mort nécessaire pour permettre la fermeture complète de la vanne de sortie avant une nouvelle admission de gaz)

Au cours du dépôt, la pression à l'intérieur du réacteur oscille périodiquement entre deux valeurs, haute et basse, comme cela est illustré à la figure II.7. Le pic de pression en début de palier est un artefact lié à la dynamique du capteur.

Des conditions avaient déjà été mises au point au laboratoire [Dupel 1994 a, b et 1995, Heurtevent 96, Bertrand, 98] pour le dépôt de pyrocarbones et de carbure de silicium aux structures et textures variables sur des substrats plans, des fils ou des mèches, à partir de propane pur et de mélanges MTS + H<sub>2</sub>. Mais ces conditions n'ont pu être appliquées de façon directe dans le cas présent, notamment en raison d'une vitesse de densification bien trop faible pour envisager la réalisation des divers composites prévus dans le cadre des trois années de l'étude.

Les paramètres pression, température et durée des différentes phases des pulses ont donc été légèrement modifiés afin d'accélérer la vitesse des dépôts. Ce gain de vitesse a été obtenu en augmentant la pression des pulses et la température, et en diminuant la durée des phases des pulses au cours desquelles aucun dépôt n'a lieu (admission et vide).

Par ailleurs, un nouveau précurseur de carbone, le **toluène**, a été employé. Celui-ci permet l'obtention d'un pyrocarbone d'anisotropie élevée (Angle d'extinction  $A_e = 22^\circ$ ) qui le place dans la catégorie des laminaires rugueux (LR) (cf. Chapitre I), tandis que le propane conduit à un pyrocarbone de type laminaire lisse (LL -  $A_e = 12^\circ$ ). De plus amples détails, concernant la nature de ces dépôts, seront fournis dans le chapitre III.

Le mélange **MTS + H<sub>2</sub>** ( $\alpha = H_2/MTS = 6$ ) a été conservé pour le dépôt du SiC.

Les conditions expérimentales employées pour le dépôt des pyrocarbones et du carbure de silicium sont indiquées au tableau II.1.

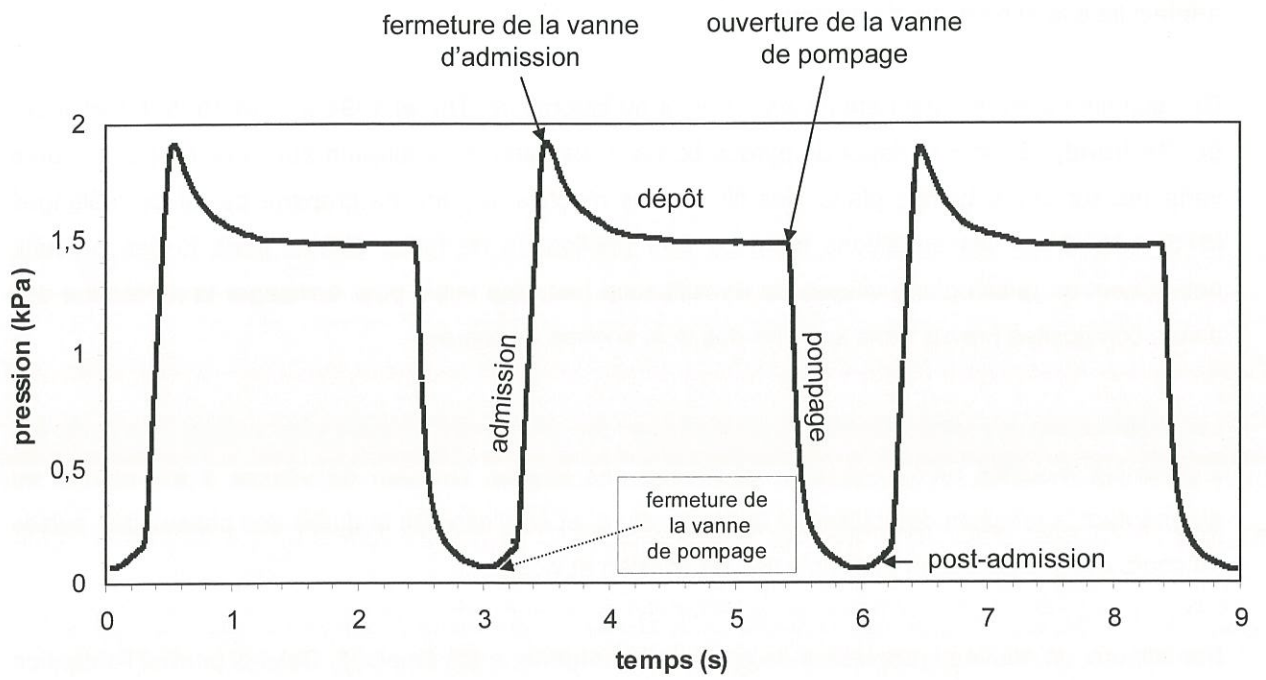


Fig. II.7: enregistrement de la pression au cours d'un cycle d'infiltration par P-CVI

précurseur	pression (kPa)		température (°C)	durées des différentes phases des pulses (s)				dépôt obtenu
	min.	dépôt		t <sub>a</sub>	t <sub>s</sub>	t <sub>v</sub>	t <sub>pa</sub>	
propane pur	< 0,1	9,5 à 10,5	1000	0,2	2	0,5	0,3	PyC LL
toluène pur	< 0,1	1,2 à 2	1000	0,2	2	0,5	0,3	PyC LR
MTS dilué ( $\alpha=H_2/MTS=6$ )	< 0,1	6,9 à 7,2	1000	0,2	1	0,5	0,3	SiC

Tableau. II.1 : conditions expérimentales d'infiltration

D'importantes variations de pression apparaissent lors du dépôt réalisé à partir de toluène, alors que les paramètres, durée des pulses ou pression du réservoir de toluène, ne sont pas changés. Pour être plus précis, la pression diminue tout au long du processus de densification passant de 2 kPa quand la densification démarre, à 1,2 kPa quand elle se termine plusieurs heures après (soit une chute de pression de 40%). En fait, ce n'est pas la quantité de toluène introduite dans le réacteur qui diminue, mais celle des espèces gazeuses produites lors des réactions de dépôt avec le substrat. Parallèlement le rendement de réaction diminue lui aussi. Calculé en effectuant le rapport de la masse de carbone déposé sur celle consommée, il passe de 4% au début, à 2% quand l'infiltration est terminée. Ce phénomène est provoqué par la diminution progressive de la surface de dépôt, conséquence de l'obturation de la porosité. S'il n'apparaît pas avec le propane, ou tout du moins dans une moindre mesure, c'est que la vitesse des réactions est bien plus faible avec ce gaz qu'avec le toluène. Au terme des deux secondes du temps de séjour de chaque pulse, la pression continue d'augmenter quand il s'agit de propane, alors qu'elle se stabilise quasiment dès l'introduction du toluène. En d'autres termes, le phénomène lié à la diminution de la porosité est masqué dans le cas du propane, car 2s ne permettent pas d'atteindre la pression d'équilibre au cours de chaque pulse. Avec le SiC, le problème ne se pose pas car les couches déposées sont toujours d'épaisseurs très faibles, et donc, le dépôt d'une couche ne change pas de façon notable la porosité des préformes.

### 3. Fibres et renfort fibreux

#### 3.1. Renfort fibreux choisi pour l'étude

Tous les composites de cette étude ont été réalisés à partir de renforts fibreux identiques. L'architecture se compose d'un empilement de nappes de fibres unidirectionnelles. Deux nappes consécutives sont orientées suivant deux directions formant un angle de 60°. L'ensemble est alors « aiguilleté » perpendiculairement à ces nappes (brevet SEP). Ainsi, une partie des fibres forme un angle de 90° avec le plan des nappes. Cette architecture est désignée sous le terme de multidirectionnelle ou plus spécifiquement NOVOLTEX® (fig. II.8).

#### 3.2. Présentation des fibres

Les fibres de carbone sont obtenues à partir de polyacrylonitrile (PAN). Elles sont tissées au stade organique puis préoxydées. Les préformes sont alors traitées à haute température (fibres T1 ou T2 – T1 < T2).

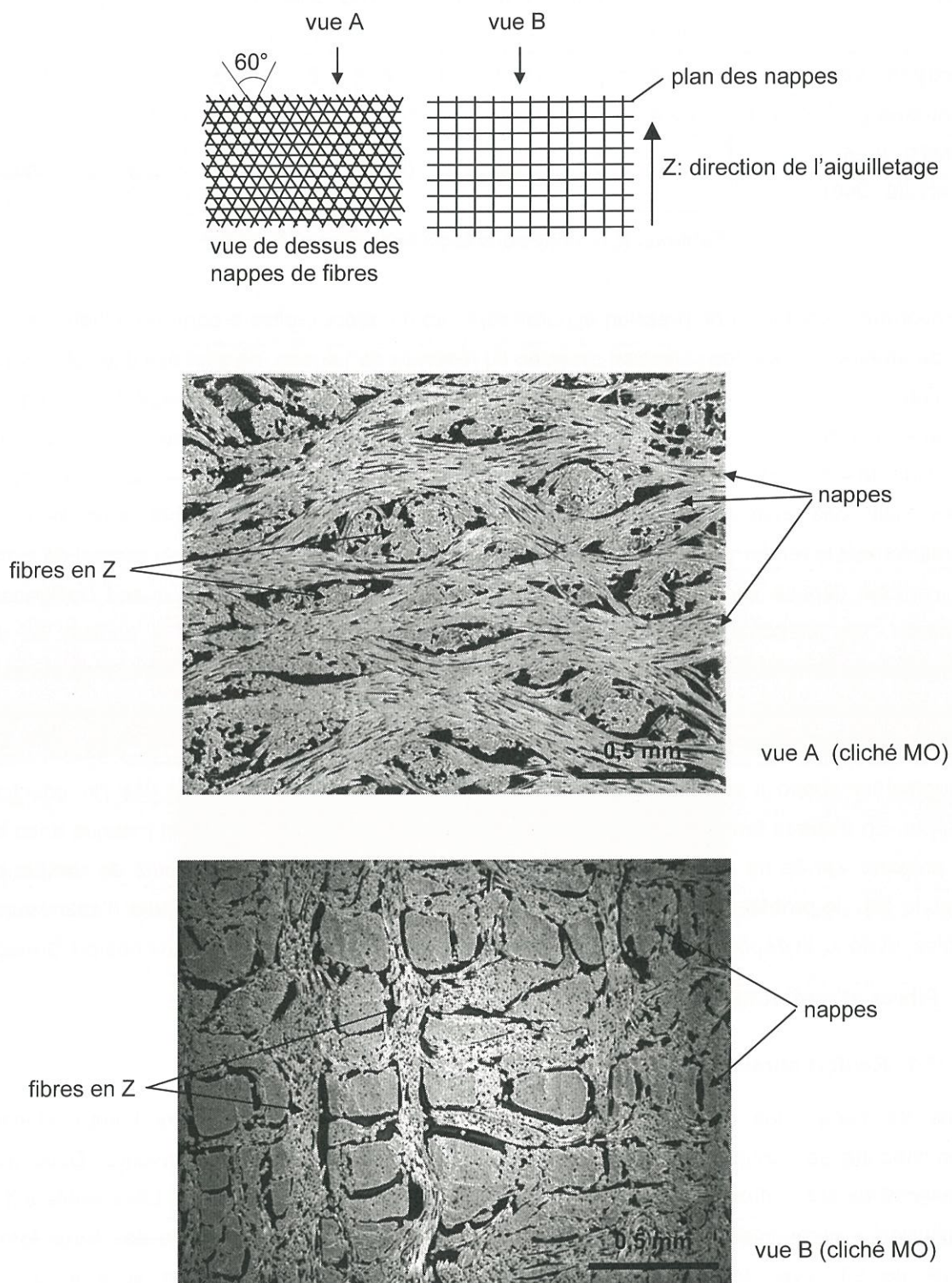


Fig. II.8: architecture des préformes fibreuses

Les fibres, plus ou moins circulaires, ont, après traitement à haute température, un diamètre de 7 à 8  $\mu\text{m}$ . L'aspect strié de leur surface est dû au procédé de filage du précurseur organique et à la transformation organique/minérale (fig. II.9). La masse volumique, déterminée par pycnomètre à l'hélium, des fibres T1 est de  $1,72 \text{ g.cm}^{-3}$  et de  $1,83$  pour les fibres T2. Leurs surfaces spécifiques, mesurées par la méthode BET, à partir de krypton, sont faibles,  $0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les fibres T1 et  $3,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les fibres T2.

La plupart des composites qui seront présentés dans ce chapitre contiennent des fibres T2. Un C/C a toutefois été réalisé à partir de fibres T1 (cf. 4.1).

Par ailleurs, une étude récente a montré que la modification de la surface de ces fibres par un traitement à base d'acide nitrique pouvait améliorer les propriétés des C/C [Labrucquère 1998]. Afin de déterminer si cette attaque acide a également une influence sur les propriétés tribologiques des composites, deux traitements différents ont été réalisés sur des fibres T2.

Le premier traitement (traitement 1) consiste à plonger une préforme dans de l'acide nitrique fumant et bouillant pendant dix minutes. Dans le deuxième (traitement 2), les fibres sont immergées dans un mélange  $\text{HNO}_3$  fumant +  $\text{HCl}$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pendant une heure à température ambiante. En raison de la quantité importante de vapeurs corrosives qui est produite durant ces traitements, l'opération est réalisée dans une ampoule reliée à un condenseur à boules (fig. II.10). Après quoi, les préformes sont lavées, deux fois quinze minutes, à l'eau distillée bouillante.

Observées par microscopie électronique à balayage, les fibres présentent le même aspect, avant et après l'attaque acide et les diamètres n'ont pratiquement pas varié. En revanche, la surface spécifique des fibres traitées 10 minutes dans  $\text{HNO}_3$  bouillant a légèrement diminué, puisqu'elle passe de  $3,6$  à  $1,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ce traitement a également pour effet de réduire le taux des impuretés (tableau II.2).

Nature des fibres	Taux d'impuretés (ppm)							
	Ca	Na	K	Fe	Mg	Cu	Al	P
Fibres T2	23	15	23	<2	60	<2	8	<2
Fibres T2 + traitement 1	15	1	4	<2	10	1	10	2

Tableau II.2 : influence de l'attaque acide (10 min. dans  $\text{HNO}_3$  bouillant) sur le taux d'impuretés des fibres de carbone<sup>(\*)</sup>

#### 4. Présentation des composites C/C

Seuls sont présentés ici les composites destinés à la réalisation des échantillons de tribologie. D'autres matériaux ont été fabriqués (dépôts sur substrats plans ou sur fibres d'alumine), notamment dans le cadre des investigations menées pour préciser la nature des pyrocarbones. Ces matériaux particuliers sont décrits au chapitre III.

(\*) analyses effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison



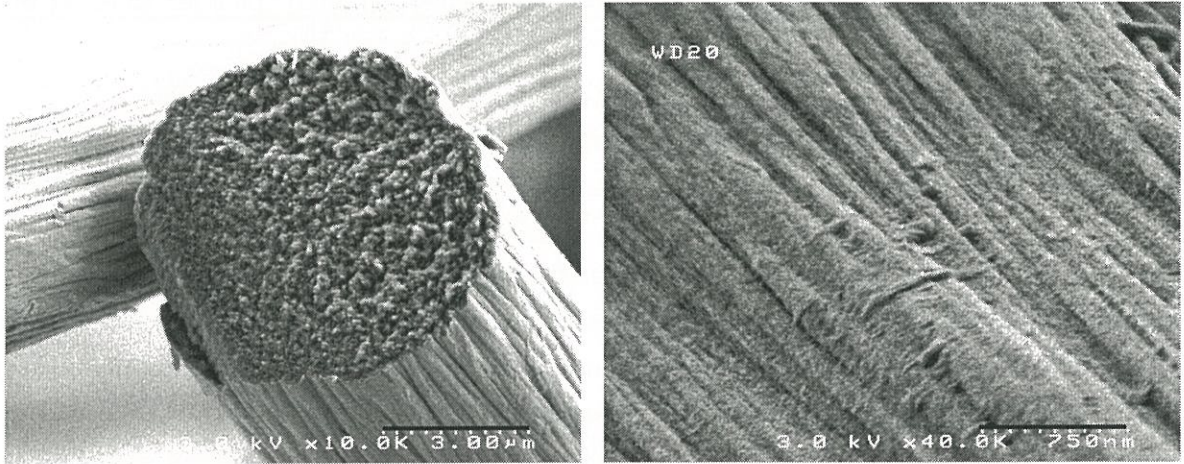


Fig.II.9: fibre de carbone T2 (clichés MEB)

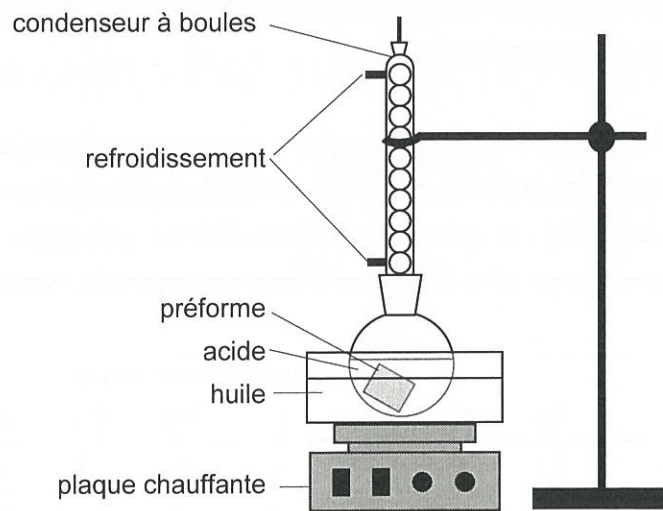


Fig.II.10: schéma du montage employé pour le traitement acide des préformes

#### 4.1. C/C réalisés par CVI isotherme-isobare

Deux composites C/C ont été réalisés par I-CVI à partir de préformes fibreuses T1 et T2. La relative lenteur de ce procédé d'infiltration, quand il est conduit dans les conditions classiques de l'I-CVI, à basse pression, basse température et à partir de gaz naturel, nécessite deux cycles de densification de plusieurs centaines d'heures chacun, pour parvenir à une porosité finale des matériaux voisine de 12%.

*Remarque : les porosités mentionnées dans tout ce chapitre sont obtenues à partir des pièces écroutées (usinage des surfaces pour ôter la croûte de carbone qui obture la porosité de surface), mais avant l'usinage des échantillons de tribologie. Elle sont déterminées par la méthode de la triple pesée. Le poids de la pièce est d'abord mesuré dans l'eau après une heure de cycles compression/détente, pour permettre à l'eau d'infiltrer les porosités ouvertes. Puis la pièce est pesée pleine d'eau et enfin sèche.*

Le pyrocarbone déposé par I-CVI dans les deux cas (fibres T1 et T2) est d'anisotropie élevée, avec un angle d'extinction de 22°.

Le composite réalisé à partir des fibres T1 porte la référence LRICVI, le second est appelé LRICVIR (R comme référence).

#### 4.2. C/C réalisés par CVI pulsée en pression

Quatre C/C différents ont été densifiés par P-CVI, 3 sont à matrice ex-toluène et le dernier à matrice ex-propane. Dans tous les cas, les fibres impliquées sont des fibres T2, mais deux des composites ex-toluène sont renforcés par des fibres ayant subi, en plus, les traitements acides décrits au § 3.2.

Ces composites ont été densifiés dans les conditions mentionnées plus haut. Chaque cycle de densification est conduit jusqu'à obturation de la porosité ouverte, ce qui représente :

- Pour le toluène, 102000 pulses soit 85 heures de durée totale d'infiltration (ou 56<sup>H</sup>40 de temps de séjour cumulé). La prise de masse est alors de 310%.
- Pour le propane, 120000 pulses soit 100 heures de durée totale d'infiltration (ou 66<sup>H</sup>40 de temps de séjour cumulé). La prise de masse est alors de 280%.

La mesure de la porosité après l'écroutage des pièces, révèle qu'il n'est pas utile de poursuivre la densification au delà du premier cycle. Leur densification a donc été réalisée en une seule étape.

Les trois composites ex-toluène portent les références, LRT<sub>0</sub>, LRT<sub>0</sub>H1 et LRT<sub>0</sub>H2. LRT<sub>0</sub> à matrice de type laminaire « rugueux » est pourvu de fibres T2. H1 désigne le traitement des fibres à l'acide nitrique n°1, et H2 le deuxième. Le C/C à matrice ex-propane est désigné par la référence LLPro.

#### 4.3. C/C traités à haute température

Des C/C de types LRT<sub>0</sub> et LRICVI ont été traités à 2200°C suivant des procédures identiques (fig. II.11). Ils portent respectivement les références LRT<sub>0</sub>22 et LRICVI22.

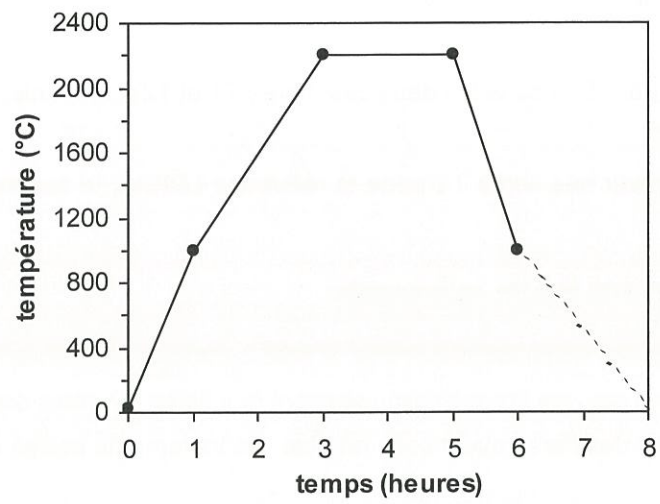


Fig. II.11: description du traitement haute température (2200°C)

Un C/C LRT<sub>o</sub> a été traité à une température plus élevée, environ 2600°C (LRT<sub>o</sub>26). Toutefois, la procédure ne peut être rapportée, car, en raison de problèmes techniques, la montée en température a dû être effectuée en plusieurs fois. Ce composite est malgré tout mentionné car il présente une particularité tribologique intéressante.

#### 4.4. Résumé

Les principales caractéristiques des différents C/C décrits ci-dessus sont résumées dans le tableau II.3.

référence	traitement des fibres	mode de densification	précurseur	Ae (°)	porosité (%)	THT composite (°C)
LRICVI	T1	I-CVI	gaz naturel	22	12,5	néant
LRICVIR	T2	I-CVI	gaz naturel	22	10,5	néant
LRT <sub>o</sub>	T2	P-CVI	toluène	22	10,5	néant
LLPro	T2	P-CVI	propane	12	9,8	néant
LRT <sub>o</sub> H1	T2 +HNO <sub>3</sub> (1)	P-CVI	toluène	22	10,5	néant
LRT <sub>o</sub> H2	T2 +HNO <sub>3</sub> (2)	P-CVI	toluène	22	10,5	néant
LRICVI22	T1	I-CVI	gaz naturel	22	n.m.	2200
LRT <sub>o</sub> 22	T2	P-CVI	toluène	22	n.m.	2200
LRT <sub>o</sub> 26	T2	P-CVI	toluène	22	n.m.	2600 ?

Tableau II.3 : caractéristiques principales des différents C/C

Ae : angle d'extinction de la croix de Malte

THT : traitement haute température

n.m. : non mesurée

#### 5. Présentation des composites C/C-SiC

Les cinq composites C/C-SiC de l'étude ont été réalisés par P-CVI à partir de préformes de fibres T2. Les matrices sont majoritairement constituées de pyrocarbone déposé à partir de toluène. Trois des composites (CCS1F, CCS1I et CCS1M) n'ont qu'une couche de SiC de position variable dans la matrice. Le matériau CCS3 en contient 3 de positions et d'épaisseurs similaires à celles des C/C-SiC précédents. Enfin le composite CCS15 a été réalisé de sorte que ces 3 couches précédentes soient dispersées en 15 dépôts d'épaisseur beaucoup plus faible.

La manière dont les cycles d'infiltration ont été conduits est indiquée au tableau II.4. La durée de dépôt des séquences représente le temps de séjour cumulé des gaz dans le réacteur pour la séquence considérée, alors que la durée totale des séquences désigne le temps nécessaire d'infiltration (toutes étapes des pulses comprises) pour réaliser la séquence correspondante. Les lettres F, I et M des références des composites à une seule couche correspondent respectivement aux mots Fibre, Interphase et Matrice indiquant par là, la position du dépôt de SiC dans la matrice de

pyrocarbone, soit, contre les fibres, précédée d'une interphase de pyrocarbone ou à l'extérieur des fils.

référence	séquences (pulses)	durée des séquences totale/dépôt	cycle complémentaire	durée totale d'infiltration/de dépôt
<b>CCS1F</b>	SiC (10000) PyC (100000)	5 <sup>H</sup> 33 / 2 <sup>H</sup> 47 83 <sup>H</sup> / 55 <sup>H</sup> 33	néant	88 <sup>H</sup> 53 / 58 <sup>H</sup> 20
<b>CCS1I</b>	PyC (2000) SiC (10000) PyC (100000)	1 <sup>H</sup> 40 / 1 <sup>H</sup> 07 5 <sup>H</sup> 33 / 2 <sup>H</sup> 47 83 <sup>H</sup> / 55 <sup>H</sup> 33	néant	90 <sup>H</sup> 33 / 59 <sup>H</sup> 27
<b>CCS1M</b>	PyC (36000) SiC (8000) PyC (64000)	30 <sup>H</sup> / 20 <sup>H</sup> 4 <sup>H</sup> 27 / 2 <sup>H</sup> 13 53 <sup>H</sup> 20 / 35 <sup>H</sup> 33	néant	87 <sup>H</sup> 47 / 57 <sup>H</sup> 47
<b>CCS3</b>	SiC (10000) PyC (1500) SiC (10000) PyC (33000) SiC (8000) PyC (64000)	5 <sup>H</sup> 33 / 2 <sup>H</sup> 47 1 <sup>H</sup> 15 / 0 <sup>H</sup> 50 5 <sup>H</sup> 33 / 2 <sup>H</sup> 47 27 <sup>H</sup> 30 / 18 <sup>H</sup> 20 4 <sup>H</sup> 27 / 2 <sup>H</sup> 13 53 <sup>H</sup> 20 / 35 <sup>H</sup> 33	PyC 15000 pulses 12 <sup>H</sup> 30/8 <sup>H</sup> 20	110 <sup>H</sup> 08 / 70 <sup>H</sup> 50
<b>CCS15</b>	SiC (1850) x15 PyC (2350) x15 PyC (64000)	1 <sup>H</sup> 02 / 0 <sup>H</sup> 31 x15 1 <sup>H</sup> 57 / 1 <sup>H</sup> 18 x15 53 <sup>H</sup> 20 / 35 <sup>H</sup> 33	PyC 15000 pulses 12 <sup>H</sup> 30/8 <sup>H</sup> 20	110 <sup>H</sup> 37 / 71 <sup>H</sup> 11

Tableau II.4 : description des cycles d'infiltration des composites C/C-SiC

Les matériaux CCS3 et CCS15 ont dû être réinfiltrés après le premier cycle de densification en raison d'une porosité trop importante après écrouissage. De tous les composites réalisés par P-CVI, ceux-ci sont les seuls à ne pas avoir atteint la porosité adéquate au terme du premier cycle. C'est l'infiltration du carbure de silicium qui en est responsable. En effet, à 1000°C le précurseur MTS est très réactif, si bien que le gradient de densification, dans ces conditions, est bien plus important qu'avec les hydrocarbures propane ou toluène. Ces conditions ont été retenues malgré ce défaut, car le réduire signifierait également diminuer la vitesse de dépôt du SiC, laquelle est déjà très faible (environ 25 nm par heure d'infiltration).

Les figures II.12 à 16 représentent les surfaces polies de différents C/C-SiC. La position de la couche de SiC du composite CCS1M fait de ce matériau, l'échantillon le moins riche en SiC, non seulement parce que son dépôt de SiC est plus fin que ceux de ses homologues mais surtout parce que la couche étant déposée à l'extérieur des torons, la surface de dépôt est beaucoup plus faible. L'observation des couches de SiC du composite CCS15 semble indiquer qu'elles ne sont pas continues, ce que confirme l'image prise à fort grossissement (fig. II.17). Ce phénomène, n'est pas gênant dans la mesure où le but recherché était de disperser plus finement le SiC. Cette nucléation des cristaux de SiC sur des sites préférentiels n'a, par ailleurs, rien d'étonnant et a déjà été décrite [Lespiaux 1992].

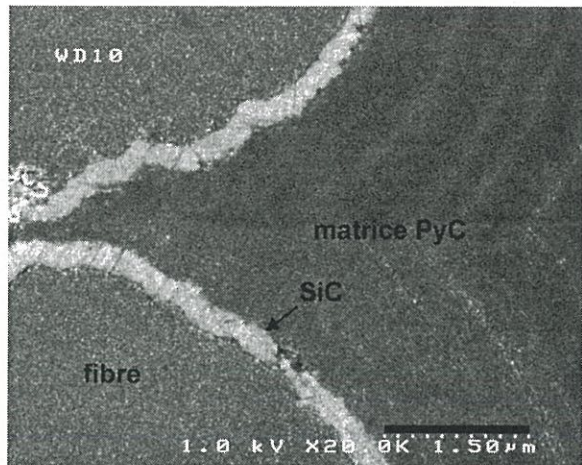
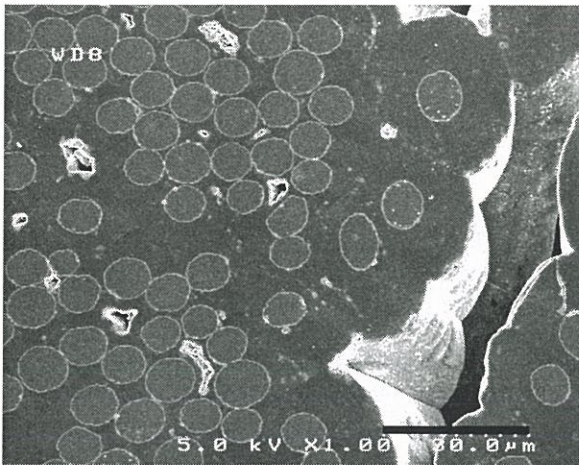


Fig. II.12: surface polie du composite CCS1F (clichés MEB)

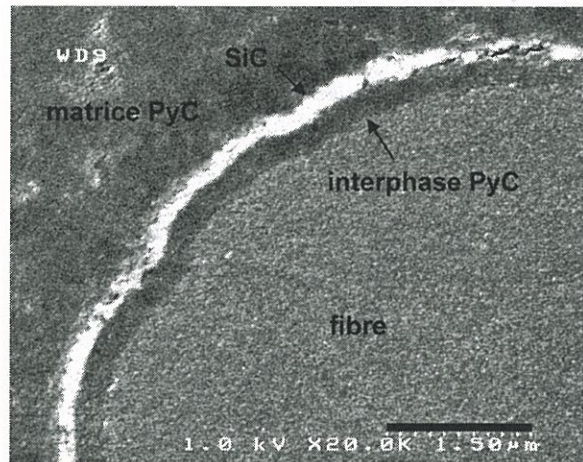
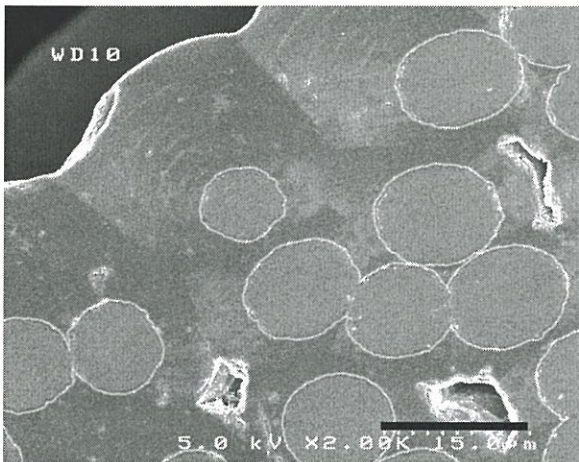


Fig. II.13: surface polie du composite CCS1I (clichés MEB)

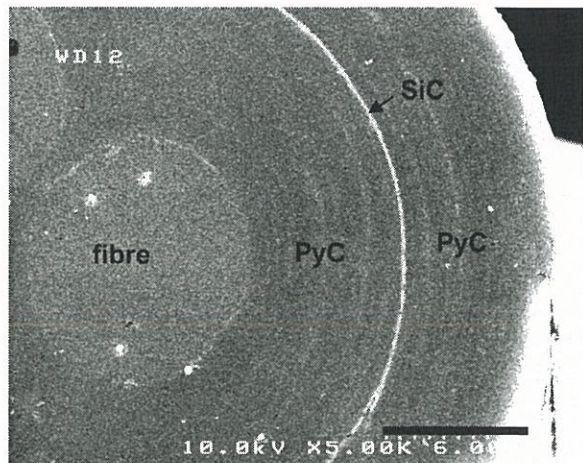
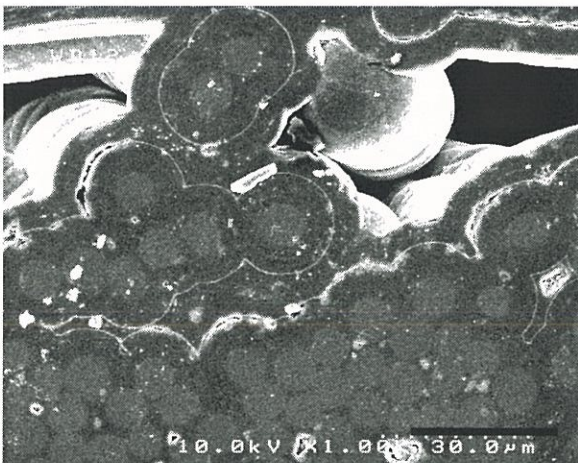


Fig. II.14: surface polie du composite CCS1M (clichés MEB)

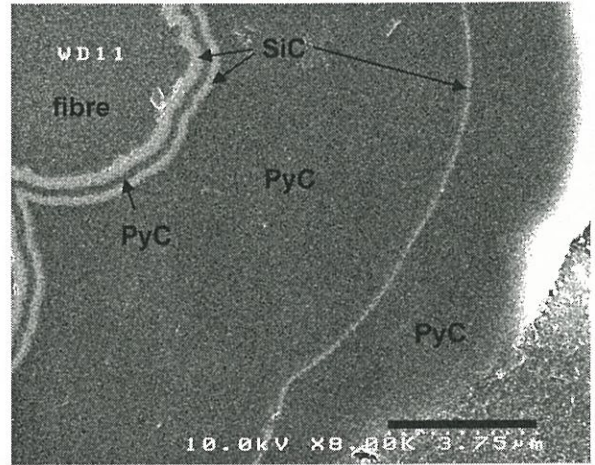
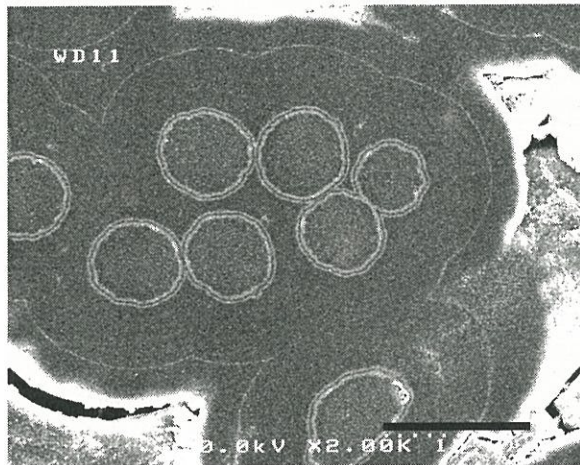


Fig. II.15: surface polie du composite CCS3 (clichés MEB)

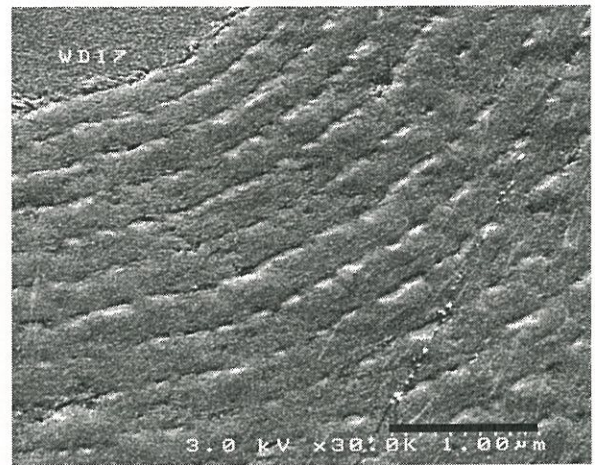
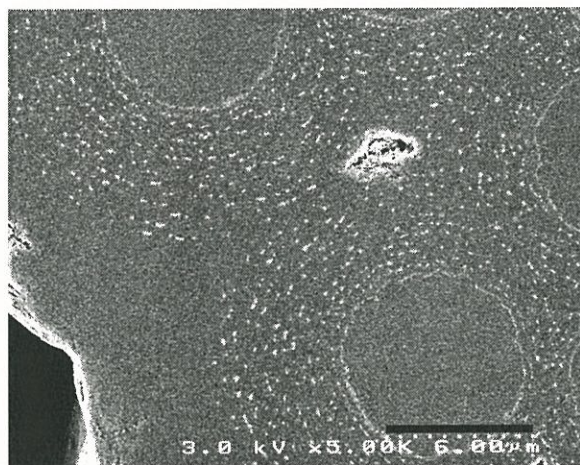


Fig. II.16: surface polie du composite CCS15 (clichés MEB)

(15 couches de SiC dans la matrice de carbone apparaissant sous forme de pointillés blancs (gauche) ou de sillons discontinus (droite) autour des fibres)

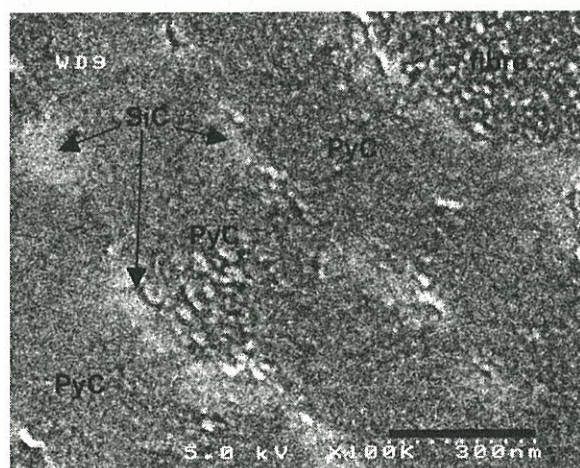


Fig. II.17: surface polie du composite CCS15 (cliché MEB à fort grossissement)

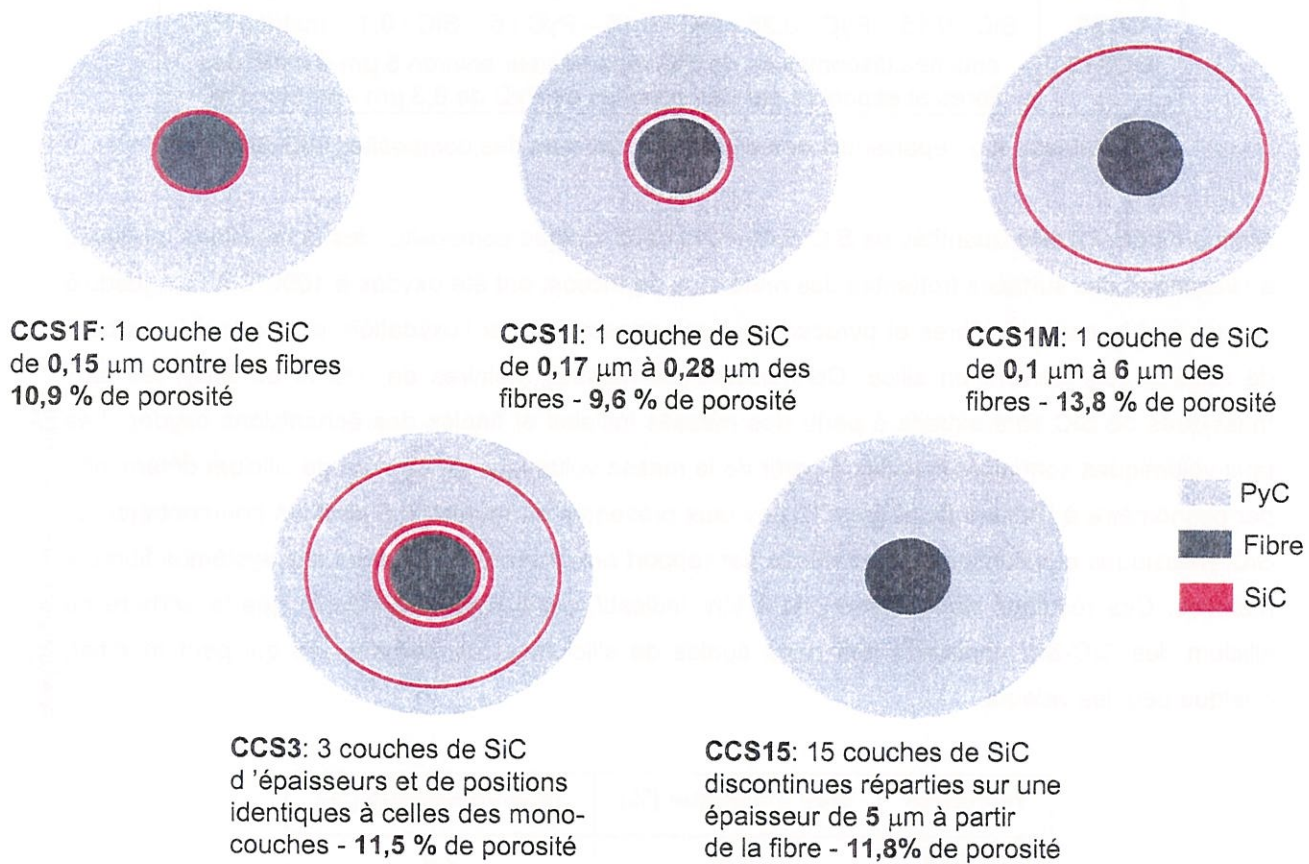


Fig. II.18: représentation schématique des matériaux C/C-SiC



Le schéma de la figure II.18 permet d'avoir une vue globale de l'ensemble des C/C-SiC. La porosité des pièces écrouées ainsi que l'épaisseur moyenne des couches de SiC, mesurée au niveau des surfaces frottantes des échantillons de tribologie, sont mentionnées au tableau II.5.

référence	épaisseur moyenne des différentes couches ( $\mu\text{m}$ ) désignées, dans l'ordre, à partir des fibres
<b>CCS1F</b>	SiC : 0,15 – matrice PyC
<b>CCS1I</b>	PyC : 0,28 – SiC : 0,17 – matrice PyC
<b>CCS1M</b>	PyC : 6 (bordure de fil seulement) – SiC : 0,1 – matrice PyC
<b>CCS3</b>	SiC : 0,15 – PyC : 0,25 – SiC : 0,15 – PyC : 6 – SiC : 0,1 – matrice PyC
<b>CCS15</b>	couches discontinues de SiC réparties sur environ $5 \mu\text{m}$ à partir des fibres et séparées par des couches de PyC de $0,3 \mu\text{m}$ - matrice PyC

Tableau II.5 : épaisseurs des différentes couches des composites C/C-SiC

Afin de déterminer les quantités de SiC contenues dans chaque composite, des échantillons, prélevés au voisinage des surfaces frottantes des matériaux de friction, ont été oxydés à  $1000^\circ\text{C}$  à l'air, jusqu'à ce que tout le carbone (fibres et pyrocarbone) soit consommé par l'oxydation, et que tout le carbure de silicium soit converti en silice. Connaissant les masses molaires de SiC et de  $\text{SiO}_2$ , les taux massiques de SiC sont extraits à partir des masses initiales et finales des échantillons oxydés. Les taux volumiques sont alors calculés à partir de la masse volumique du carbure de silicium déterminée par pycnomètre à l'hélium ( $3,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Les taux présentés au tableau II.6 sont les pourcentages de SiC, massiques et volumiques, déterminés par rapport aux masses et volumes des systèmes fibres + matrices. Ces résultats doivent être pris à titre indicatif, car il n'est pas certain que le carbure de silicium des C/C-SiC contienne des parts égales de silicium et de carbone, ce qui peut modifier, quelque peu, les valeurs.

référence	taux massique (%)	taux volumique (%)
<b>CCS1F</b>	4,5	2,9
<b>CCS1I</b>	3,7	2,4
<b>CCS1M</b>	0,7	0,4
<b>CCS3</b>	9,4	6,2
<b>CCS15</b>	7,1	4,6

Tableau II.6 : taux de SiC, massiques et volumiques, des C/C-SiC

## 6. Conclusion

Un procédé de densification par CVI pulsée en pression a été mis au point, sur la base de l'expérience acquise par le Laboratoire dans ce domaine. Le réacteur, de dimensions volontairement réduites, permet la réalisation très rapide de différents composites, aussi bien C/C que C/C-SiC. Typiquement, une semaine suffit à la densification d'un nouveau matériau. En outre, l'autonomie de cet appareil ne rend pas nécessaire la présence d'un opérateur, ce qui facilite considérablement le travail.

L'emploi de différents précurseurs comme le toluène ou le propane permet de contrôler l'anisotropie des dépôts de pyrocarbone. La dispersion et le taux de carbure de silicium dans les matrices de pyrocarbone sont aisément modifiables et parfaitement connus.



## **Chapitre III**

**Nature des dépôts de PyC et de SiC  
Relation entre les propriétés des C/C  
et la nature de leur matrice**

the 1990s, the number of people in the population aged 65 and over has increased from 10.3 to 14.7% (Table 1).

There are a number of reasons for the increase in the number of people aged 65 and over. One of the main reasons is the increase in life expectancy. In 1990, the life expectancy at birth was 75.4 years for men and 80.3 years for women. By 2000, this had increased to 77.3 years for men and 82.1 years for women (Table 1). This increase in life expectancy is due to a number of factors, including improvements in medical care, better nutrition, and a healthier lifestyle.

Another reason for the increase in the number of people aged 65 and over is the increase in the number of people who are surviving into old age. In 1990, the number of people aged 65 and over was 10.3% of the population. By 2000, this had increased to 14.7% of the population. This increase is due to a number of factors, including improvements in medical care, better nutrition, and a healthier lifestyle.

The increase in the number of people aged 65 and over has a number of implications for society. One of the main implications is the increase in the number of people who are dependent on others for care. In 1990, there were 1.3 million people aged 65 and over who were dependent on others for care. By 2000, this number had increased to 2.1 million people (Table 1).

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to an increase in the number of people who are living alone. In 1990, there were 1.3 million people aged 65 and over who were living alone. By 2000, this number had increased to 2.1 million people (Table 1). This increase is due to a number of factors, including improvements in medical care, better nutrition, and a healthier lifestyle.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to an increase in the number of people who are living in care homes. In 1990, there were 1.3 million people aged 65 and over who were living in care homes. By 2000, this number had increased to 2.1 million people (Table 1). This increase is due to a number of factors, including improvements in medical care, better nutrition, and a healthier lifestyle.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to an increase in the number of people who are living in residential care. In 1990, there were 1.3 million people aged 65 and over who were living in residential care. By 2000, this number had increased to 2.1 million people (Table 1). This increase is due to a number of factors, including improvements in medical care, better nutrition, and a healthier lifestyle.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to an increase in the number of people who are living in nursing homes. In 1990, there were 1.3 million people aged 65 and over who were living in nursing homes. By 2000, this number had increased to 2.1 million people (Table 1). This increase is due to a number of factors, including improvements in medical care, better nutrition, and a healthier lifestyle.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to an increase in the number of people who are living in residential care. In 1990, there were 1.3 million people aged 65 and over who were living in residential care. By 2000, this number had increased to 2.1 million people (Table 1). This increase is due to a number of factors, including improvements in medical care, better nutrition, and a healthier lifestyle.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to an increase in the number of people who are living in nursing homes. In 1990, there were 1.3 million people aged 65 and over who were living in nursing homes. By 2000, this number had increased to 2.1 million people (Table 1). This increase is due to a number of factors, including improvements in medical care, better nutrition, and a healthier lifestyle.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to an increase in the number of people who are living in residential care. In 1990, there were 1.3 million people aged 65 and over who were living in residential care. By 2000, this number had increased to 2.1 million people (Table 1). This increase is due to a number of factors, including improvements in medical care, better nutrition, and a healthier lifestyle.

## 1. Introduction

Ce chapitre est en grande partie consacré à l'analyse des dépôts de pyrocarbone et de carbure de silicium, sommairement évoqués lors du chapitre précédent. Plus particulièrement, d'importants moyens ont été mis en œuvre afin de rechercher les différences existant entre le pyrocarbone déposé par P-CVI à partir de toluène et celui réalisé par I-CVI à partir de gaz naturel, tous deux ayant des anisotropies les positionnant dans la même catégorie : laminaire rugueux.

Par ailleurs, quelques propriétés mécaniques et thermiques des différents composites C/C introduits au chapitre II ont été déterminées. Les résultats sont présentés dans ce chapitre, de manière à établir une première relation entre la nature des matrices et les propriétés des matériaux, avant d'aborder le chapitre IV entièrement consacré à la caractérisation tribologique.

## 2. Procédés expérimentaux

### 2.1. Réalisation de matériaux spécifiques

Afin d'étudier certaines caractéristiques des dépôts, de nouveaux matériaux, différents de ceux décrits dans le chapitre précédent, ont été réalisés. Des dépôts sur substrats plans ont été nécessaires pour l'analyse SIMS. Des feutres de fibres d'alumine ont été densifiés pour déterminer la densité des pyrocarbones et permettre leur caractérisation par diffraction des rayons X, indépendamment de la fibre de carbone. Enfin, un dépôt de SiC de 2  $\mu\text{m}$  dans une préforme de fibres de carbone a permis la plupart des analyses visant à caractériser le SiC.

#### 2.1.1. Composites alumine/carbone

Des feutres de fibres d'alumine ont été densifiés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la réalisation des différents composites C/C. Ces feutres ont été insérés, préalablement à l'infiltration, dans des préformes de fibres de carbone, de manière à reproduire le mieux possible les conditions qui règnent au cœur des C/C lors de leur densification.

Malgré ces précautions, l'emploi d'un nouveau substrat, ne garantit pas que les pyrocarbones, déposés au sein des feutres d'alumine et dans les préformes de carbone, soient strictement identiques. Toutefois, selon certaines des analyses qui seront présentées dans ce chapitre, il semble que la nature des carbonés, du moins dans la masse, n'a pas été affectée par le changement de substrat.

Trois composites alumine/C ont été densifiés à partir des pyrocarbones I-CVI, P-CVI ex-propane et P-CVI ex-toluène.

#### 2.1.2. Dépôts de carbone sur substrats plans

A l'image des composites alumine/C, trois dépôts plans de pyrocarbone ont été réalisés par I-CVI, par PCVI ex-propane et par P-CVI ex-toluène. Là encore, la principale préoccupation a été de reproduire les conditions d'infiltration pour que les pyrocarbones déposés sur les substrats plans aient les

mêmes caractéristiques que ceux infiltrés dans les C/C, du moins dans la masse. Pour ce faire, les substrats plans (des pastilles de SiC fritté) ont été placés au cœur de préformes partiellement densifiées, découpées puis collées à l'aide d'une colle à base de carbone (voir fig. III.1).

### 2.1.3. Composite C/SiC

La très grande finesse des couches de SiC des composites C/C-SiC limite les possibilités de caractérisation. Un composite C/SiC a donc été réalisé spécialement. Il se compose de fibres de carbone identiques à celles des C/C ou C/C-SiC et d'une matrice de SiC d'environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et infiltrée dans les mêmes conditions que celles choisies pour le dépôt du SiC des C/C-SiC.

## 2.2. Méthodes d'analyse des dépôts

Il ne s'agit pas ici de décrire en détails les techniques de caractérisation employées, mais simplement de préciser les conditions dans lesquelles les analyses ont été effectuées ou de mettre l'accent sur certaines méthodes particulières.

### 2.2.1. Microscopie optique en lumière polarisée

La microscopie optique en lumière polarisée est employée pour quantifier l'anisotropie de pyrocarbones déposés autour de fibres, en mesurant l'angle (Ae) formé par l'analyseur et le polariseur au moment de l'extinction de la croix de Malte (cf. 1.2.6.3). La mesure de cet angle est couramment employée pour différencier les pyrocarbones et constitue une de leurs principales caractéristiques. Par ailleurs, l'observation des pyrocarbones en lumière polarisée fait apparaître certains aspects de leur texture comme la croissance colonnaire.

### 2.2.2. Masses volumiques des dépôts

Les masses volumiques des différents composites sont mesurées à partir d'un pycnomètre à hélium et d'une balance. Les échantillons massifs sont placés dans le pycnomètre sans autre préparation que le découpage des pièces, rendu nécessaire par la taille réduite de la cellule,  $\varnothing 10 \times 20$  mm. Comme il s'agit de matériaux hétérogènes, la masse volumique mesurée correspond à la moyenne des masses volumiques de chaque constituant. Pour extraire la masse volumique de la matrice de pyrocarbone ou de carbure de silicium, il faut connaître soit le rapport des masses matrice/fibres, soit la porosité de l'échantillon et le taux volumique de fibres.

Les formules appliquées sont respectivement :

$$d_d = \frac{d_c \cdot d_f \cdot (1 - t_{mf})}{d_f - t_{mf} \cdot d_c}$$

$$d_d = d_c + \frac{t_{vf} \cdot (d_c - d_f)}{1 - t_{vf} - P_o}$$

$d_d$  : masse volumique du dépôt  
 $d_c$  : masse volumique du composite  
 $d_f$  : masse volumique des fibres  
 $t_{mf}$  : taux massique de fibres  
 $t_{vf}$  : taux volumique de fibres  
 $P_o$  : porosité

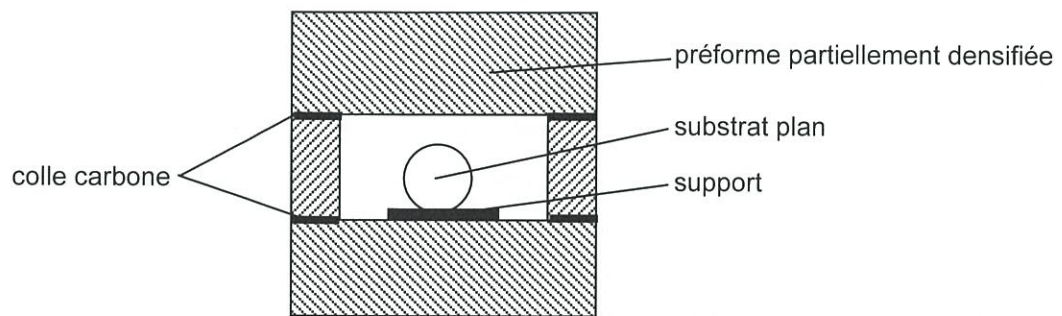


Fig. III.1: vue en coupe du montage réalisé pour les dépôts plans



### 2.2.3. Analyse SIMS

L'analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) a été utilisée pour déterminer les taux d'hydrogène des pyrocarbones. L'appareil employé ne permet pas de focaliser suffisamment le faisceau d'ions primaires ( $\text{Cs}^+$ ) pour analyser directement la matrice de carbone dans les composites. C'est pourquoi les dépôts de pyrocarbone sur substrats plans ont été nécessaires. Les échantillons sont utilisés sans préparation particulière et les dépôts sont analysés en profondeur sur plusieurs  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.4. Microspectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman est une méthode d'analyse structurale rapide et souple d'utilisation. Sa résolution spatiale est suffisamment élevée pour permettre l'étude des dépôts directement dans les composites. C'est à ces titres, que différents matériaux C/C et alumine/C y ont été soumis.

Les échantillons doivent être polis afin de permettre la mise au point du microscope sur les seules matrices des composites. Les acquisitions sont effectuées de 1000 à 1800  $\text{cm}^{-1}$  et les bandes  $E_{2g}$  et  $A_{1g}$  du carbone, ainsi enregistrées, sont alors ajustées par des fonctions pseudo-Voigt (mélange d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne) pour déterminer,  $\nu E_{2g}$ ,  $\Delta\nu E_{2g}$  et  $I_{A_{1g}}/I_{E_{2g}}$ , respectivement la fréquence de la bande  $E_{2g}$ , sa largeur à mi-hauteur et le rapport des intensités de  $A_{1g}$  sur  $E_{2g}$ . Ces données n'ont pu être obtenues, précisément, qu'à partir des pyrocarbones traités à haute température, car les bandes  $E_{2g}$  et  $A_{1g}$  des pyrocarbones non traités, du fait de leur grande largeur, masquent totalement une ou plusieurs bandes supplémentaires provoquées par des imperfections structurales, rendant la simulation très aléatoire.

### 2.2.5. Microsonde X et SEA

La microsonde X et la spectrométrie des électrons Auger (SEA) ont été employées pour analyser le carbure de silicium. La première technique permet d'établir précisément le rapport atomique silicium/carbone dans la masse des dépôts de SiC. Ensuite, le profil de concentration des ces éléments est déterminé par SEA.

La microsonde X a pour avantage sa grande précision de dosage, malheureusement sa résolution spatiale est médiocre. En revanche, le faisceau d'électrons utilisé comme source excitatrice en SEA, peut aisément être focalisé et la pénétration des électrons dans la matière se limite aux premières couches atomiques, si bien que la résolution de cette technique est excellente, surtout lorsque les profils sont réalisés en couplage avec un décapage ionique. La SEA n'est cependant qu'une méthode semi-quantitative, d'où l'intérêt de la microsonde X.

### 2.2.6. Diffraction des rayons X

L'organisation structurale des pyrocarbones et du carbure de silicium a été déterminée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre de géométrie  $\theta/2\theta$ .

Tous les échantillons analysés ont été légèrement broyés (30 min. dans un broyeur à billes en alliage Fe-Cr pour les composites non traités et 10 min. pour les C/C traités à haute température). Cette voie a été préférée à l'analyse directe sur échantillons massifs pour plusieurs raisons :

- Ne disposant pas des moyens nécessaires à l'usinage de pièces à faces parallèles et d'épaisseurs précises, il est très difficile de positionner correctement les échantillons au centre du montage. Notamment, la face analysée n'est jamais tangente au cylindre passant par la source, le détecteur et l'échantillon. Avec une poudre, le positionnement est plus facile et précis.
- Il y a des effets de texture, dus à l'architecture des préformes fibreuses. Certaines positions des domaines qui diffractent les rayons X sont privilégiées et dépendent de l'orientation de la préforme ainsi que de la coupe qui y a été réalisée. Une poudre offre une meilleure répartition aléatoire d'orientation des grains qui diffractent.
- L'introduction d'un étalon interne est beaucoup plus homogène dans une poudre

Par conséquent, l'emploi d'une poudre plutôt qu'un échantillon massif permet, dans le cas présent, l'obtention de résultats plus précis et plus reproductibles. Cette précision est nécessaire pour la caractérisation des pyrocarbones dont les paramètres structuraux, mesurés par diffraction, sont très proches. De plus, on peut penser que seule la texture à l'échelle micrométrique est affectée par le broyage et non la structure qui, elle, est préservée dans le grain (échelle nanométrique).

Afin d'évaluer l'effet du broyage sur les caractéristiques structurales du carbone, une série de mesures a été effectuée sur des fibres broyées 5, 15, 30 et 240 minutes. Les distances interréticulaires et longueurs de cohérence des raies 002 et 10 obtenues après ces différentes durées de broyage sont rassemblées dans le tableau III.1.

durée de broyage (min)	raie (002)		bande (10)	
	$d_{002}$ (pm)	$L_c$ (nm)	$d_{10}$ (pm)	$L_a$ (nm)
5	344,6	3,7	211,5	6,0
15	344,5	3,8	211,3	6,2
30	344,6	3,7	211,6	6,2
240	344,7	3,2	211,5	6,0

Tableau III.1 : influence de la durée du broyage sur les paramètres structuraux du carbone déterminés par diffraction des rayons X

Aucune différence notable n'a été enregistrée, en fonction de la durée de broyage, sur les caractéristiques des raies 002 et 10 du carbone des fibres, si ce n'est une faible diminution de  $L_c$  après 4 heures de broyage. A moins que la structure du carbone ne soit modifiée dès les cinq premières minutes de broyage, ce qui est peu probable, un broyage de 30 minutes n'a pas d'effet sur les mesures effectuées par diffraction des rayons X.

Les paramètres, position et largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, sont obtenus après ajustement des pics par des fonctions mathématiques Kew asymétriques, choisies pour leur grande efficacité à la simulation.

Les distances interréticulaires sont calculées à partir de l'angle de diffraction, conformément à la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

$\lambda$  : longueur d'onde de la radiation  $K_{\alpha 1} = 154,056$  pm  
 $d$  : distance interréticulaire de la famille de plans qui diffracte  
 $n$  : nombre d'ordres  
 $\theta$  : angle de diffraction

Afin d'obtenir des mesures précises, il est nécessaire de recaler la position des raies de diffraction. Cette opération est effectuée grâce à un étalon interne, du silicium, lequel est systématiquement mélangé aux poudres analysées. La principale erreur a pour origine un mauvais positionnement du plan moyen de diffraction de la poudre analysée par rapport au centre du cercle de focalisation (fig. III.2). Cet écart par rapport au centre du montage induit un décalage des raies qui varie en fonction de l'angle de diffraction :

$$\text{erreur} = d_{\text{exp}} - d_{\text{th}} \approx \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta_{\text{exp}})} - \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta_{\text{exp}} + \frac{H \cdot \sin(2\theta_{\text{exp}})}{2 \cdot R \cdot \sin(\theta_{\text{exp}})})}$$

$H$  : décalage par rapport au centre du montage  
 $R$  : rayon du cercle de focalisation  
 $2\theta_{\text{exp}}$  : angle de diffraction expérimental  
 $2\theta_{\text{th}}$  : angle de diffraction théorique  
 $d_{\text{exp}}$  : distance interréticulaire expérimentale  
 $d_{\text{th}}$  : distance interréticulaire théorique  
 $\lambda$  : longueur d'onde de la radiation  $K_{\alpha 1} = 154,056$  pm

La correction à effectuer consiste à mesurer la position expérimentale d'au moins 5 des raies de diffraction de l'étalon interne, puis à déterminer l'erreur à partir des positions théoriques du silicium. Ensuite, le terme  $H/2R$  est recherché par simulation de l'équation de la courbe ci-dessus. Il y a alors une bonne corrélation entre la courbe théorique et les positions expérimentales du silicium (fig. III.3). Enfin, les distances interréticulaires de la phase analysée sont corrigées à partir de la courbe théorique, précédemment établie à partir du silicium. Cette méthode et la qualité de l'appareillage de diffraction permettent d'obtenir une très bonne reproductibilité des mesures : les variations de distances interréticulaires corrigées, au cours d'essais répétés sur un même échantillon sont le plus souvent de l'ordre de quelques  $10^{-2}$  pm, quand la phase analysée est bien cristallisée.

Les longueurs de cohérence sont calculées suivant la loi de Scherrer :

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\Gamma \cdot \cos(\theta)}$$

$k$  : constante égale 1,84 ou 0,9 suivant la raie analysée (respectivement  $hk$  ou  $00l$ )  
 $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction due à l'effet de taille  
 $\lambda$  : longueur d'onde de la radiation  $K_{\alpha 1} = 154,056$  pm  
 $\theta$  : angle de diffraction

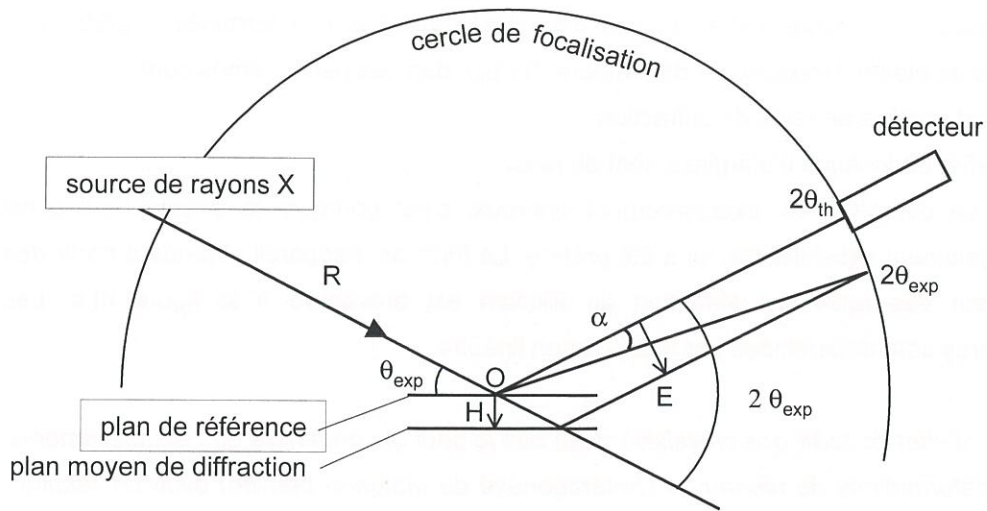


Fig. III.2: schéma illustrant le décalage des raies de diffraction occasionné par un décentrage de l'échantillon.  
remarque: le décalage est, ici, grossièrement exagéré

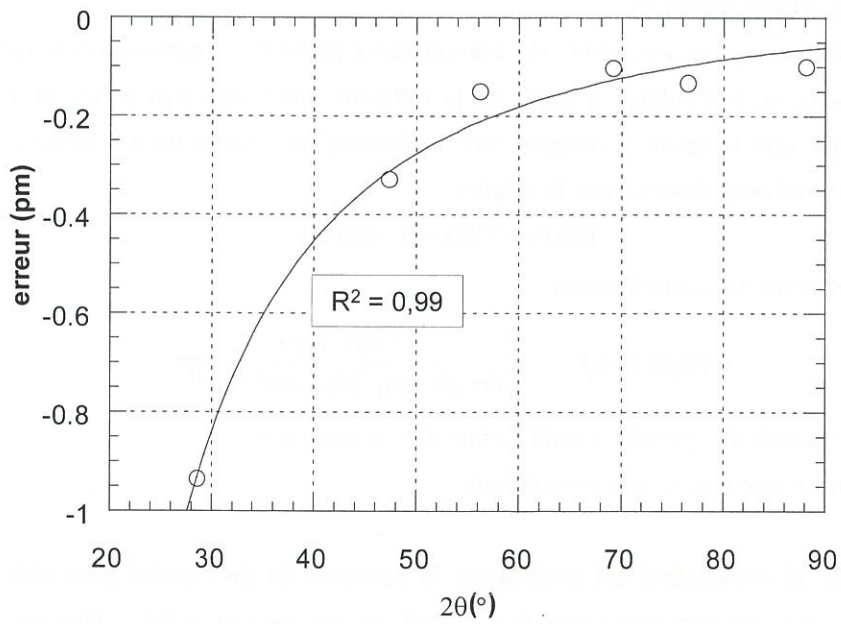


Fig. III.3: corrélation entre décalage des raies du silicium et courbe de simulation pour  $H = 0,233$  mm et  $R = 0,3$  m

Pour calculer  $\Gamma$ , il est nécessaire de connaître la fonction d'appareil, c'est-à-dire la largeur des raies de diffraction due uniquement aux effets intrinsèques à l'appareillage (largeur du faisceau de rayons X, géométrie). En principe, cette fonction d'appareil devrait être déterminée à partir des raies de diffraction d'un étalon, l'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ), dont les particularités sont :

- un grand nombre de raies de diffraction
- pas d'effet intrinsèque d'élargissement de raies

Toutefois, ce composé est excessivement onéreux, c'est pourquoi le silicium, qui constitue une solution également satisfaisante, lui a été préféré. La fonction d'appareil obtenue à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction du silicium est présentée à la figure III.4. Les valeurs intermédiaires sont déterminées par interpolation linéaire.

*Remarque : l'effet de taille des cristallites n'est pas le seul qui engendre des élargissements de raies. Les microdéformations de réseau ou l'hétérogénéité du matériau peuvent avoir un résultat similaire. L'effet des microdéformations n'entraîne, s'il existe, que de très faibles élargissements, généralement difficiles à mesurer, or les raies de diffraction des pyrocarbones bruts d'infiltration sont très larges, indiquant par là, que l'effet des microdéformations est négligeable. En revanche, l'hétérogénéité des dépôts peut avoir un effet concurrent de celui de taille, mais, cet aspect, nécessitant un traitement informatique beaucoup plus lourd, n'a pas été abordé, et tout l'élargissement des raies a été attribué à un effet de taille, avec les réserves que cela implique, quant à l'exactitude des résultats.*

#### Calcul du degré de graphitisation $P_1$

Le degré de graphitisation, ou probabilité de trouver deux plans de graphène consécutifs ayant des orientations graphitiques, est calculé à partir de la réflexion 11(2) des pyrocarbones traités à haute température. La méthode consiste à effectuer la transformée de Fourier de la fonction de modulation  $G_{hk}(l')$  extraite du profil expérimental par la relation :

$$I(hkl') = P'2\theta(hk) \cdot G_{hk}(l')$$

où  $P'2\theta(hk)$  est l'équation de Laue-Warren :

$$P'2\theta(hk) = k_j F^2 \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{4 \cdot \sin(\theta) \cdot (\sin^2(\theta) - \sin^2(\theta_0))^{0,5}}$$

$k_j$  : constante de la bande  $hk$ , ignorée quand l'intensité est arbitraire

$F$  : facteur de diffusion considéré comme constant

Comme la fonction de modulation est périodique, la transformée de Fourier peut être effectuée sur une demi-période, soit par exemple entre  $l'=1$  et  $l'=2$ , ce qui revient à échantillonner les intensités entre 11(1) et 11(2) ou sur l'intervalle  $79,15^\circ < 2\theta < 83,74^\circ$  (fig. III.5). Les coefficients de Fourier sont alors exprimés suivant la relation :

$$A_n(hk) = 2 \sum_{l'=1}^{l'=2} G_{hk}(l') \cdot \cos(\pi l' n) \cdot \delta l'$$

Le degré de graphitisation est calculé à partir de l'équation :

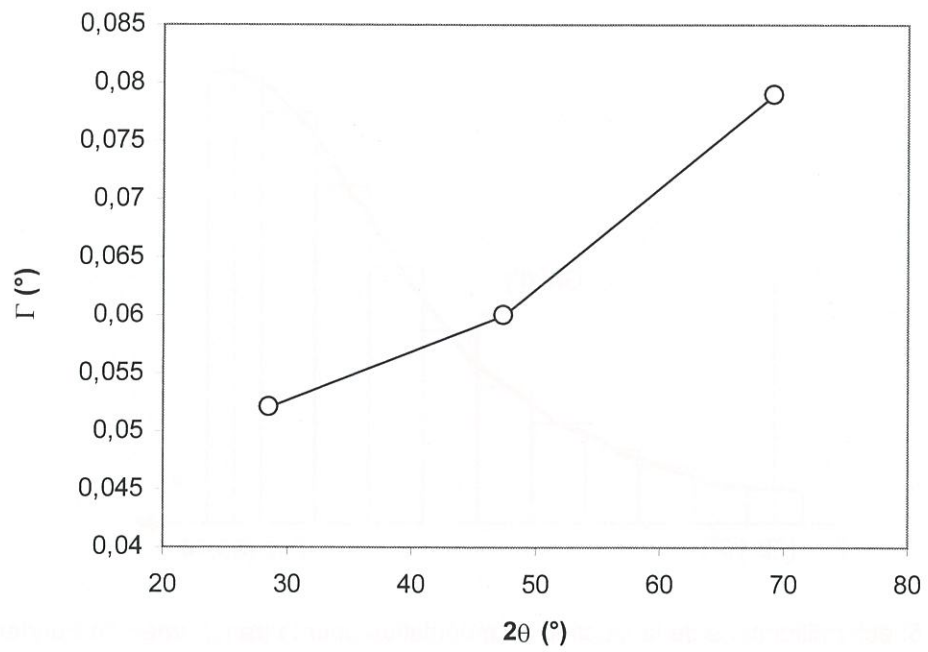


Fig. III.4: fonction d'appareil déterminée à partir d'une poudre de silicium

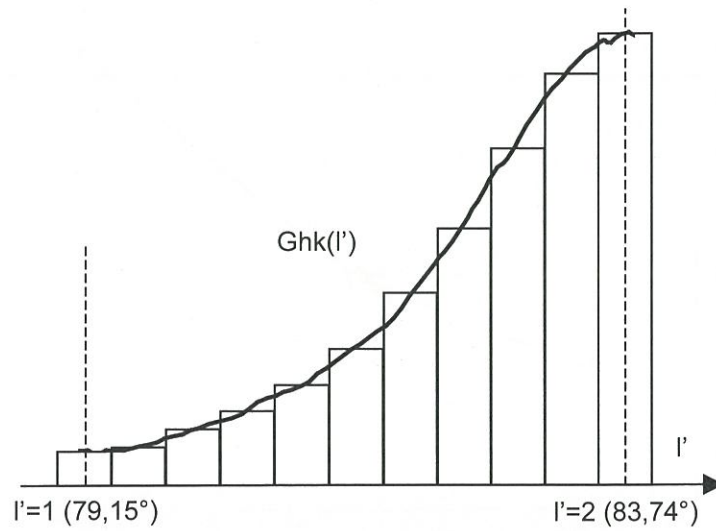


Fig. III.5: échantillonnage de la fonction de modulation pour la transformée de Fourier

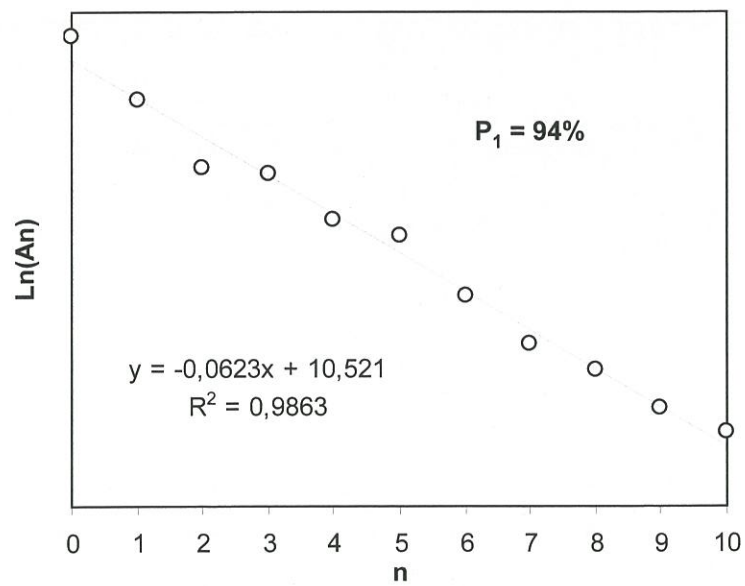


Fig. III.6: coefficients de Fourier  $A_n$  en fonction de l'indice  $n$  obtenus à partir de la raie (112) d'un graphite naturel (Dixon)  
 $\ln(P_1)$  = pente de la droite  $\ln(A_n)$  en fonction de  $n$

$$A_n = \left[ P_1 \cdot \left( 1 - \frac{1}{N} \right) \right]^n$$

où N est le nombre moyen de couches dans l'empilement cohérent. Généralement  $N > 20/30$  quand la graphitisation se produit, si bien que  $A_n \approx P_1^n$ . En reportant  $\ln(A_n)$  en fonction de n, la pente de la droite ainsi tracée est égale au logarithme du degré de graphitisation (fig. III.6).

### 2.2.7. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission a été employée pour comparer les structures et textures des pyrocarbones. Les échantillons analysés ont été prélevés directement dans les composites C/C présentés au chapitre II, puis préparés de manière classique (polissage mécanique, amincissement ionique).

En plus des observations des matrices en fond noir et fond clair, les mesures suivantes ont été réalisées :

- Angle d'orientation (OA)
- $L_2$

#### Angle d'orientation

La mesure de l'angle d'orientation est une manière de quantifier l'alignement des plans de graphène du pyrocarbone. Elle consiste à réaliser un diagramme de diffraction électronique d'une zone de la matrice, d'étendue précise et observée en section transversale autour d'une fibre. Cette technique est connue sous le nom de diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS). Le diaphragme employé sélectionne une zone au niveau de l'échantillon de 110 nm de diamètre. Quand l'anisotropie du pyrocarbone considéré n'est pas parfaite, la désorientation des domaines diffractants conduit à la formation de deux arcs dans le plan de diffraction (section de l'espace réciproque perpendiculaire au faisceau d'électrons). Ces arcs, issus de la diffraction des plans (002), s'ouvrent perpendiculairement au plan d'anisotropie. Le film, ainsi impressionné, est alors scanné, puis l'intensité le long des anneaux est simulée par deux gaussiennes, dont la largeur à mi-hauteur représente l'angle d'orientation (fig. III.7).

#### Longueur des plans de graphène ( $L_2$ )

$L_2$  représente la longueur moyenne des plans de graphène. Ce paramètre n'est pas accessible par diffraction des rayons X, car les plans des pyrocarbones non traités sont ondulés. Seules les parties cohérentes ( $L_a$ ) sont aptes à diffracter. Le mode haute résolution de la microscopie électronique en transmission permet de réaliser des images de ces plans, appelées images en franges de réseau.  $L_2$  est déterminé à partir de ces clichés, simplement en mesurant la longueur de plusieurs dizaines de ces plans, de façon statistique. Etant données les nombreuses limitations de la technique de haute résolution, cette méthode restera assez subjective, tant qu'une procédure d'analyse automatique n'aura pas été mise au point.



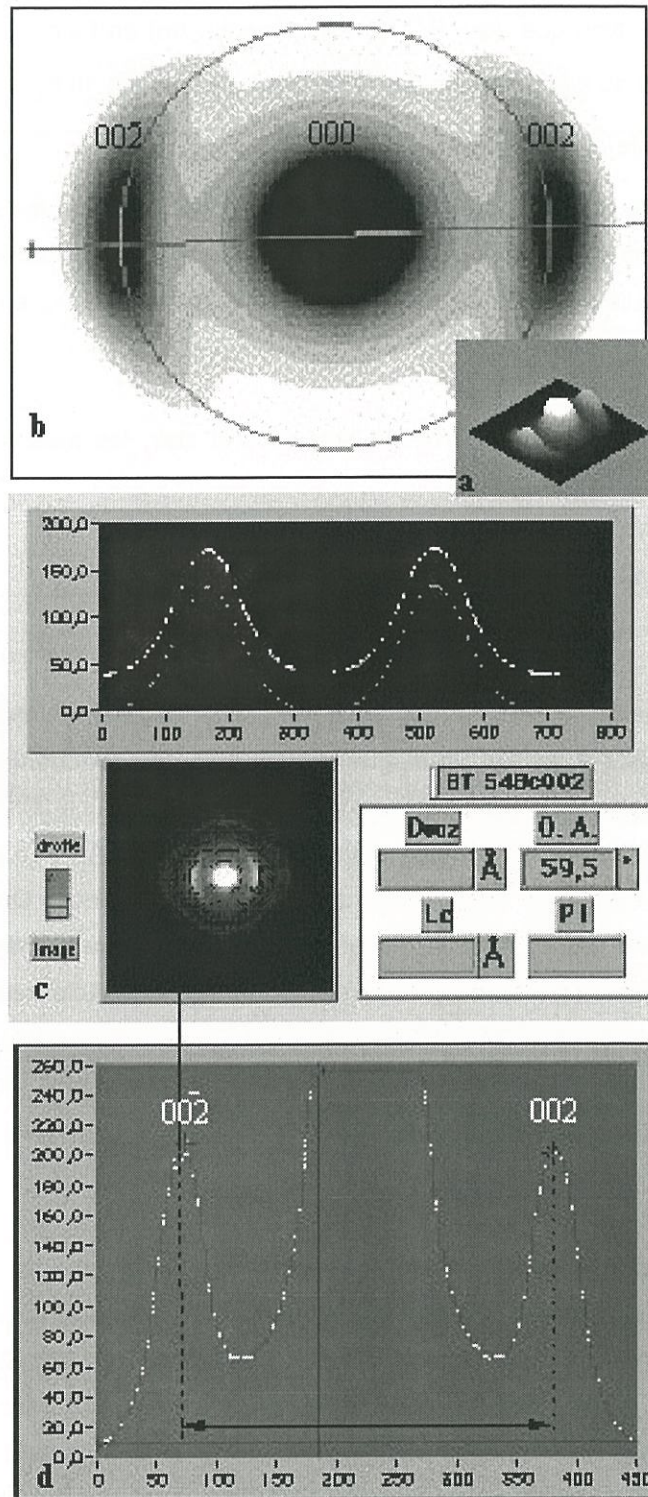


Fig. III.7: mesure de l'angle d'orientation à partir de clichés de diffraction électronique

## 2.3. Caractérisations mécanique et thermique

### 2.3.1. Diffusivité thermique à température ambiante

Les diffusivités thermiques à température ambiante des différents C/C et C/C-SiC, présentés au chapitre II, ont été déterminées par la méthode flash. Les composites sont usinés sous la forme de pastilles cylindriques de dimensions  $\varnothing 10 \times 5$  mm. La méthode consiste à échauffer une face des échantillons par un flash LASER, puis à enregistrer, en fonction du temps, l'élévation de température qui se produit au niveau de l'autre face (fig. III.8).

La diffusivité est alors calculée suivant la formule,  $\alpha = \frac{0,139 \cdot l^2}{\Gamma}$ , où  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $\Gamma$  le temps nécessaire pour que la température de la face opposée au flash atteigne la moitié de son maximum.

*Remarque : conductivité et diffusivité thermiques sont reliées par la relation  $K = \alpha \cdot \rho \cdot C$  où  $\rho$  est la densité du corps,  $C$  sa chaleur spécifique et  $K$  sa conductivité thermique.*

### 2.3.2. Macroducté

La détermination de la macroducté repose sur l'enfoncement, dans un composite, d'une bille d'acier de 10 mm de diamètre (fig. III.9). La macroducté, est établie à partir de la formule suivante, en prenant en compte la partie linéaire de la courbe, force appliquée sur la bille en fonction de son déplacement :

$$M = \frac{F - F_0}{2 \cdot \Pi \cdot R \cdot (h - h_0)}$$

$F - F_0$  : intervalle de forces sur lequel la courbe est linéaire

$h - h_0$  : enfoncement de la bille sur ce même intervalle

$R$  : rayon de la bille (5 mm)

En pratique, le maximum de la force appliquée atteint 2000 N, et la bille est enfoncée parallèlement à l'aiguilletage des composites.

Cette caractérisation étant destructive, les tests ont été effectués sur les chutes d'usinage des cylindres densifiés présentés au chapitre II. Pour les C/C, les résultats n'ont pas montré d'écart significatif entre les deux chutes externes prélevées par cycle de densification. En revanche, pour les C/C-SiC, il y a d'importantes variations entre ces deux chutes. Ce phénomène est provoqué par l'infiltration du carbure de silicium qui occasionne de forts gradients d'épaisseurs de dépôt du SiC tant de haut en bas du four que de l'extérieur des préformes vers leur cœur. En d'autres termes, l'emploi des chutes ne permet pas d'établir la macroducté des pièces de friction C/C-SiC, contrairement aux matériaux C/C beaucoup plus homogènes. Les résultats obtenus à partir des C/C-SiC ne seront donc pas présentés.

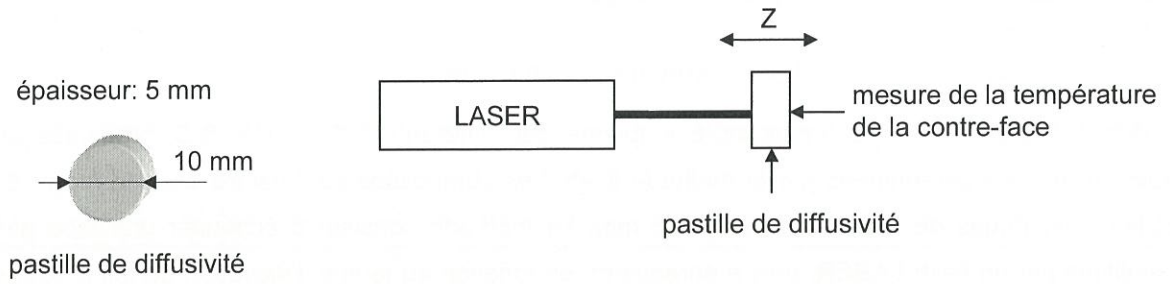


Fig. III.8: schéma du montage employé pour la mesure de la diffusivité thermique à température ambiante et géométrie des éprouvettes

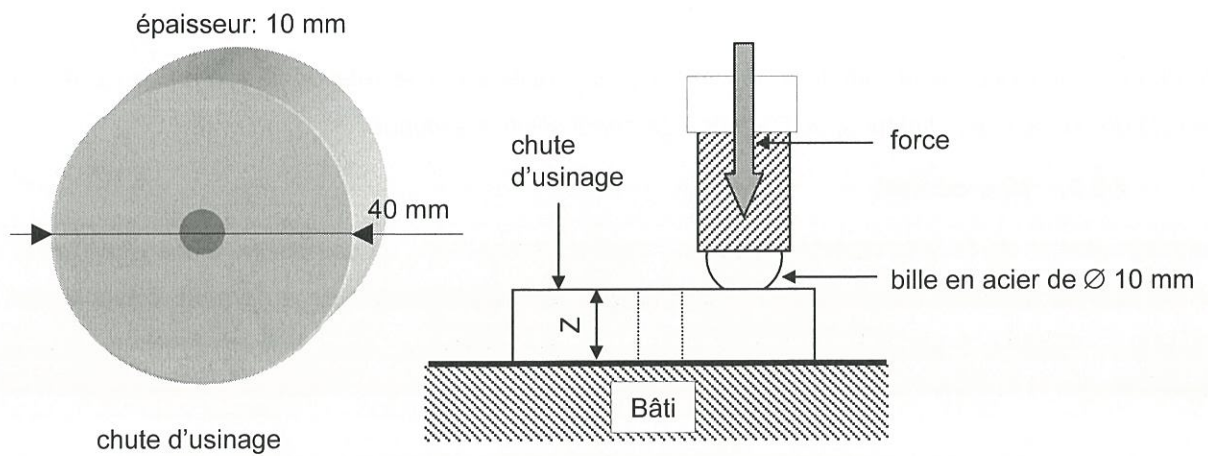


Fig. III.9: schéma du montage employé pour la mesure de la macrodureté et géométrie des éprouvettes

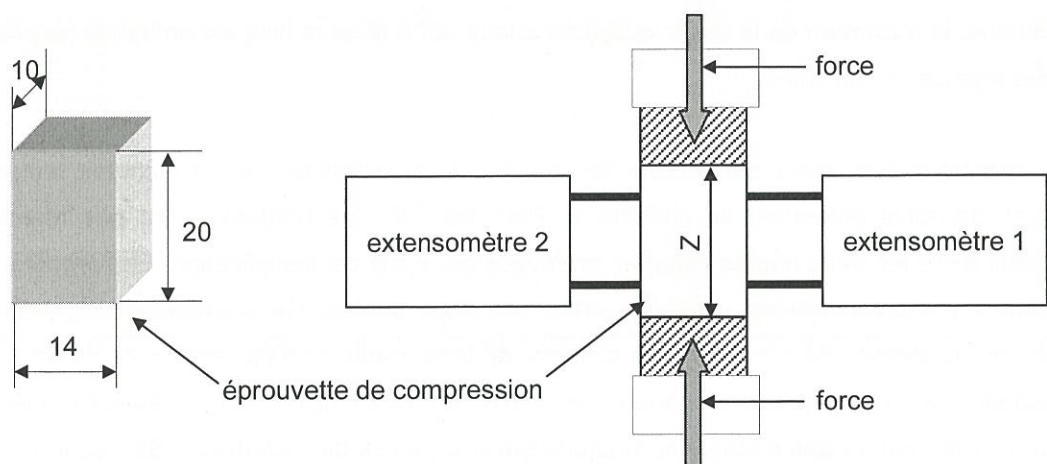


Fig. III.10: schéma du montage employé pour les tests de compression et géométrie des éprouvettes

### 2.3.3. Tests de compression

Des tests de compression ont été conduits sur les composites C/C, LRT<sub>0</sub>, LRICVI, LRICVIR et LLPro, pour, initialement, déterminer les modules de compression de ces matériaux. Une exploitation plus détaillée des courbes obtenues a, par la suite, été réalisée et sera expliquée ultérieurement au moment de la présentation des résultats.

Les éprouvettes de compression sont usinées sous la forme de parallélépipèdes droits de dimensions 20 x 14 x 10 mm<sup>3</sup>. De nouveaux matériaux ont dû être densifiés spécialement pour cette caractérisation et trois éprouvettes sont usinées par composite. La force est appliquée sur deux faces opposées des composites, parallèlement à l'aiguilletage des textures. La déformation des matériaux est mesurée par le biais de deux extensomètres mécaniques à couteaux fixés, en vis à vis, sur deux faces latérales des échantillons (fig. III.10 ). Ce montage permet, par calcul de la moyenne des deux déformations, de corriger les défauts de parallélisme entre les faces d'appui des éprouvettes et les faces de compression des outillages. Les tests sont conduits en déplacement imposé, avec une vitesse de 0,1mm.min<sup>-1</sup>.

## 3. Nature des dépôts de pyrocarbone

### 3.1. Introduction

Ce paragraphe rassemble les observations et mesures qui ont été effectuées sur les trois pyrocarbones évoqués au chapitre II : **le PyC I-CVI, le PyC P-CVI ex-toluène et le PyC P-CVI ex-propane**. La première partie est consacrée à l'étude des pyrocarbones non traités. La deuxième décrit l'évolution de ces dépôts au cours de traitements à haute température.

Une part importante de l'étude a été consacrée à la description spécifique des pyrocarbones, notamment en raison des propriétés du composite LRT<sub>0</sub>, différentes de celles du matériau LRICVIR, et cela, bien que les matrices de ces deux composites aient en commun leur anisotropie (Ae), paramètre couramment employé pour différencier les pyrocarbones.

### 3.2. Pyrocarbones bruts d'infiltration

L'observation des composites C/C par microscopie optique en lumière polarisée permet de classer les trois types de matrice par degré d'anisotropie (Ae).

Les pyrocarbones I-CVI et P-CVI ex-toluène ont des angles d'extinction (Ae) de 22°, leur anisotropie est très forte (en pratique sur le microscope employé, l'angle d'extinction varie de 0 à 24°, cette dernière valeur correspondant à l'anisotropie maximum). Cette anisotropie élevée se rapporte, généralement, dans la classification introduite par Bokros [**Bokros 1969**], à une texture laminaire rugueux (LR) : c'est-à-dire que l'extinction en lumière polarisée prend la forme d'une croix de Malte aux contours « rugueux » (section transverse). Le pyrocarbone obtenu par I-CVI possède de façon classique un angle d'extinction élevé et une texture laminaire rugueux (fig. III.11). Par contre, le

pyrocarbone déposé par P-CVI à partir de toluène ne présente pas la croix du rugueux mais une extinction typique du laminaire lisse, malgré sa très forte anisotropie (fig. III.12).

*Remarque : il était désormais devenu habituel d'associer une texture à un angle d'extinction [Trouvat 1996, Féron 1998] (cf. chapitre I), c'est pourquoi la matrice élaborée par P-CVI à partir de toluène a été assimilée à un pyrocarbone de type laminaire rugueux, bien qu'elle n'en ait pas l'aspect.*

L'angle d'extinction de 12° du PyC P-CVI ex-propane classe ce dernier parmi les dépôts d'anisotropie moyenne. Il possède la texture optique (fig. III.13) laminaire lisse (LL) qui est observée habituellement pour ce type de valeur d'angle d'extinction. En outre, ce dépôt est beaucoup moins contrasté en lumière polarisée que ne le sont les deux pyrocarbones précédents, ce qui est typique d'une anisotropie moins forte.

Les observations effectuées sur les composites alumine/C montrent que chaque type de pyrocarbone a le même aspect quel que soit le composite (alumine/C ou C/C). Il en va de même pour les angles d'extinction (fig. III.14 à 16). Cette ressemblance, même si elle ne prouve pas que les matrices des composites alumine/C et C/C sont identiques, indique que les caractéristiques (en masse) des carbonés, observables par microscopie optique en lumière polarisée, n'ont pas varié lors du changement de substrat.

Les masses volumiques des 3 pyrocarbones, déduites de celles des C/C, sont présentées au tableau III.2 (la masse volumique du graphite est de 2,26 g.cm<sup>-3</sup>).

composite	porosité (%)	masse volumique composite (g.cm <sup>-3</sup> )	masse volumique pyrocarbone (g.cm <sup>-3</sup> )
LLPro	9,8	1,89	<b>1,94</b>
LRT0	10,5	2,01	<b>2,09</b>
LRICVIR	10,5	2,01	<b>2,09</b>

taux volumique de fibres = 28%

masse volumique des fibres = 1,83 g.cm<sup>-3</sup>

Tableau III.2 : masse volumique des pyrocarbones dans les composites C/C

En raison de la proximité des résultats des deux pyrocarbones laminaires «rugueux» et de la relative imprécision de ces mesures, inhérente au fait que la porosité des petites pièces analysées n'est qu'estimée à partir de celle des cylindres mentionnés dans le chapitre II, il est difficile d'établir une hiérarchie précise des densités. Dans le cas des composites alumine/C, les taux massiques de fibres et de matrice des échantillons sont parfaitement connus puisqu'il suffit d'oxyder le carbone après la mesure. Ces matériaux ont donc également été contrôlés (tableau III.3).

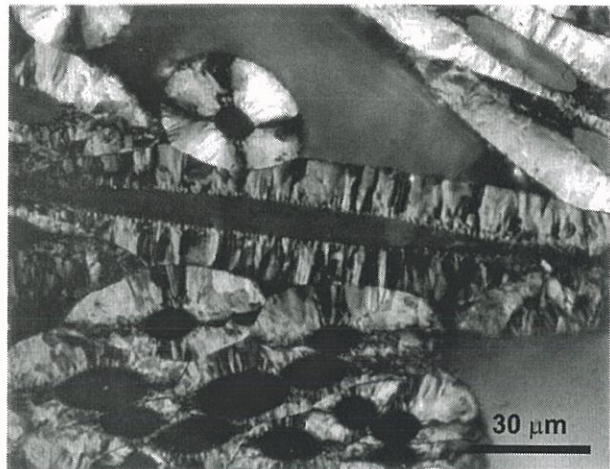
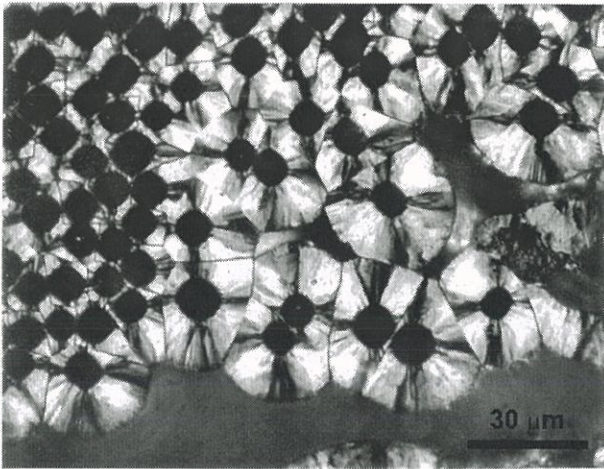


Fig. III.11: C/C LRICVIR - clichés MO en lumière polarisée

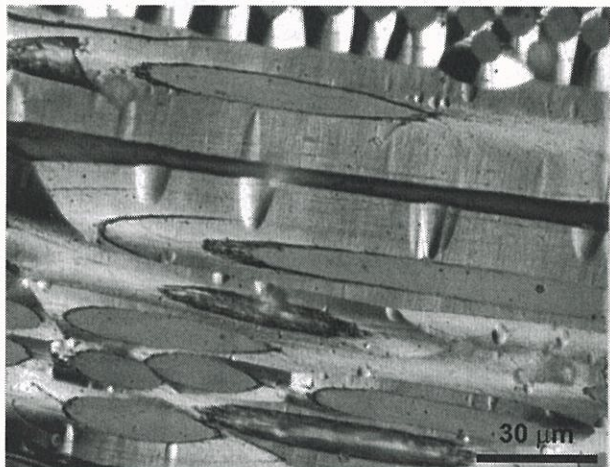
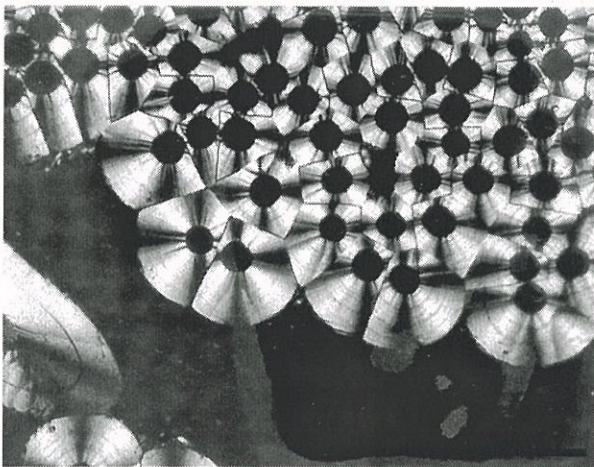


Fig. III.12: C/C LRT0 - clichés MO en lumière polarisée

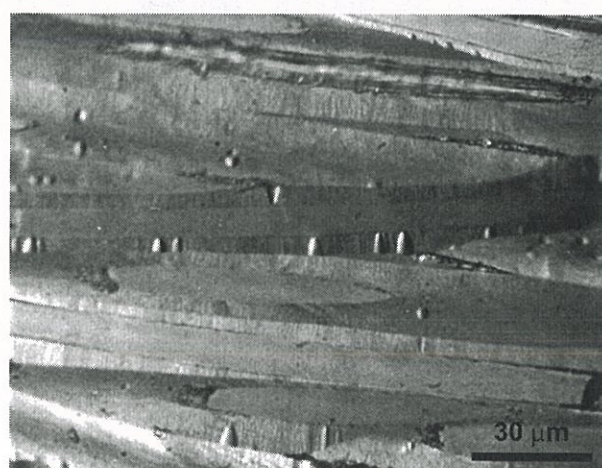
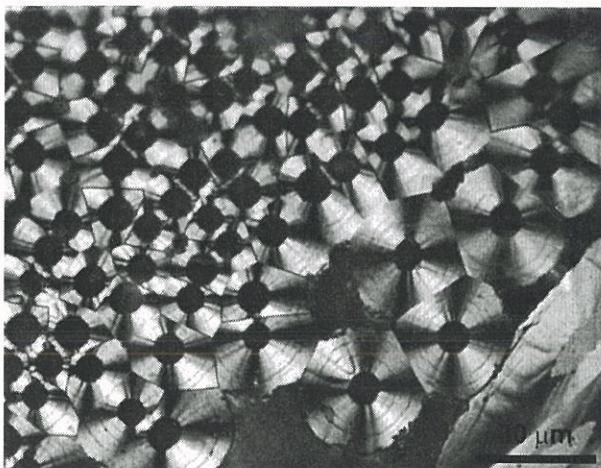


Fig. III.13: C/C LLPro - clichés MO en lumière polarisée

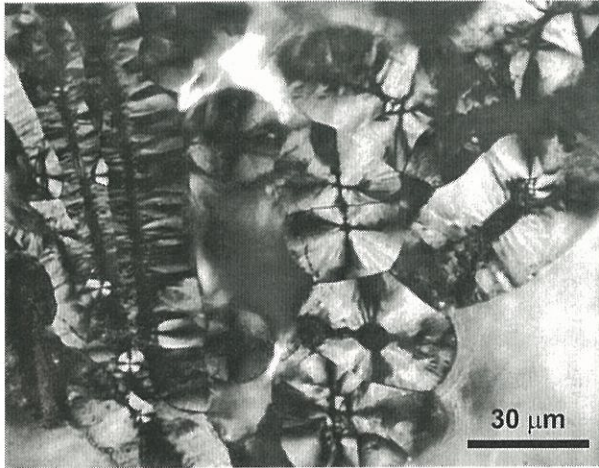


Fig. III.14:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  à matrice I-CVI  
cliché MO en lumière polarisée

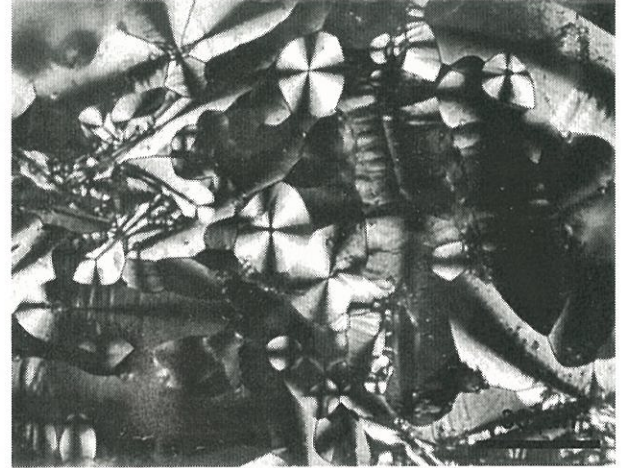


Fig. III.15:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  à matrice ex-toluène  
cliché MO en lumière polarisée



Fig. III.16:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  à matrice ex-propane  
cliché MO en lumière polarisée

pyrocarbone	rapport masse fibres / masse total (%)	masse volumique composite (g.cm <sup>-3</sup> )	masse volumique pyrocarbone (g.cm <sup>-3</sup> )
P-CVI ex-propane	11,7	2,00	1,95
P-CVI ex-toluène	9	2,14	2,11
LR I-CVI	13,1	2,18	2,13

masse volumique des fibres alumine = 2,52 g.cm<sup>-3</sup>

Tableau III.3 : masse volumique des pyrocarbones dans les composites alumine/C

Les résultats obtenus à partir des composites alumine/C sont légèrement supérieurs à ceux des C/C. Cette évolution est normale car les porosités des C/C retenues pour effectuer les calculs sont sous-estimées. En effet, du fait des gradients de densification, la porosité des cylindres obtenus après densification est nécessairement inférieure à celle des petites pièces prélevées au cœur de ces mêmes cylindres.

Dans les deux cas, les mesures montrent que la masse volumique du pyrocarbone laminaire lisse est nettement inférieure à celle des deux laminaires « rugueux ». Ils montrent, par ailleurs, que les deux PyC « LR » ont des densités très proches, celle du PyC I-CVI étant légèrement supérieure.

#### Etude par microspectroscopie Raman

Les matrices des composites alumine/C et C/C ont été analysées par microspectroscopie Raman. Les allures des bandes  $A_{1g}$  et  $E_{2g}$  des trois PyC sont rapportées figure III.17. La différence la plus intéressante provient de la largeur des bandes : la bande  $E_{2g}$  du PyC ex-toluène a une largeur d'environ  $110 \text{ cm}^{-1}$ , contre  $80$  et  $85 \text{ cm}^{-1}$  pour celles respectivement des PyC I-CVI et P-CVI ex-propane. En revanche, il y a peu d'écart en terme de fréquence des bandes  $E_{2g}$ , environ  $1600 \text{ cm}^{-1}$  pour les trois dépôts. Le rapport des intensités  $I_{A_{1g}}/I_{E_{2g}}$ , est de 1,4 pour LRICVI et de 1,2 pour les deux PyC P-CVI. Toutefois, ces paramètres sont très imprécis car la simulation des bandes a due être réalisée avec 4 pics. Un tel nombre est nécessaire [Vidano et al 1977, Karlin 1996] pour permettre une bonne corrélation mais comme deux des bandes sont masquées la simulation n'est pas reproductible.

Deux résultats ressortent de ces spectres, même s'ils ne sont que qualitatifs. Les trois pyrocarbones possèdent une signature Raman qui leur est propre et la très grande largeur des bandes du pyrocarbone ex-toluène semble indiquer, a priori, une plus grande **imperfection du réseau hexagonal** [Cuesta et al 1994]. Cependant, la préparation des surfaces est connue pour avoir une influence sur l'allure des spectres Raman [Katagiri et al 1988]. Pour pouvoir focaliser le faisceau laser uniquement sur les matrices, il a fallu polir les échantillons, or les différents pyrocarbones ne réagissent pas de la même manière à cette opération, et plus particulièrement, le composite LRTo, après polissage, présente un état de surface tout à fait inhabituel : la surface du pyrocarbone P-CVI ex-toluène est ondulée, ce qui se traduit en microscopie optique par des anneaux concentriques d'intensité lumineuse variable autour des fibres. Ces ondulations sont bien visibles en microscopie électronique à balayage (fig. III.18) et ne sont pas la conséquence d'une préparation isolée, puisqu'elles sont présentes sur tous les échantillons polis contenant ce PyC. Les deux autres



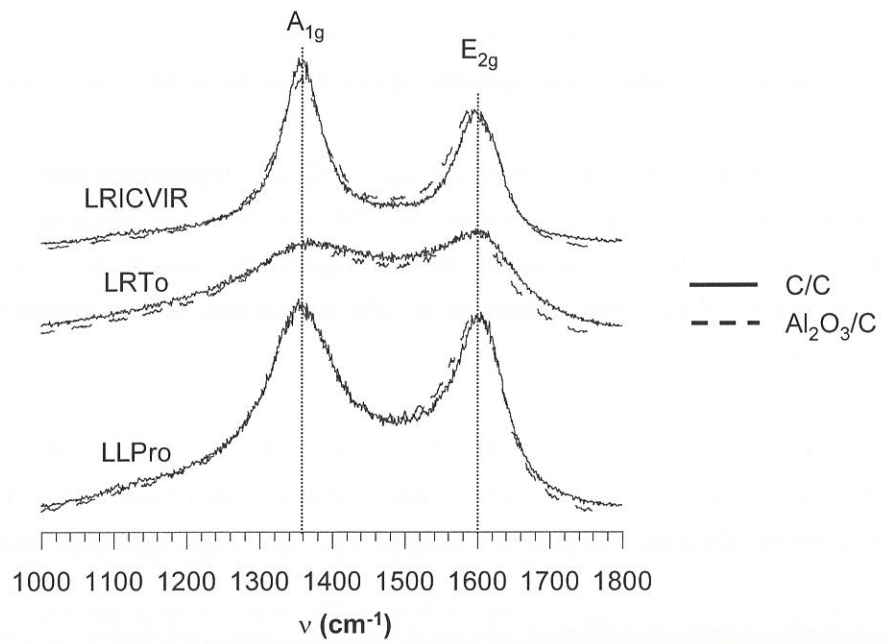


Fig. III.17: signatures Raman des PyC LLPro, LRICVIR et LRT0 au sein des composites C/C et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C



Fig. III.18 : ondulations de la matrice apparaissant au cours du polissage du C/C LRT0 - cliché MEB



Fig. III.19 : surface polie du C/C LRICVIR cliché MEB

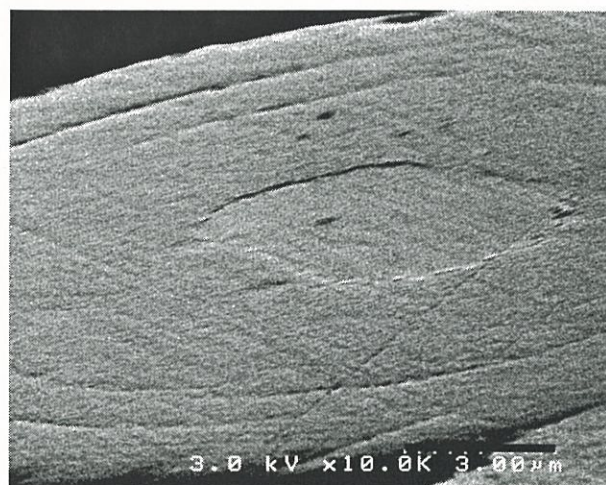


Fig. III.20 : surface polie du C/C LLPro cliché MEB

pyrocarbones, en revanche, apparaissent lisses dans les conditions d'observation choisies (fig. III.19 et 20). Par conséquent, la microspectroscopie Raman doit être considérée avec prudence en ce qui concerne la comparaison des 3 pyrocarbones, principalement parce que les investigations n'ont pas été assez poussées pour déterminer, par exemple, l'influence de la préparation des échantillons. Toutefois, elle permet la comparaison des signatures Raman des matrices des composites  $Al_2O_3/C$  et  $C/C$ . La figure III.17 permet de constater que chaque PyC possède les mêmes caractéristiques Raman indépendamment du composite dans lequel il est analysé. Ces similitudes associées aux observations en microscopie optique en lumière polarisée et aux précautions prises lors de la densification des matériaux permettent de penser que la nature des pyrocarbones est identique (en masse), quel que soit le renfort fibreux ( $Al_2O_3$  ou C).

#### Etude par diffraction des rayons X

Cette information (les matrices des composites  $C/C$  et  $Al_2O_3/C$  sont identiques) s'avère très utile pour la caractérisation des pyrocarbones par diffraction des rayons X. En effet, la taille importante du faisceau de rayons X ne permet pas la seule analyse de la matrice des composites indépendamment des fibres. Et, évidemment, quand fibres et matrice sont de même nature, cela peut poser quelques problèmes. Plusieurs cas de figures se présentent :

- La contribution des fibres est négligeable, car moins organisées que la matrice ou en quantité beaucoup plus faible.
- Les angles de diffraction des fibres sont suffisamment éloignés de ceux de la matrice pour permettre la déconvolution des raies de diffraction.
- Les fibres diffractent à peu près aux mêmes angles que le pyrocarbone et leur contribution à l'intensité n'est pas du tout négligeable. La déconvolution des raies de diffraction est alors très difficile voire impossible.

Dans le cas des  $C/C$  bruts d'infiltration de cette étude, c'est ce dernier point qu'il faut considérer. Les fibres, bien que non graphitisables, ont subi un traitement thermique T2, et leur organisation structurale, au sens de la diffraction des rayons X, est comparable à celle de pyrocarbones élaborés aux alentours de  $1000^\circ C$ . Bien que les fibres ne représentent que 25% en masse du poids total des composites, leur contribution aux diagrammes de diffraction des rayons X ne peut être négligée. De plus, comme cela sera montré ci-dessous, les positions des raies de diffraction des fibres sont très proches de celles des pyrocarbones. Une déconvolution, avec le logiciel actuel, n'est donc pas possible, sans compter que ces carbones étant relativement mal organisés, les raies de diffraction sont très larges (la largeur à mi-hauteur de la raie 002 est comprise entre  $1$  et  $3^\circ 2\theta$  pour ces matériaux). L'exploitation des composites  $C/C$  par diffraction des rayons X pour comparer les différentes matrices de pyrocarbone n'est donc pas possible.

En revanche, les composites à fibres d'alumine permettent, en partie, de pallier ce problème. D'abord, elles ne représentent qu'environ 10% de la masse des composites. De plus, elles sont faiblement cristallisées, et donc diffractent peu les rayons X. Notamment, ce substrat ne donne pas de pic de

diffraction au niveau de la raie 002 du graphite (fig. III.21). En revanche il en donne une multitude au voisinage de la bande 10, ce qui, malheureusement, en compromet l'exploitation. Les diagrammes de diffraction des fibres T2, du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C I-CVI et du composite C/C LRICVIR sont rapportées figure III.22. Ils illustrent la raison pour laquelle les C/C sont inexploitable dans le cas qui nous préoccupe. Les fibres de carbone, par certains aspects, sont mieux organisées que le pyrocarbone. Ce caractère est particulièrement visible au niveau de la bande 10 mieux définie dans le cas des fibres.

Grâce aux composites alumine/C, les distances interréticulaires  $d_{002}$  et les longueurs de cohérence  $L_c$ , des 3 pyrocarbones non traités en température, ont pu être mesurées avec précision. Les analyses ont été doublées sur chaque échantillon. La reproductibilité obtenue en terme de position de raie, après correction grâce à l'étalon interne, conduit à des écarts inférieurs à 0,5 pm. Les longueurs de cohérence ne varient pas au dessus de 0,1 nm. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.4. Les mesures effectuées sur les fibres T2 y ont été ajoutées, ainsi que celles réalisées à partir de graphite naturel (Mine de Madagascar).

	$d_{002}$ (pm)	$L_c$ (nm)
<b>fibres T2</b>	343,0 ± 0,1	3,7
<b>PyC P-CVI ex-propane</b>	<b>346,5 ± 0,2</b>	<b>3,0</b>
<b>PyC P-CVI ex-toluène</b>	<b>346,8 ± 0,1</b>	<b>4,0</b>
<b>PyC I-CVI</b>	<b>346,4 ± 0,1</b>	<b>4,9</b>
<b>graphite naturel</b>	335,7	71
<b>graphite 2H [Bacon 1950]</b>	335,4	

Tableau III.4 : distances interréticulaires et longueurs de cohérence des empilements de plans (002) de différents carbones

La distance interréticulaire  $d_{002}$  du carbone des fibres est nettement inférieure à celle des trois pyrocarbones. Ce meilleur empilement des plans de graphène des fibres est dû à l'élimination des défauts de structure (hétéroatomes, lacunes), provoquée par la température de traitement élevée [Oberlin et al 1984]. Ces résultats montrent que les écarts, en terme de distance interréticulaire, existant entre les 3 pyrocarbones, sont extrêmement faibles, puisqu'ils sont inférieurs au millième de nanomètre. La différence la plus importante provient du nombre de plans qui sont empilés de façon cohérente : le PyC I-CVI a les domaines cohérents les plus étendus suivant l'axe c (14 plans de graphène), le PyC P-CVI ex-propane a les plus petits (8 plans de graphène) et le PyC P-CVI ex-toluène est intermédiaire (11 plans de graphène).

Il est regrettable que les informations portées par les bandes hk soient inexploitable, car les rayons X montrent déjà une différence assez nette entre les deux types de laminaire « rugueux » : le pyrocarbone I-CVI est plus colonnaire que celui issu du toluène, ce qui devrait également se traduire par des écarts au niveau des bandes hk. Cependant, la diffraction des rayons X n'en offrirait pas moins un aperçu très incomplet de l'organisation de ces dépôts, car seuls les domaines cohérents

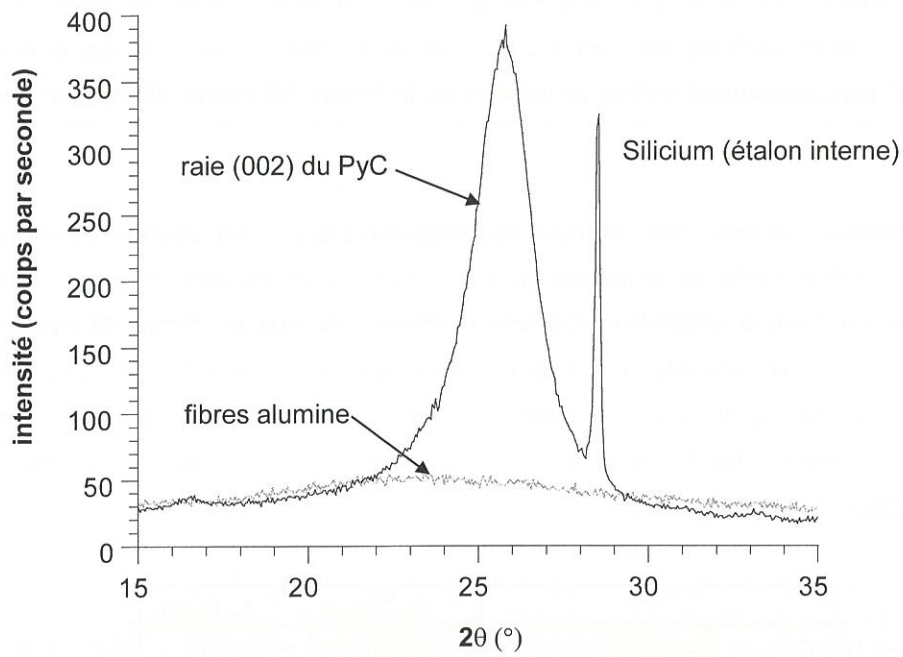


Fig. III.21: diagrammes de diffraction des fibres d'alumine et d'un pyrocarbone

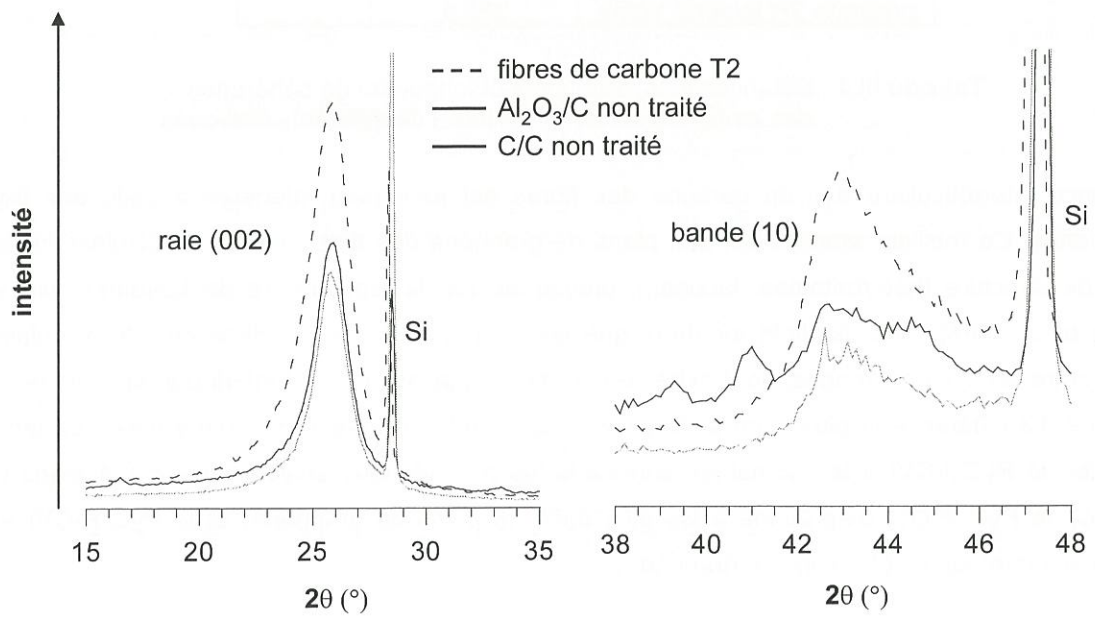


Fig. III.22: comparaison des diagrammes de diffraction des fibres de carbone T2, d'un C/C et d'un  $Al_2O_3/C$  non traités

sont susceptibles de fournir des informations. La microscopie électronique en transmission s'impose pour obtenir une meilleure description tant de la texture que de la structure des pyrocarbones. Des échantillons ont donc été prélevés dans les matériaux LRT0, LLPro et LRICVI en vue de leur analyse par cette technique.

#### Etude par microscopie électronique en transmission

Sauf mention contraire, les dépôts sont observés autour de fibres en section transversale. La figure III.23(a) (composite LRICVI) prise en fond clair montre deux fibres et leur matrice en bordure de toron. L'amincissement ionique nécessaire pour permettre la transmission des électrons provoque la quasi disparition des fibres, dont seule la périphérie subsiste. Les pyrocarbones ainsi préparés sont majoritairement compacts, avec, par endroit, des fissures dont la plupart peut être attribuée à la relaxation de contraintes, lors de l'amincissement. Les images en fond noir (fig. III.23(b)) sont prises à partir de la tache de diffraction des plans (002). Elles permettent l'obtention de contrastes d'orientation des plans par rapport au faisceau direct et, notamment, elles mettent en valeur les cônes de croissance du pyrocarbone.

La figure III.24(a) est une image en fond noir de la matrice de l'échantillon LRICVI à proximité de la fibre. La matrice I-CVI est caractérisée par une évolution de la texture du pyrocarbone, qui, de granulaire contre les fibres, devient progressivement laminaire rugueux. Aucune limite ne marque la transition des textures (figure III.24(b)). Par opposition les deux pyrocarbones P-CVI semblent homogènes du début jusqu'à la fin du dépôt (fig. III.25 et 26), avec par endroit de grands cônes bien définis qui partent des défauts de surface des fibres (fig. III.27).

La première partie du dépôt du PyC I-CVI (granulaire), présente une très grande quantité de dépôts de cônes, dont le nombre diminue peu à peu pour former le dépôt laminaire rugueux proprement dit, et dans lequel il n'y a plus création de nouveaux cônes (fig. III.24(b)). L'angle d'orientation (AO) qui atteint  $60^\circ$ , dans la partie granulaire, diminue à  $25^\circ$ , dans le deuxième domaine, preuve d'une excellente anisotropie des plans de graphène dans la zone laminaire. Les cônes du PyC I-CVI laminaires rugueux sont des cônes mononucléés et traversants, c'est-à-dire qu'ils se prolongent de la partie granulaire jusqu'à la frontière marquant la fin du dépôt. Ces cônes sont la conséquence de l'amplification d'un défaut, par empilement successif de couches de graphène de manière plus ou moins parallèle (fig. III.28) [Coffin 1964]. Du fait de leur nombre important, ces cônes finissent par se rencontrer donnant lieu à une multitude de macles et à cet aspect colonnaire en lumière polarisée qui leur a donné le nom de rugueux. Ce phénomène est provoqué par les légères désorientations des cônes, qui, en bordure de la croix de Malte, provoquent des extinctions sélectives.

Le pyrocarbone P-CVI ex-toluène présente, quant à lui, deux types de cône. Les grands cônes (fig. III.27), également visibles en microscopie optique en lumière polarisée, sont issus de défauts majeurs à la surface des fibres (fig. III.29). Un plus fort grossissement (fig. III.30a) révèle l'existence d'une multitude de petits cônes dans toute l'épaisseur du dépôt. Leur ouverture, déterminée par rotation du

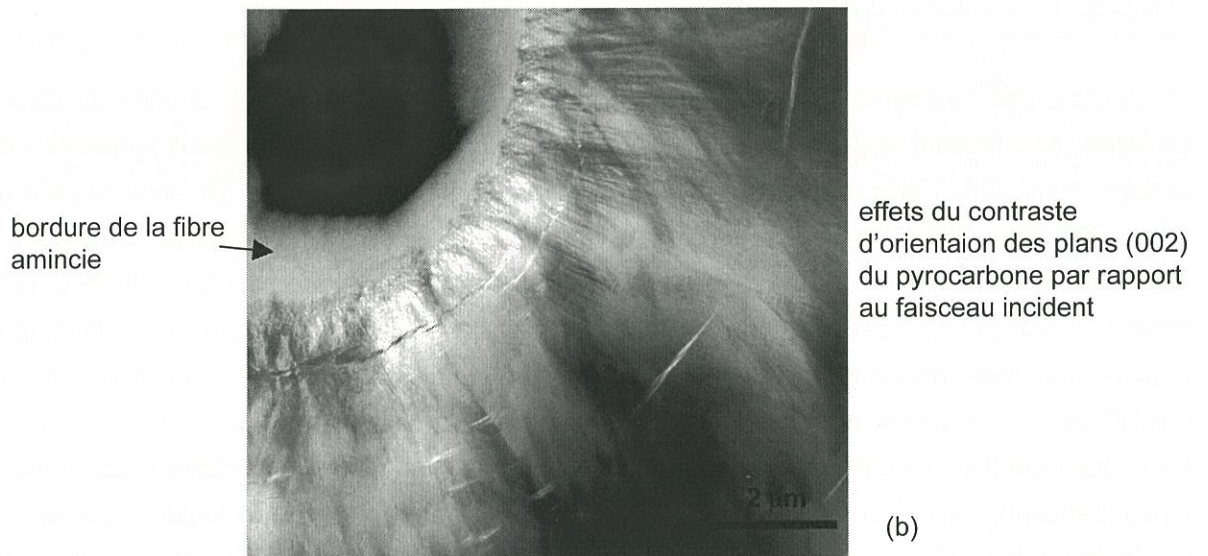
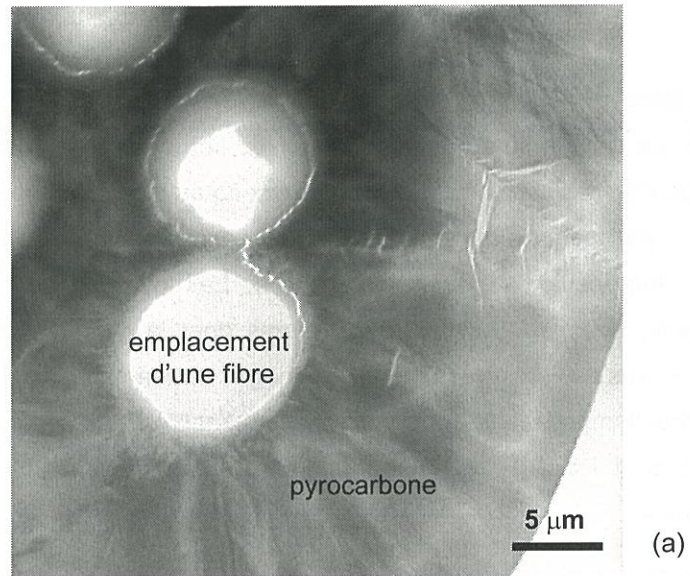


Fig. III.23 : images en fond clair (a) et en fond noir 002 (b) d'un C/C après amincissement (LRICVI)

limite de croissance de la couche de PyC

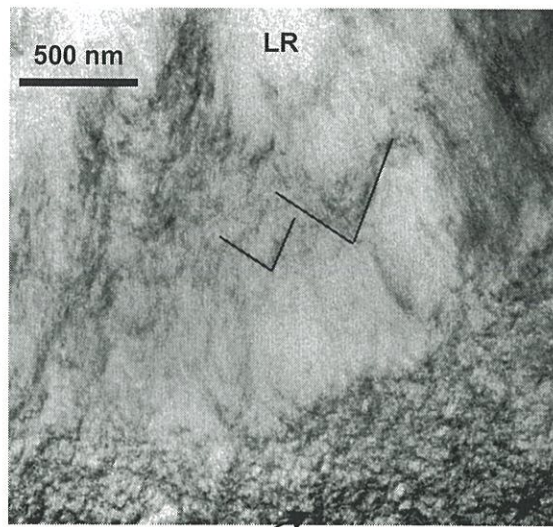
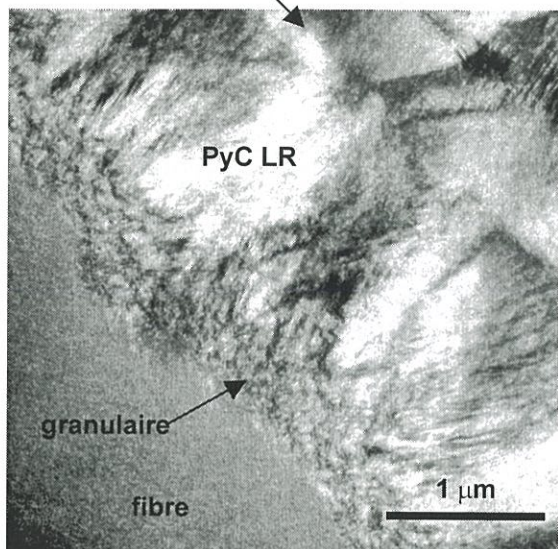


Fig. III.24 : C/C LRICVI - clichés MET en fond noir (002)

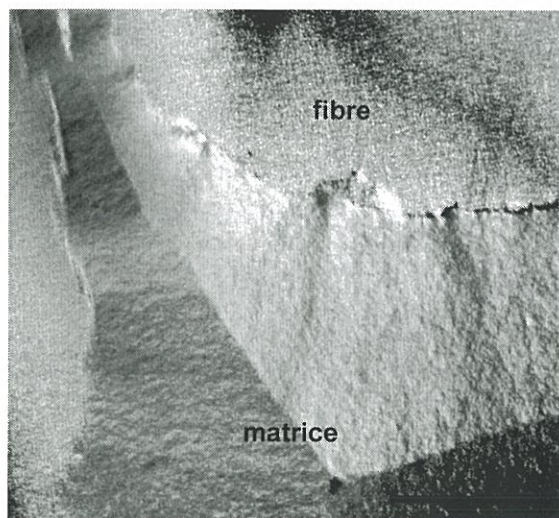


Fig. III.25 : C/C LLPro - cliché MET en fond noir (002)

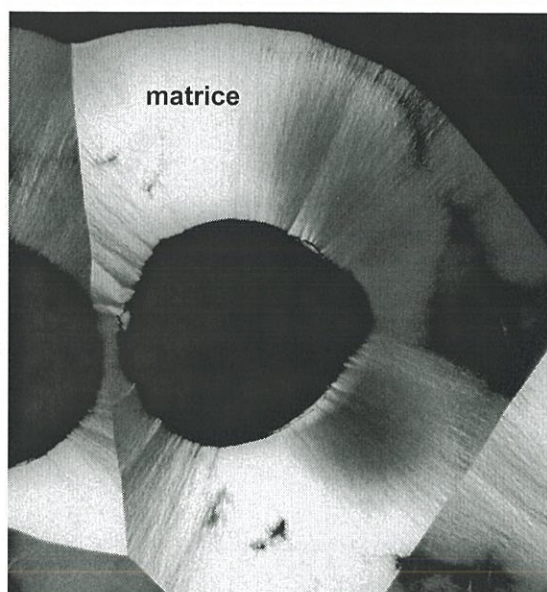


Fig. III.26 : C/C LRTo - cliché MET en fond noir (002)



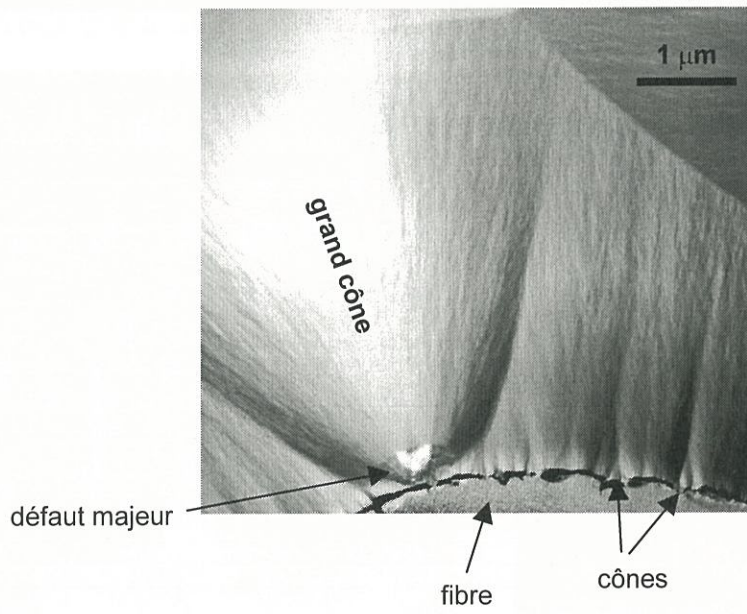
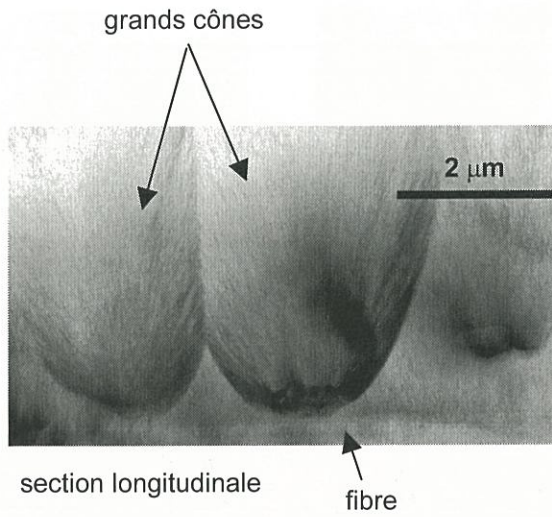


Fig. III.27 : aspect des grands cônes de LRT0 en fond noir (002) en sections longitudinale et transversale

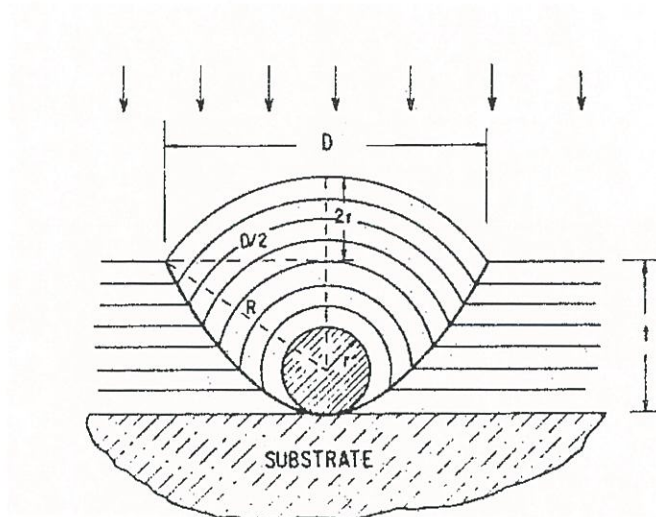


Fig. III.28 : formation d'un cône dans un pyrocarbone laminaire [Coffin 1964]

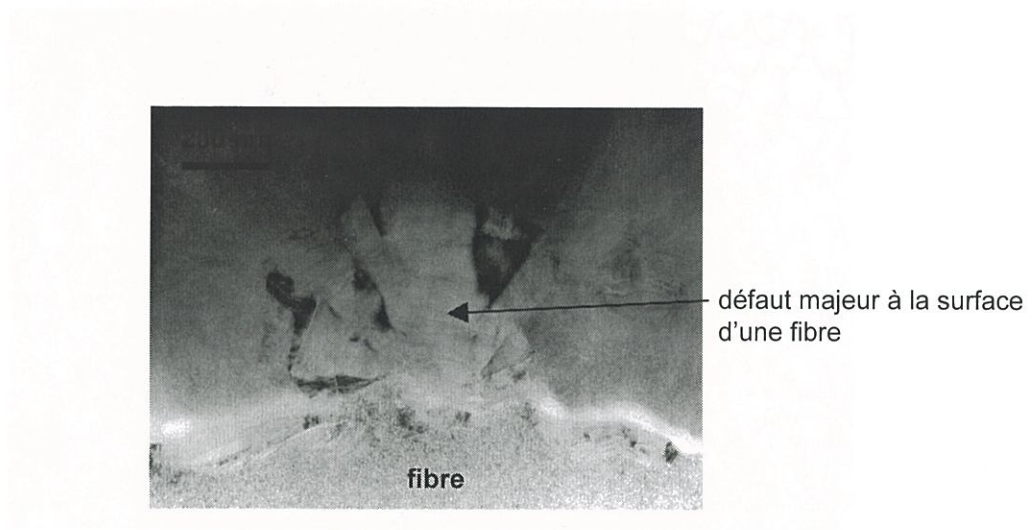
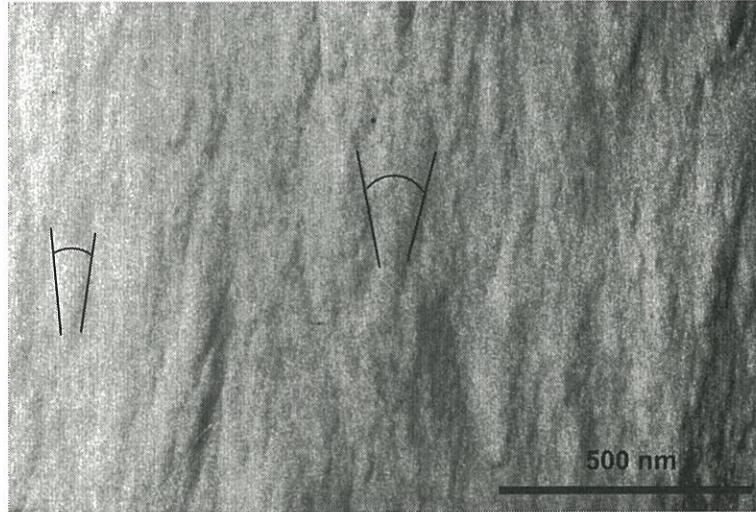
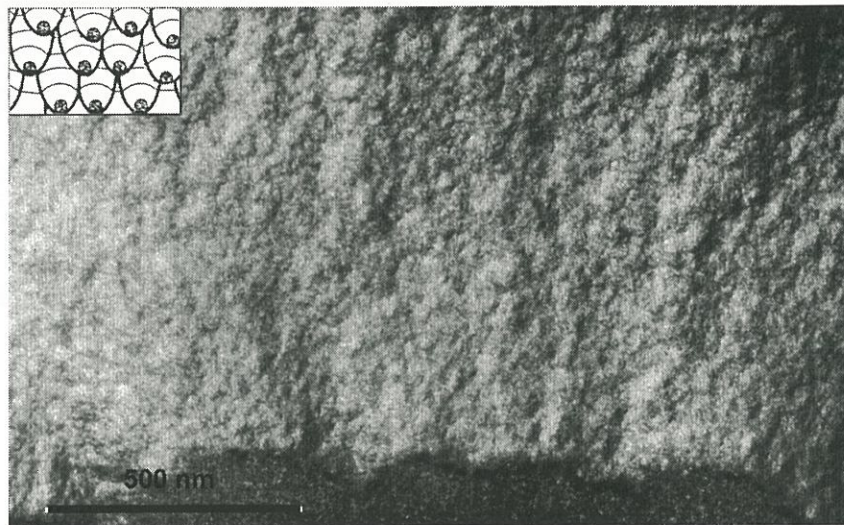


Fig. III.29: défaut majeur apparaissant par endroit à la surface des fibres et donnant naissance à un cône (LRT0) - cliché MET en fond clair



(a) LRT0 -petits cônes à faible ouverture (15 à 18°)



(b) LLPro - petits cônes à grande ouverture

Fig. III.30: cônes polynucléés dans toute l'épaisseur des dépôts P-CVI clichés MET en fond noir (002)

tilt de fond noir (002), est de l'ordre de **15 à 18°**. Ces petits cônes, constamment régénérés, estompent progressivement les limites des plus grands, et seuls les plus gros défauts imposent la prolongation de cônes sur toute l'épaisseur du dépôt. L'angle d'orientation, égal à **30°**, indique une anisotropie des plans de graphène comparable à celle d'un pyrocarbone laminaire «rugueux» classique. En outre, en mesurant l'angle d'orientation de domaines d'étendue croissante (au moyen de diaphragmes d'ouverture de plus en plus élevée de 0,11 à 2,15  $\mu\text{m}$ ), il apparaît que les valeurs de AO ne varient pas (Tableau III.5).

	diamètre de la zone sélectionnée ( $\mu\text{m}$ )			
	0,11	0,4	0,8	2,15
<b>AO du PyC P-CVI ex-toluène</b>	34°	32°	32°	35°

Tableau III.5 : variation de l'angle d'orientation de la matrice ex-toluène avec l'étendue de la zone sélectionnée

Cette expérience montre que les petits cônes, grâce à leur faible ouverture, ne diminuent pas l'anisotropie du PyC sur de plus grandes échelles. Le PyC P-CVI ex-toluène a une texture fortement anisotrope, si bien que son angle d'extinction, déterminé par microscopie optique en lumière polarisée, est équivalent à celui du PyC I-CVI. Pourtant, sa croix de Malte n'a pas l'aspect «rugueux» propre aux pyrocarbones de type laminaire possédant une forte anisotropie. Cet aspect lisse, est dû à la quasi absence des colonnes, dont la croissance est estompée par la régénération continue de petits cônes de très faible ouverture angulaire. Ainsi, la bordure de la croix de Malte de ce pyrocarbone s'estompe progressivement, à la manière d'un laminaire lisse, bien que son anisotropie soit beaucoup plus élevée.

La mesure de l'angle d'orientation du PyC P-CVI ex-propane confirme les observations réalisées par microscopie optique, à savoir que ce dépôt est de type laminaire lisse avec un **AO de 66°**. Ce pyrocarbone est, comme le PyC ex-toluène, constitué d'une multitude de petits cônes, mais à forte ouverture angulaire (fig. III.30b). La présence de ces petits cônes estompe les grands cônes nucléés sur les défauts de surface des fibres, exactement comme pour le PyC ex-toluène. Par contre, leur grande ouverture angulaire a pour effet de réduire, de façon considérable, l'anisotropie moyenne des plans de graphène. Les deux PyC élaborés par P-CVI ont un aspect lisse en lumière polarisée, du fait de la présence de ces petits cônes qui perturbent la propagation des grands cônes. Si l'anisotropie du PyC LL est beaucoup plus faible que celle du PyC ex-toluène, c'est parce que les petits cônes du LL sont engendrés par des défauts beaucoup plus grands que ceux à l'origine des petits cônes du PyC ex-toluène. Or plus la taille du défaut à l'origine d'un cône est importante et plus ce cône est ouvert (fig. III.28), d'où une baisse de l'anisotropie.

Mais les différences entre les trois pyrocarbones ne se limitent pas à ces aspects. Leurs images en franges de réseau montrent que les arrangements de leurs plans de graphène sont totalement différents (fig. III.31 à 33).

Le PyC P-CVI ex-propane est constitué de couches de graphène d'étendues très variables et souvent fortement courbées. Il est très difficile, sans connaître la position de la fibre, de définir une direction moyenne d'anisotropie. Par exemple, sur l'image du PyC laminaire lisse (fig. III.31), choisie au voisinage d'un défaut engendrant un cône, la structure est tellement désordonnée que les directions respectives prises par certains plans vont jusqu'à être perpendiculaires les unes par rapport aux autres.

Dans le cas des deux PyC laminaires « rugueux » (fig. III.32 et 33), en revanche, il n'y a aucune difficulté à représenter le plan moyen d'anisotropie. Globalement, dans les deux cas, les plans sont assez bien alignés, mais les ressemblances s'arrêtent là. Il apparaît nettement que l'arrangement relatif des plans est totalement différent du LR P-CVI au LR I-CVI. De façon schématique, ce dernier semble constitué de piles de plans de graphène de tailles variables (ou « brique ») qui lui donnent un aspect colonnaire. Le LR P-CVI se compose, quant à lui, d'une succession de couches de longueurs très disparates sans relation particulière entre elles, hormis leur parallélisme. Dans ce dernier cas, les couches sont souvent ondulées (ces imperfections du réseau hexagonal pourraient être rapprochées de la signature Raman particulière du PyC ex-toluène).

Les longueurs des plans  $L_2$  des trois PyC ont été mesurées. Les résultats présentés figures III.34 à 36 doivent être considérés avec prudence, car les mesures dépendent, pour une bonne part, de la qualité du cliché et du jugement de l'opérateur en ce qui concerne les limites des couches. Néanmoins, en multipliant le nombre de mesures (à peu près 300 par pyrocarbone), des répartitions statistiques comparables peuvent être obtenues. La répartition statistique des longueurs de plans du PyC I-CVI est nettement plus étroite et symétrique que celle des deux PyC P-CVI. Les plans les plus longs sont trouvés dans les PyC P-CVI, ce qui globalement conduit à des  $L_2$  moyens supérieurs à celui du PyC I-CVI. La comparaison des deux PyC P-CVI est plus délicate, car la forte ondulation des plans du laminaire lisse et la moins bonne qualité de ses clichés haute résolution peut fausser le jugement. Comme le PyC laminaire lisse est moins anisotrope, la superposition de franges de réseaux issues de différentes couches dans l'épaisseur de l'échantillon donne naissance à des réseaux croisés. En d'autres termes, la mesure des plans du PyC ex-toluène est plus facile que celle du PyC ex-propane, notamment en ce qui concerne les plans les plus longs.

#### Structure et croissance

Une autre étude (Thèse Lavenac) en cours de réalisation au Laboratoire permet d'appuyer l'hypothèse selon laquelle les différences structurales entre les PyC seraient la conséquence de processus de dépôts différents. Dans le cas du PyC I-CVI la croissance est plutôt colonnaire alors qu'elle est majoritairement latérale dans celui des deux PyC P-CVI. Cette hypothèse s'accorde assez bien avec les mesures fournies par diffraction des rayons X et l'allure des images haute résolution en microscopie électronique en transmission. Les domaines cohérents du LR I-CVI sont les plus étendus, alors que ceux du PyC LLPro ont les tailles les plus réduites, le PyC LRTo occupant une position intermédiaire.

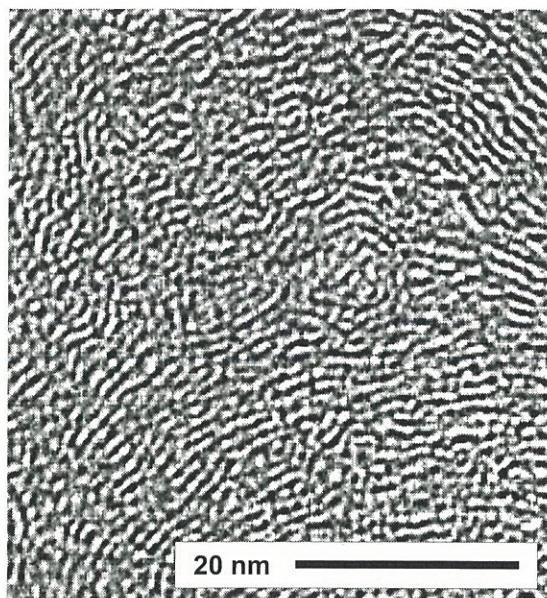


Fig. III.31: LLPro - cliché MET haute résolution

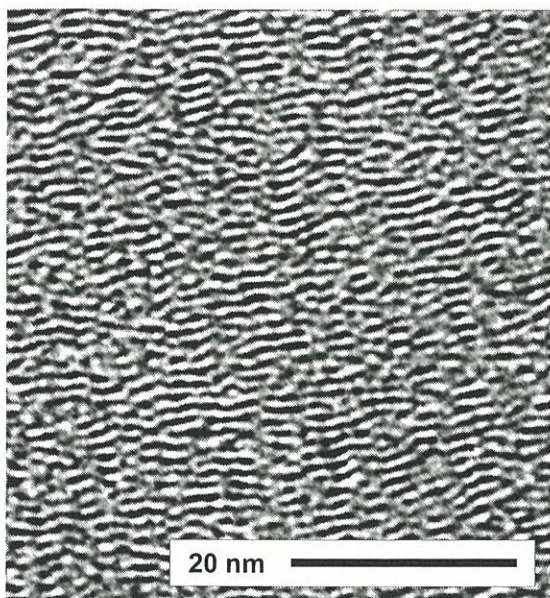


Fig. III.32: LRT0 - cliché MET haute résolution

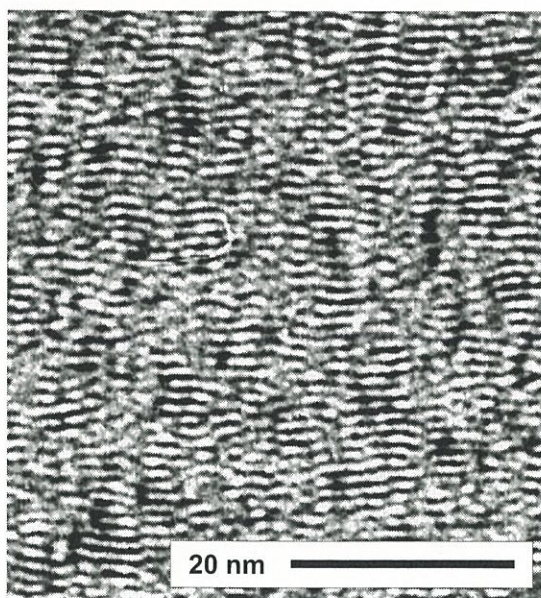


Fig. III.33: LRICVIR - cliché MET haute résolution

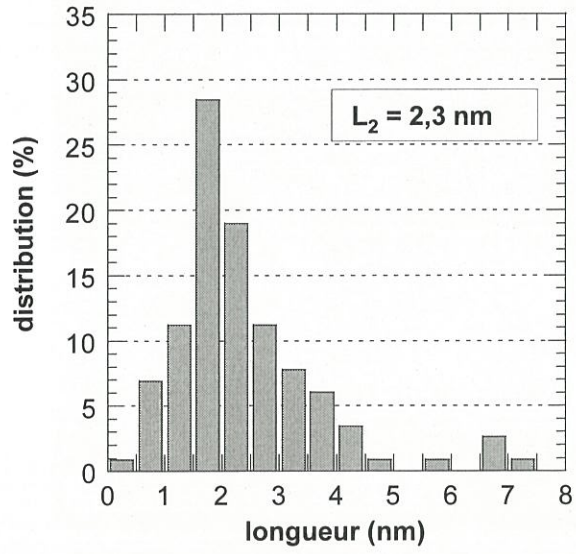


Fig. III.34 : distribution des longueurs de plans de graphène - matrice P-CVI ex-propane

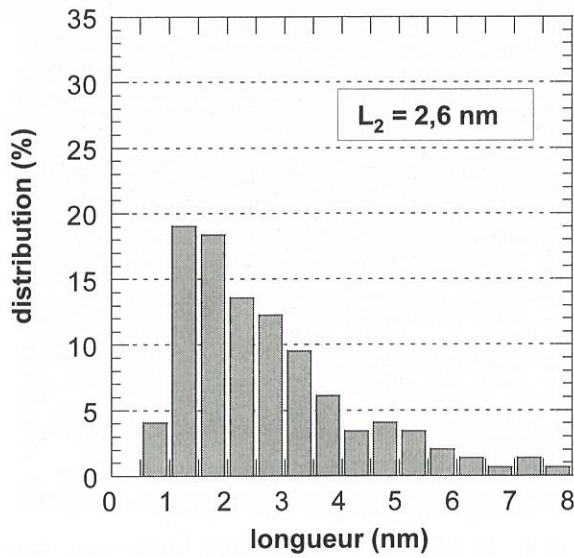


Fig. III.35 : distribution des longueurs de plans de graphène -matrice P-CVI ex-toluène

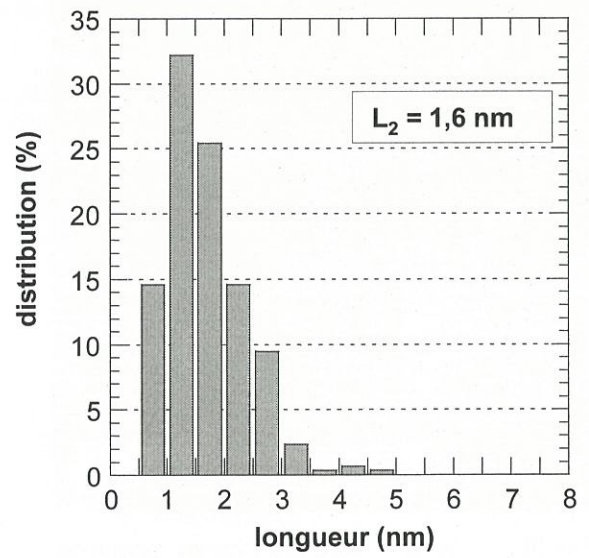


Fig. III.36 : distribution des longueurs de plans de graphène - matrice I-CVI

Les taux d'hydrogène déterminés par SIMS (tableau III.7) sont différents. Ils peuvent, en partie, être reliés aux longueurs des plans de graphène.

PyC	taux d'hydrogène (% at.)
I-CVI LR	4,4
P-CVI ex-toluène	3,5
P-CVI ex-propane	2,3

Tableau III.7 : taux d'hydrogène, déterminés par SIMS, des différents pyrocarbones non traités  
note : les pourcentages atomiques ont pu être calculés à partir d'un échantillon témoin

Le PyC I-CVI qui a les plans les plus courts, présente, par conséquent, plus de bords de couches que les deux PyC P-CVI, ce qui pourrait constituer l'origine de son taux d'hydrogène supérieur. En suivant cette logique, le PyC ex-propane devrait avoir les plans les plus longs ce qui n'est, toutefois, pas confirmé par les mesures de  $L_2$ . Cependant, en raison de l'incertitude liée aux mesures réalisées sur le LL, il ne saurait être question de comparer les  $L_2$  moyens très proches des deux PyC P-CVI.

L'analyse qui vient d'être présentée a révélé de nombreuses différences entre les trois pyrocarbones. La partie suivante a pour objet d'en décrire les modifications induites par des traitements à haute température.

### 3.3. Influence des traitements haute température (THT)

Il ne s'agit pas ici, réellement, d'une étude de la graphitisation des pyrocarbones, avec toutes les précautions que cela implique dès lors que les traitements thermiques sont effectués à des températures supérieures à 2000°C, difficiles à mesurer avec précision. En effet, les premiers traitements thermiques avaient été réalisés sur le nouveau matériau LRTo aux caractéristiques inconnues dans le seul but de découvrir leur influence sur le comportement tribologique de ce composite. C'est le comportement inhabituel de LRTo22 et LRTo26 qui a, par la suite, nécessité d'approfondir l'étude en température, en effectuant, notamment, des traitements thermiques sur les autres composites C/C. Ainsi, les THT mentionnés dans ce chapitre n'ont pas été réalisés nécessairement dans le même four, et une température de traitement n'implique pas que tous les composites ont été traités simultanément. Il est donc nécessaire de rappeler les conditions dans lesquelles ils ont été réalisés :



- traitement thermique à 2200°C (cycle précisé à la fig. III.37 ) :  
les matériaux LRT0 et LRICVI ont été traités dans le même four (four 1), mais séparément.  
le matériau LLPro a été traité dans un autre four (four 2).
- traitement thermique à 2800°C (cycle précisé à la fig. III.37) :  
les trois matériaux LRT0, LLPro et LRICVI ont été traités simultanément (four 2), toutefois, ce cycle n'ayant été réalisé que tardivement, il n'a pas été possible de caractériser de manière approfondie ces matériaux.
- traitement thermique à 2600°C :  
Seul le matériau LRT0 a subi ce traitement (four 1). Ce matériau ne sera mentionné qu'à de rares occasions pour préciser un fait particulier.

Les traitements thermiques ne modifient pas l'angle d'extinction des pyrocarbones, déterminé en lumière polarisée. En revanche l'observation en lumière blanche des surfaces polies des C/C traités à haute température (dès 2200°C) révèle, pour les trois matériaux, des décohésions interfaciales fibre/matrice (fig. III.38 à 40). En outre, les traitements à haute température induisent parfois des retraits matriciels associés à l'apparitions de fentes circonférentielles, lesquelles sont le plus visible dans le cas du C/C à matrice LL (fig. III.40b).

La masse volumique des composites augmente avec la température de traitement, mais d'une manière qui dépend du matériau considéré. La porosité des petites pièces traitées à haute température n'ayant pas été mesurée, la densité des matrices a été calculée en considérant constante la masse des matériaux. En l'occurrence, la perte de masse enregistrée après un traitement à 2800°C est inférieure à 0,1%. En connaissant la densité des fibres, des composites et des matrices avant T.H.T., il est possible de déterminer celle des pyrocarbones après T.H.T. suivant la formule :

$$A = \frac{d_P}{d_C} \cdot \frac{d_C - d_f}{d_P - d_f}$$

$$d_{P_{THT}} = \frac{d_{f_{THT}} \cdot d_{C_{THT}} \cdot A}{d_{f_{THT}} - d_{C_{THT}} \cdot (1 - A)}$$

$d_P$  : densité PyC avant THT

$d_C$  : densité composite avant THT

$d_f$  : densité fibre avant THT (1,83 ou 1,73 selon les composites)

$d_{P_{THT}}$  : densité PyC après THT

$d_{C_{THT}}$  : densité composite après THT

$d_{f_{THT}}$  : densité fibre après THT (2200°C :1,83 ; 2800°C :1,86)

L'évolution de la masse volumique des 3 matrices pyrocarbones est rapportée fig. III.41. La densité du PyC laminaire lisse conserve une valeur inférieure à celle des deux autres, quelle que soit la température. En revanche, les densités des deux PyC laminaires «rugueux» ont des évolutions, en fonction de la température, légèrement différentes. L'augmentation la plus importante de densité pour le PyC ex-toluène a lieu avant 2200°C alors qu'elle se produit entre 2200 et 2800°C pour le PyC I-CVI.

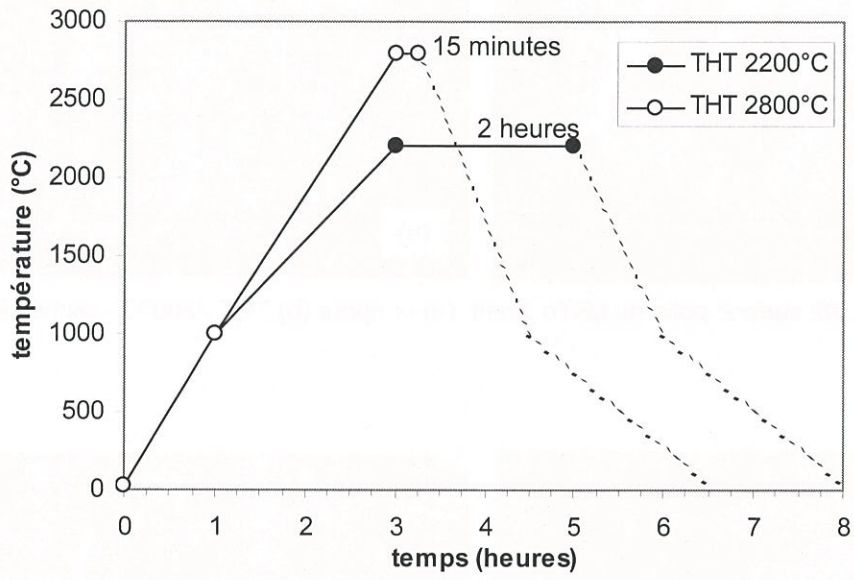


Fig. III.37: cycles des traitements thermiques à 2200°C et 2800°C

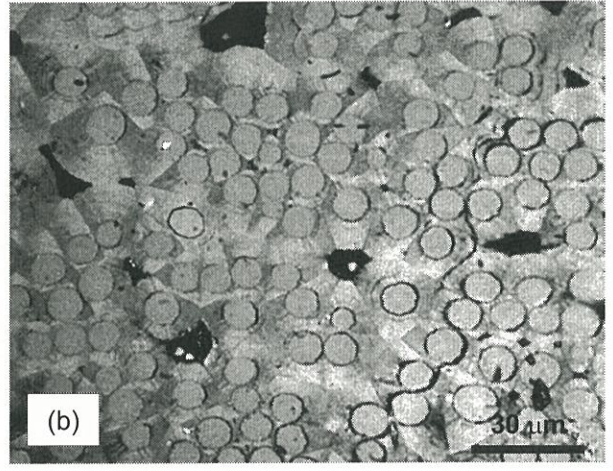
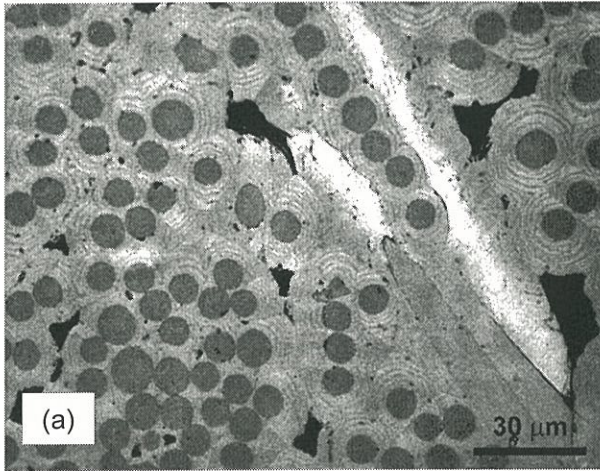


Fig. III.38: surface polie de LRT0 avant (a) et après (b) THT 2200°C - clichés MO

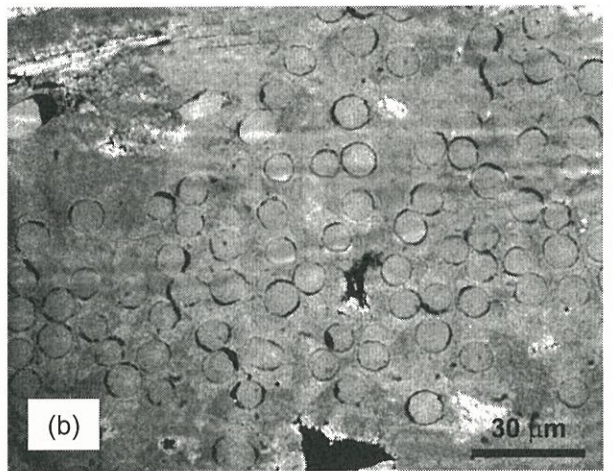
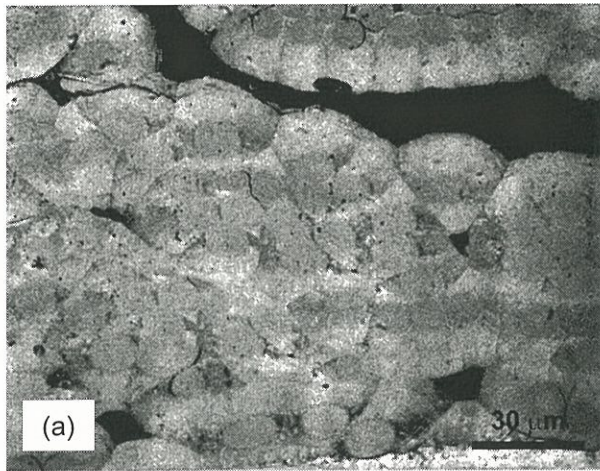


Fig. III.39: surface polie de LRICVIR avant (a) et après (b) THT 2200°C - clichés MO

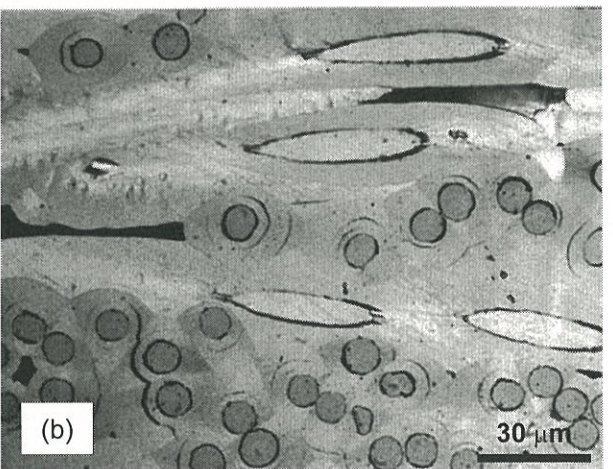
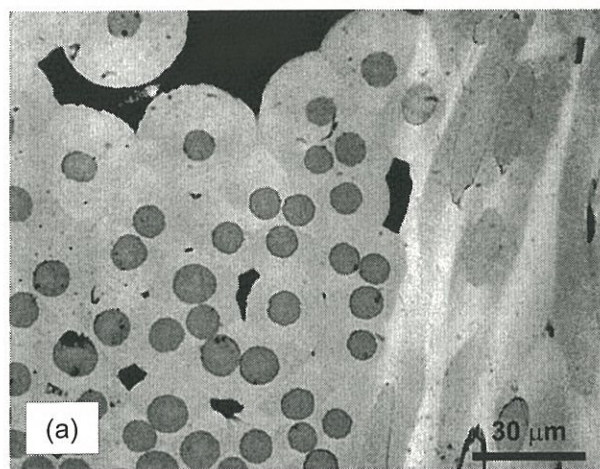


Fig. III.40: surface polie de LLPro avant (a) et après (b) THT 2200°C - clichés MO

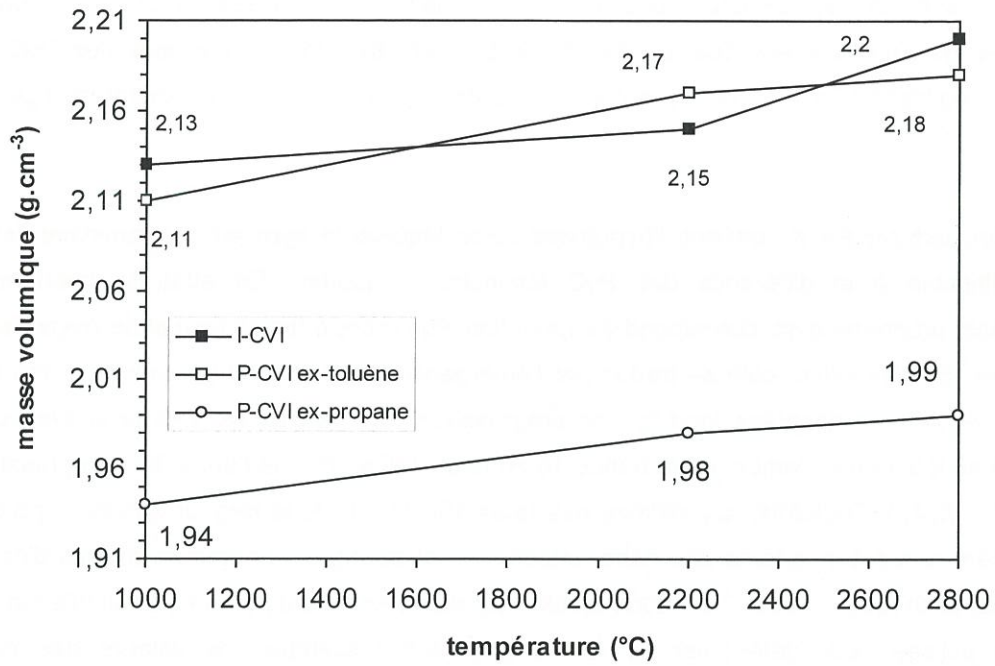


Fig. III.41: évolution de la masse volumique des PyC P-CVI ex-propane et ex-toluène, et I-CVI en fonction de la température

Cette augmentation de densité traduit une amélioration de l'organisation des trois pyrocarbones qui est confirmée par diffraction des rayons X. Les difficultés, inhérentes à la présence des fibres, évoquées dans la partie précédente n'ont plus lieu d'être, du moins pour les matrices graphitisables, car les caractéristiques structurales des différents constituants (fibres et matrices), deviennent, avec la température, suffisamment éloignées pour permettre l'analyse du seul pyrocarbone des composites. En effet, les diagrammes de diffraction des fibres évoluent bien moins que ceux des PyC avec la température de traitement, si bien que la contribution des fibres devient pratiquement négligeable (fig. III.42).

La diffraction des rayons X confirme l'hypothèse selon laquelle le pyrocarbone laminaire lisse n'est pas graphitisable à la différence des PyC laminaire «rugueux». En effet, le phénomène de graphitisation, proprement dit, correspond à l'apparition d'un ordre tridimensionnel de l'organisation du pyrocarbone. En diffraction, cela se traduit par l'émergence des raies hkl (avec h et k non tous les deux nuls) également appelées modulations progressives des bandes hk. Les premiers signes de modulation sont le dédoublement de la bande 10 en raies 100 et 101, et l'apparition progressive de la raie 112 (fig. III.43). Toutefois, la proximité des raies 100 et 101 et la largeur encore importante de cette dernière rendent incertaine leur déconvolution. C'est pourquoi, il demeure difficile d'obtenir de ces pics des données précises. C'est donc la raie 110, dont l'isolement permet une simulation précise, qui a été utilisée pour déterminer  $L_a$ . Le tableau III.8 rassemble les valeurs des distances interréticulaires et longueurs de cohérence calculées pour les raies 002, 004, 110 et 006 à partir des diagrammes de diffraction des composites LLPro, LRTo et LRICVI traités à 2200 et 2800°C. Là encore, plusieurs mesures ont été effectuées à deux reprises, et les valeurs indiquées sont les moyennes. Les écarts mentionnés ne représentent pas la précision des mesures mais leur reproductibilité sur deux essais. Les variations de longueur de cohérence enregistrées sont inférieures au nm.

	(002)		(004)		(110)		(006)	
	d (pm)	$L_c$ (nm)	d (pm)	L (nm)	d (pm)	$L_a$ (nm)	d (pm)	L (nm)
<b>LLPro22</b>	342,40	6	171,46	3	122,76	6	néant	
<b>LRTo22</b>	338,74 $\pm 2.10^{-2}$	31	169,37 $\pm 8.10^{-2}$	17	122,94 $\pm 2.10^{-2}$	55	112,84 $\pm 12.10^{-2}$	12
<b>LRICVI22</b>	338,67 $\pm 4.10^{-2}$	20	169,23 $\pm 2.10^{-2}$	10	123,10 $\pm 1.10^{-2}$	24	néant	
<b>LLPro28</b>	341,87	7	171,25	4	122,75	5	néant	
<b>LRTo28</b>	337,57 $\pm .10^{-2}$	37	168,64 $\pm .10^{-2}$	23	123,05 $\pm .10^{-2}$	59	112,41 $\pm .10^{-2}$	17
<b>LRICVI28</b>	337,76 $\pm .10^{-2}$	38	168,84 $\pm .10^{-2}$	21	123,06 $\pm .10^{-2}$	72	112,58 $\pm .10^{-2}$	16
<b>graphite</b>	335,69	71	167,85	52	123,11	176	111,94	63
<b>Graphite 2H</b>	335,40		167,80		123,05		111,80	

Tableau III.8 : distances interréticulaires et longueurs de cohérence obtenues après THT

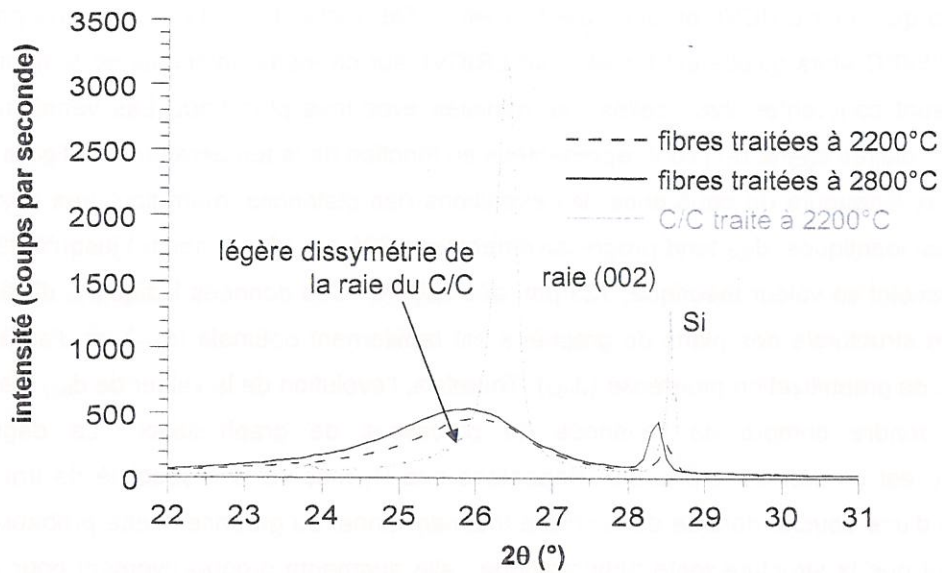


Fig. III.42: comparaison des diagrammes de diffraction X des fibres de carbone traitées à 2200 et 2800°C et d'un C/C graphitisable traité à 2200°C

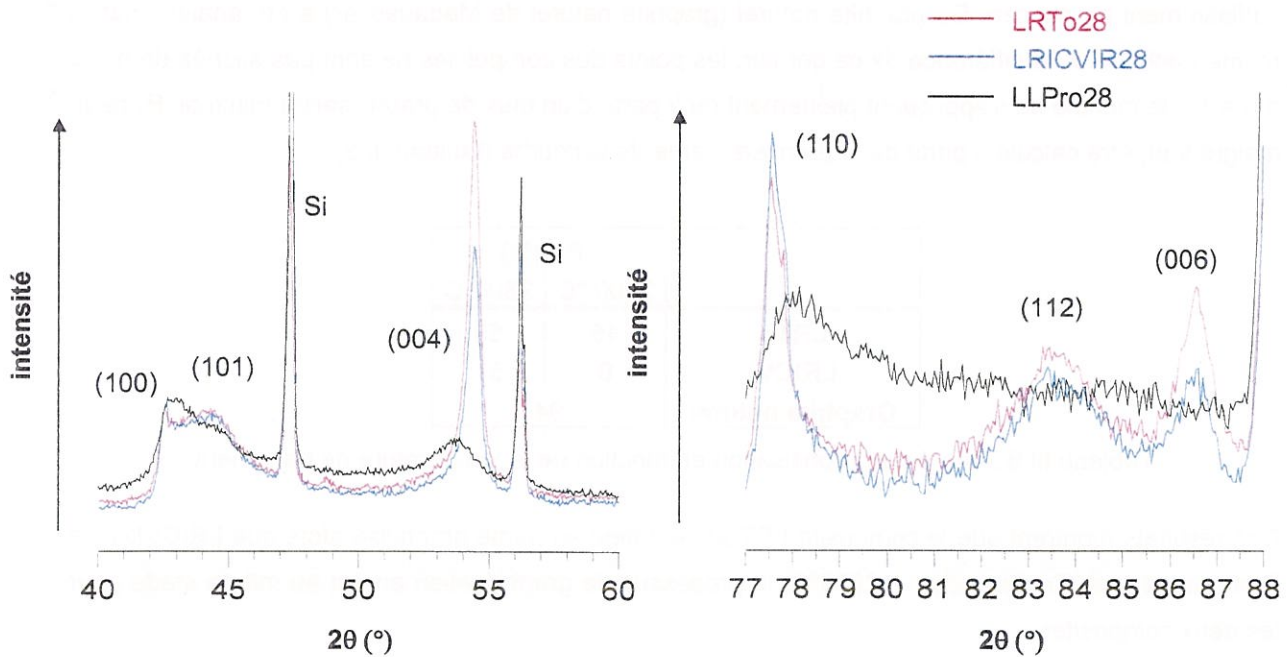


Fig. III.43: modulation des bandes 10 et 11 au cours de la graphitisation: dédoublement de la bande 10 et apparition de la raie 112 seulement pour les pyrocarbones graphitisables

La figure III.44 permet de suivre l'évolution de  $L_c$  et  $L_a$  des deux PyC laminaires « rugueux », en fonction de la température vue par les composites. Si les longueurs de cohérence augmentent bien avec la température, leurs évolutions sont différentes. Jusqu'à 2200°C, l'augmentation de  $L_c$  est plus rapide pour LRT0 que pour LRICVI, au-delà, c'est l'inverse. De même,  $L_a$  de LRT0 ne varie presque pas de 2200 à 2800°C alors qu'elle est triplée pour LRICVI, sur ce même intervalle de température. Ces évolutions sont cohérentes avec celles des densités évoquées plus haut. Les variations des distances interréticulaires  $d_{002}$  et  $d_{110}$  sont représentées en fonction de la température à la figure III.45. Contrairement aux longueurs de cohérence, les évolutions des distances interréticulaires des deux PyC LR sont quasi identiques.  $d_{002}$  tend progressivement vers 335 pm ( $d_{002}$  graphite) jusqu'à 2800°C, alors que  $d_{110}$  a atteint sa valeur théorique, 123 pm, dès 2200°C. Ces données indiquent, d'une part, que l'organisation structurale des plans de graphène est rapidement optimale ( $d_{110}$ ), et d'autre part, que le processus de graphitisation progresse ( $d_{002}$ ). Toutefois, l'évolution de la valeur de  $d_{002}$  n'est pas suffisante pour rendre compte de l'avancée du processus de graphitisation. Le degré de graphitisation,  $P_1$ , est un meilleur indicateur. Rappelons que  $P_1$  mesure la probabilité de trouver la première voisine d'une couche donnée dans l'ordre tridimensionnel du graphite. Cette probabilité est nulle ( $P_1 = 0$ ) tant que la structure reste turbostratique ; elle augmente progressivement pour tendre vers 1, seulement pour les carbones graphitisables, au cours de traitements thermiques entre 2000 et 3000°C. Les réflexions 112 obtenues pour les composites graphitisables traités à 2200 et 2800°C sont rapportées figure III.46. L'absence totale de modulation dans le cas du PyC I-CVI traité à 2200°C ne permet pas de calculer  $P_1$  (i.e.  $P_1 = 0$ ). La figure III.47 représente, en fonction de l'indice  $n$ , le logarithme des coefficients de Fourier, obtenus à partir des composites dont la modulation est suffisamment prononcée. Du graphite naturel (graphite naturel de Madagascar) a été analysé par la même méthode. A la différence de ce dernier, les points des composites ne sont pas alignés de  $n = 0$  à  $n = 10$ , le modèle ne s'appliquant pleinement qu'à partir d'un taux de graphitisation minimal.  $P_1$  peut, malgré tout, être calculé à partir de la première partie de la courbe (tableau III.9).

	$P_1$ (%)	
	2200 °C	2800°C
<b>LRT0</b>	45	55
<b>LRICVI</b>	0	54
<b>Graphite naturel</b>	94	

Tableau III.9 : degré de graphitisation en fonction de la température de traitement

Ces résultats montrent que le composite LRT022 est déjà en partie graphitisé alors que LRICVI22 ne l'est pas du tout. En revanche, à 2800°C, le processus de graphitisation en est au même stade pour les deux composites.

Remarque : le matériau LRT026 n'a pas encore été mentionné parmi ces résultats en raison de son cycle de traitement thermique particulier. Toutefois, les mesures réalisées sur ce matériau méritent d'être évoquées. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X, sont rapportés tableau III.10 et figure III.48.

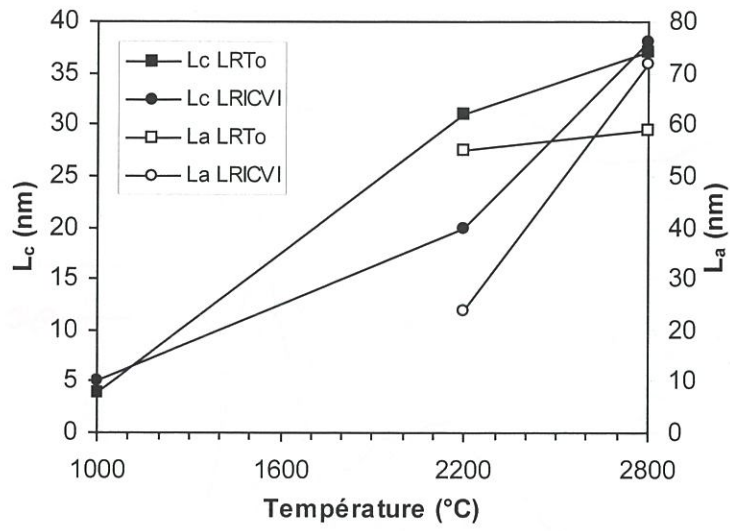


Fig. III.44: évolution des longueurs de cohérence  $L_c$  et  $L_a$  des PyC graphitisables avec la température

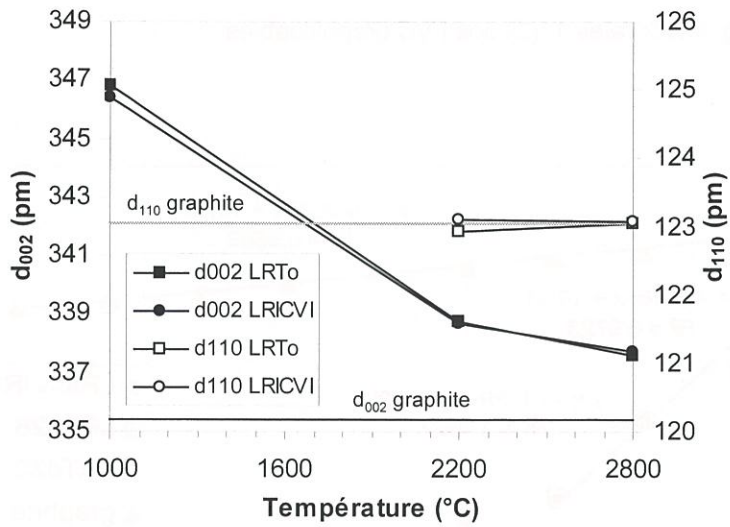


Fig. III.45: évolution des distances interréticulaires  $d_{110}$  et  $d_{002}$  des PyC graphitisables avec la température



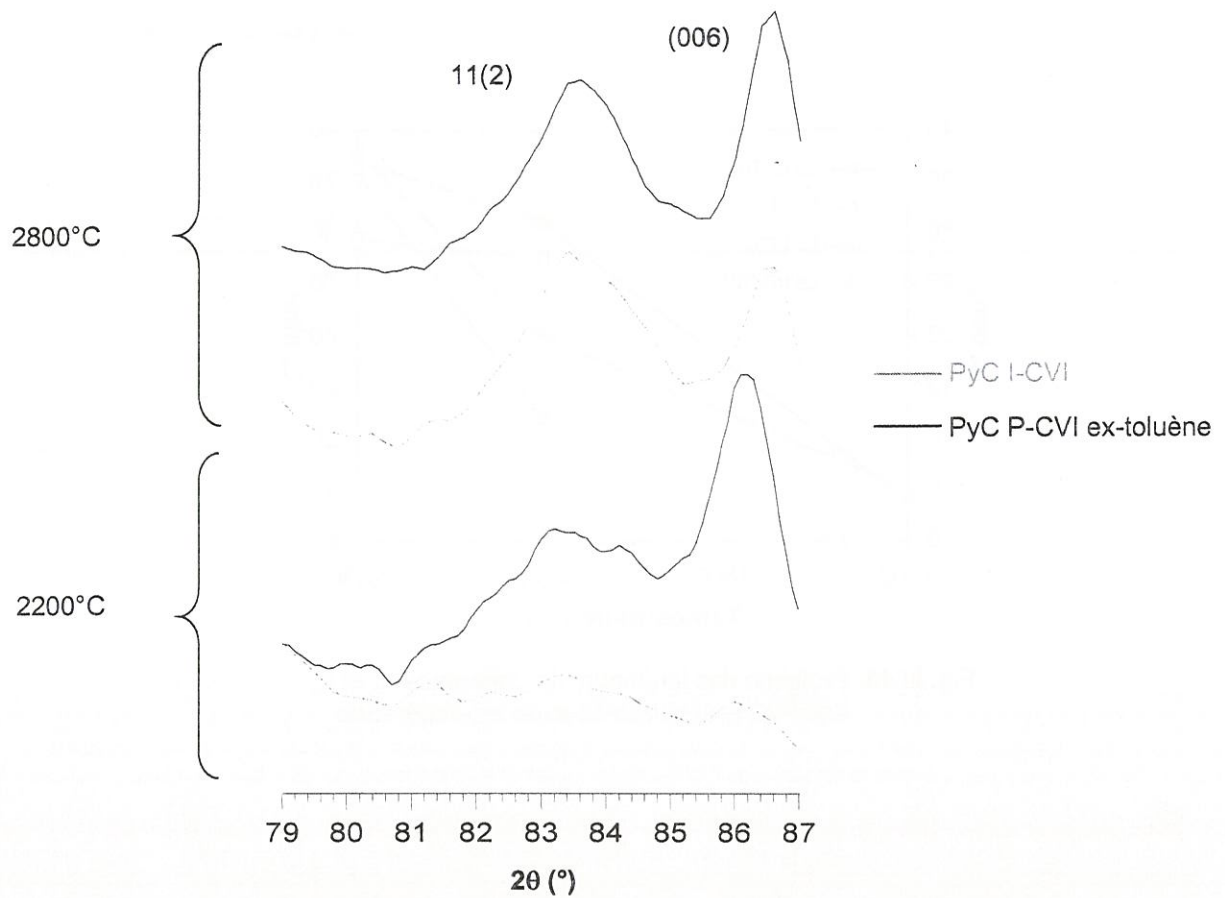


Fig. III.46: raies 11(2) des PyC graphitisables

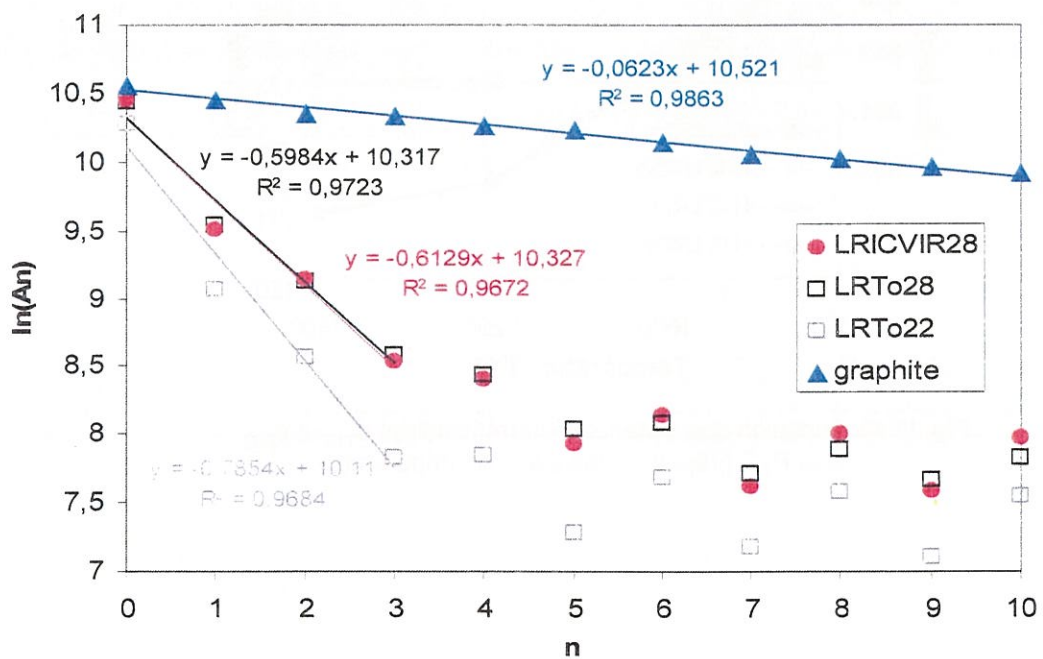


Fig. III.47: coefficients de Fourier obtenus à partir des raies 11(2) des C/C partiellement graphitisés - comparaison avec la modulation d'un graphite

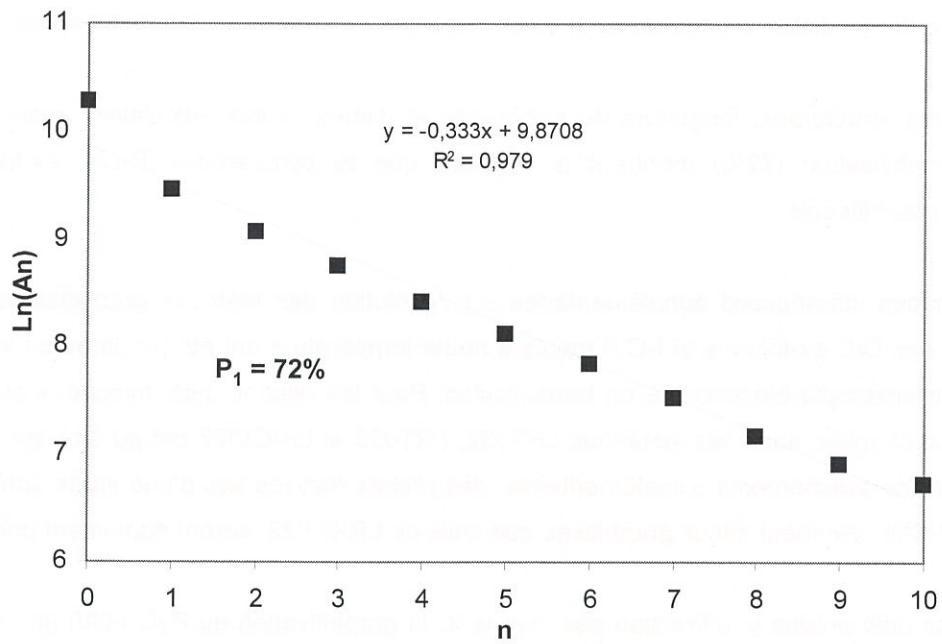


Fig. III.48: coefficients de Fourier d'un composite LRT0 bien graphitisé (LRT026)

	(002)		(004)		(110)		(006)	
	d (pm)	L <sub>c</sub> (nm)	d (pm)	L (nm)	d (pm)	L <sub>a</sub> (nm)	d (pm)	L (nm)
<b>LRT026</b>	336,42 ± 2.10 <sup>-1</sup>	60	168,27 ± 3.10 <sup>-2</sup>	35	123,11 ± 3.10 <sup>-2</sup>	85	112,19 ± 1.10 <sup>-2</sup>	27
<b>Graphite 2H</b>	335,40		167,80		123,05		111,80	

Tableau III.10 : distances interréticulaires et longueurs de cohérence obtenues après THT

Les paramètres structuraux, longueurs de cohérence et distances interréticulaires, mais surtout le degré de graphitisation (72%) montrent à nouveau que le pyrocarbone P-CVI ex-toluène est parfaitement graphitisable.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur l'évolution des matrices graphitisables avec la température, des C/C ex-toluène et I-CVI traités à haute température ont été préparés en vue de leur analyse par microscopie électronique en transmission. Pour les raisons déjà invoquées au début de cette partie du chapitre, seuls les matériaux LRT022, LRT026 et LRICVI22 ont pu être analysés. Afin d'effectuer des rapprochements complémentaires, des clichés réalisés lors d'une étude antérieure sur une matrice I-CVI nettement mieux graphitisée que celle de LRICVI22, seront également présentés.

Comme l'avait déjà prévue la diffraction des rayons X, la graphitisation du PyC I-CVI de l'échantillon LRICVI22 a à peine (voire pas du tout) débuté. La matrice a conservé l'aspect qu'elle avait avant le traitement thermique, avec des contrastes accentués. Les clichés de diffraction permettent néanmoins d'entrevoir des modifications d'ordre structural (fig. III.49 et 50). Par ailleurs, le cliché de diffraction de la matrice ex-toluène traitée à 2200°C rend compte de l'important écart qui sépare ces deux matériaux en terme de graphitisation (fig. III.51). L'évolution de la matrice ex-toluène avec la température constituant l'une des originalités de ce travail, il est intéressant de pouvoir la comparer à celle d'une matrice I-CVI dont le taux de graphitisation est plus important. L'échantillon I-CVI considéré a un P<sub>1</sub> de 43%, qui le place à peu près au même niveau, en terme de graphitisation, que le matériau LRT022. C'est de ce matériau (I-CVI) particulier dont il sera question dans ce qui suit.

Les images en fond clair des composites LRT022 et I-CVI révèlent des aspects des dépôts différents (fig. III.52 et 53). Alors que la matrice I-CVI présente les habituelles fentes de retrait provoquées par l'amélioration de l'organisation du pyrocarbone, la matrice ex-toluène est caractérisée par la disparition d'importants volumes de matière. Or, il est impossible que ce phénomène soit associé au retrait consécutif à la graphitisation du pyrocarbone, car les évolutions de densité des deux PyC restent, malgré quelques écarts, très proches. Cet aspect serait lié à la réaction atypique de la matrice ex-toluène traitée à haute température, lors de son amincissement ionique. Cette hypothèse semble confirmée par le comportement inhabituel de l'échantillon LRT022 sous le faisceau d'électrons du microscope. La figure III.54 représente une portion longitudinale de la matrice ex-toluène avant et après son bombardement par un faisceau d'électrons à l'énergie habituelle de travail (300 KeV) mais avec une forte densité de courant. L'irradiation a provoqué **une expansion de la structure** de 38% et

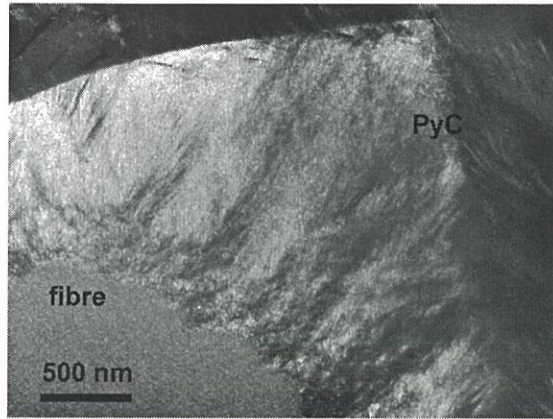
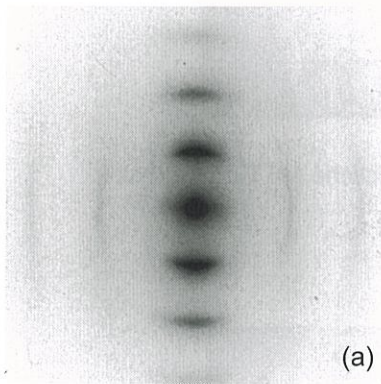
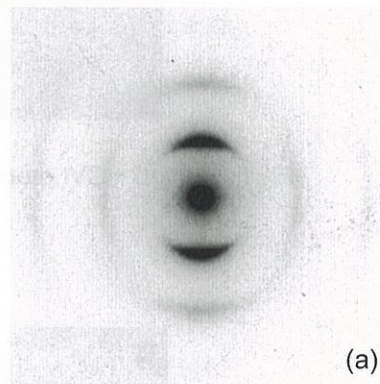


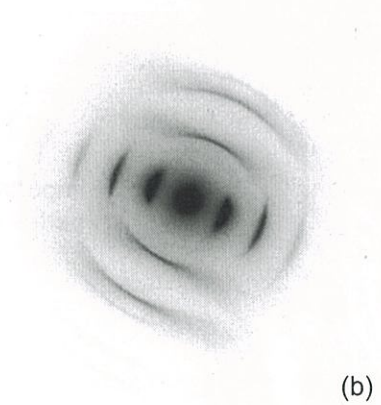
Fig. III.49: LRICVI22 - cliché MET en fond noir 002



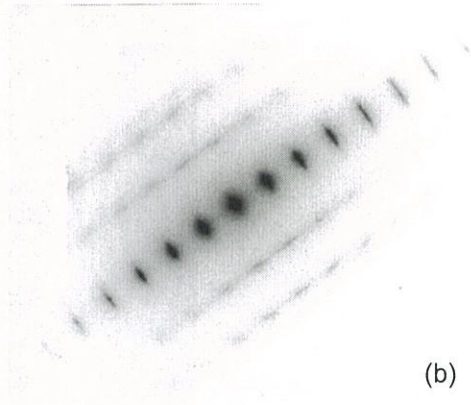
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. III.50: LRICVI  
clichés de diffraction électronique  
(a) avant le THT  
(b) après le THT 2200°C

Fig. III.51: LRT0  
clichés de diffraction électronique  
(a) avant le THT  
(b) après le THT 2200°C

fissures de retrait et de relachement de contrainte

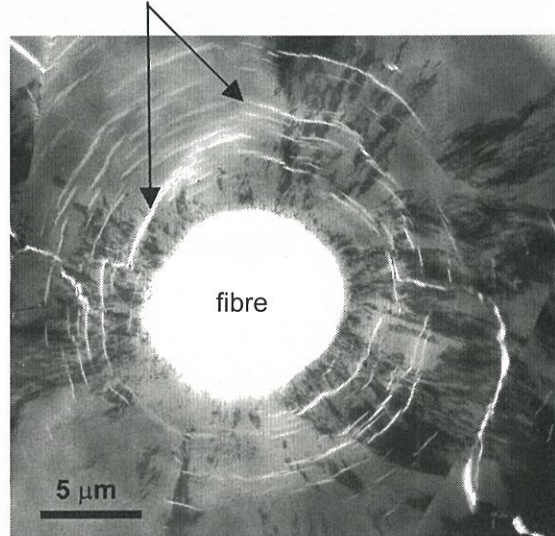


Fig III.52: C/C I-CVI graphitisé ( $P_1 = 43\%$ ) - cliché MET en fond clair

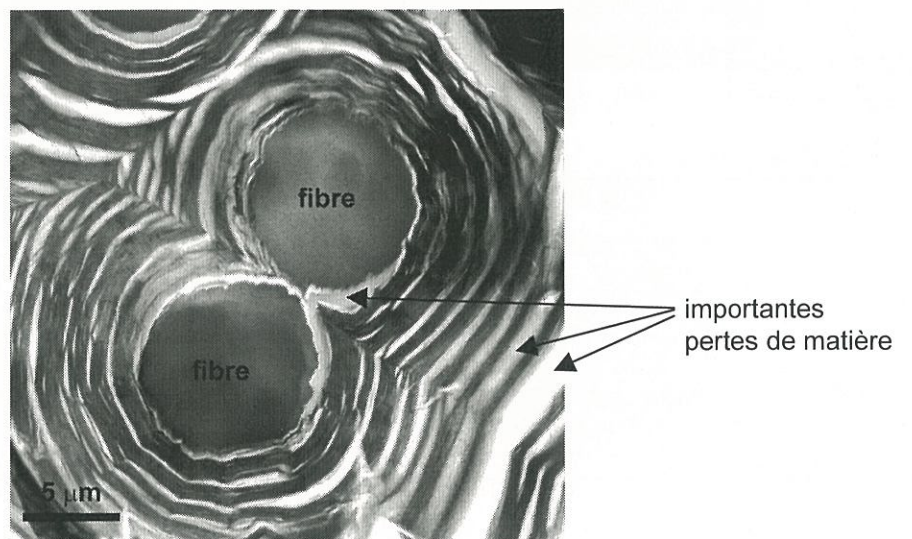


Fig III.53: LRT022 ( $P_1 = 45\%$ ) - cliché MET en fond clair

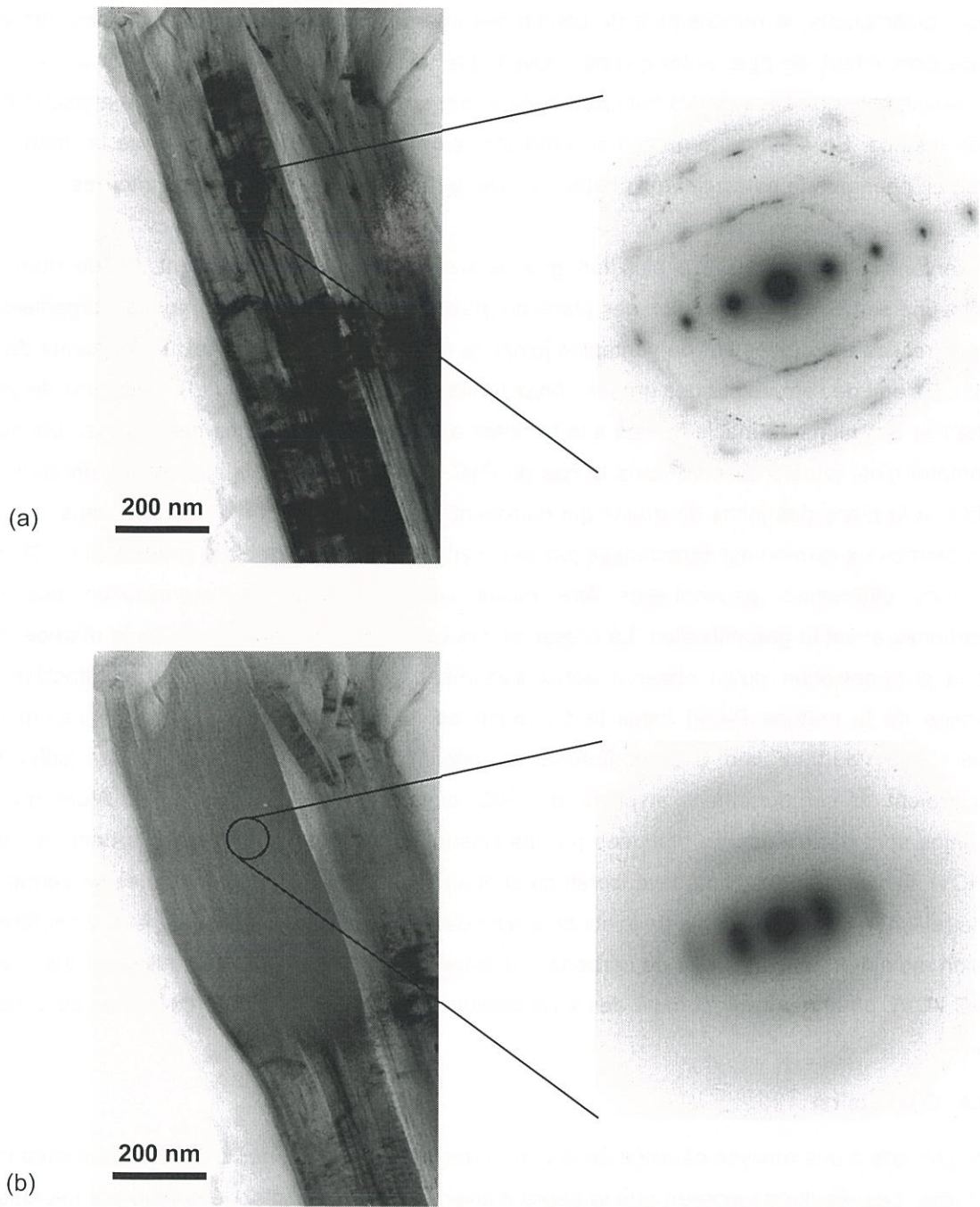


Fig. III.54: effet d'une irradiation électronique sur la matrice ex-toluène traitée en température (2200°C) (a) avant (b) après (même zone)

son amorphisation. Il s'agit plus d'une exfoliation très fine, qu'un passage graphite/turbostratique qui ne représenterait que 3% d'expansion.

Cette réaction à l'amincissement, de la matrice ex-toluène traitée à haute température, a pour origine la plus vraisemblable, le relâchement de contraintes internes qui se seraient accumulées lors de la graphitisation. Il faut, de plus, noter qu'une nouvelle préparation de l'échantillon LRTo22 a conduit au même résultat, ce qui, sans mettre hors de cause la préparation, confirme le caractère atypique de ce type de matrice. En d'autres termes, il se produirait au cours de la graphitisation de la matrice ex-toluène, un phénomène particulier qui mettrait ce pyrocarbone sous fortes tensions internes.

En observant la matrice I-CVI à plus fort grossissement, il apparaît clairement, en de nombreux endroits, une sorte de polygonisation des plans de graphène. Les cristaux de graphite s'organisent en colonnes reliées entre elles par de véritables joints de grains et forment une texture en dents de scie (fig. 55). Il s'agit de l'empreinte des grands cônes traversants de la texture du LR. Les joints de grains sont hérités des plans de macles formés à la frontière entre les hyperboloïdes que sont les cônes. Ce phénomène n'est jamais observé dans le cas du PyC ex-toluène dont les cristaux de graphite sont stratifiés. A la place des joints de grains qui marquent les changements d'orientation dans le PyC I-CVI, la matrice ex-toluène est caractérisée par des plans de carbone semblant courbés (fig. 56). Sans doute, ces différences peuvent-elles être mises sur le compte de l'organisation des deux pyrocarbones avant la graphitisation. La présence des grands cônes dans le cas de la matrice I-CVI, induit la polygonisation qu'on observe après traitement thermique. Par contre, le caractère plus homogène de la matrice P-CVI induit la formation de longues nappes de plans de carbone qui prennent une courbure liée à la conformation concentrique des petits cônes. Ces différences expliqueraient le comportement atypique du PyC ex-toluène à l'amincissement. Alors que les contraintes sont minimisées ou bloquées par les liaisons fortes aux joints de grains dans le cas du PyC I-CVI, la courbure des plans favoriserait au contraire l'accumulation de contraintes ne demandant qu'à se relâcher. L'absence totale de joints de grains dans la direction radiale supprime, de surcroît, la cohésion radiale entre les nappes de carbone. En outre, les macles présentes seulement dans le cas du PyC I-CVI, pourraient agir comme des « raidisseurs » de la matrice, renforçant ainsi sa cohésion radiale.

### 3.4. Conclusion

Il a été procédé à une analyse détaillée de la nature des trois pyrocarbones élaborés dans le cadre de cette thèse. Les résultats montrent que le degré d'anisotropie des dépôts, déterminé par microscopie optique en lumière polarisée (Ae), ne constitue pas une caractéristique suffisante pour rendre compte entièrement des textures et structures des pyrocarbones, pas plus d'ailleurs que l'angle d'orientation déterminé par microscopie électronique en transmission. Néanmoins, un certain nombre de caractéristiques, comme la densité ou le caractère graphitisable, restent liées à l'anisotropie des matrices de carbone.

joint de grains

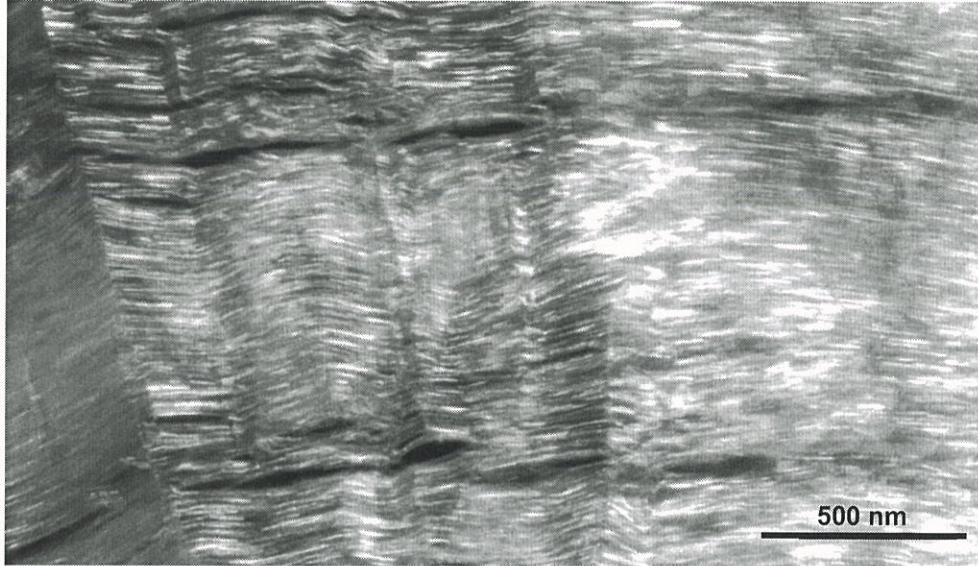
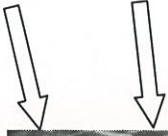


Fig. III.55: matrice I-CVI partiellement graphitisée ( $P_1 = 43\%$ )  
cliché MET en fond noir (112)

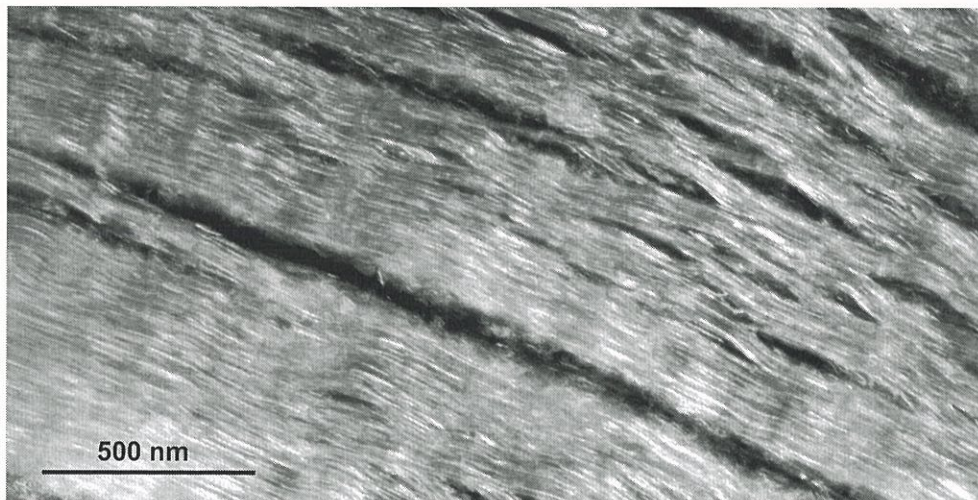


Fig. III.56: matrice LRT022 partiellement graphitisée ( $P_1 = 45\%$ )  
cliché MET en fond noir (112)



La microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence des différences notables entre les deux pyrocarbones laminaires «rugueux», à commencer par **la présence d'une multitude de petits cônes constamment régénérés** dans toute l'épaisseur du dépôt P-CVI ex-toluène. Ils sont responsables de la disparition des grands cônes mononucléés propres aux pyrocarbones laminaires rugueux.

Autre différence, les plans de graphène s'organisent différemment dans chaque PyC. Le PyC I-CVI est constitué de petites piles de plans de graphène qui peuvent être parfaitement délimitées, alors qu'il ne semble pas y avoir de relation particulière entre les couches successives qui s'empilent dans le PyC ex-toluène, à l'exception du parallélisme. Dans ce cas, une cohérence s'instaure dans l'empilement des couches ( $L_c$ ), mais au hasard de l'alignement de portions de couches. Quant au PyC P-CVI ex-propane, l'empilement des plans est tellement désordonné qu'il est difficile à partir de clichés en franges de réseau de définir une direction d'anisotropie.

Cet alignement initial des plans conditionne l'évolution des pyrocarbones avec la température de traitement. Le PyC ex-propane laminaire lisse n'est pas graphitisable car les transformations structurales à réaliser sont trop importantes. Les deux PyC laminaires «rugueux» sont graphitisables, mais réagissent de manière différente. Les longueurs de cohérence et distances interréticulaires des deux PyC évoluent dans les mêmes plages, mais les mesures ont montré un décalage en température, conférant au PyC ex-toluène une avance dans les processus de graphitisation. Toutefois, cela n'est pas rigoureusement établi, puisque les traitements à 2200°C bien que réalisés dans le même four pour ces matériaux, ne l'ont pas été simultanément. Malgré tout, le comportement inhabituel du PyC ex-toluène lors de l'amincissement révèle la présence d'importantes contraintes internes qui apparemment n'existent pas, ou sont beaucoup plus faibles, dans le cas du PyC I-CVI. L'hypothèse formulée pour expliquer cette différence repose sur la « polygonisation » du seul dépôt de PyC I-CVI. Ce phénomène pourrait lui même être lié à la présence des grands cônes du PyC I-CVI, les macles constituant des zones privilégiées pour initier une rupture brutale dans la linéarité des plans.

#### 4. Nature des dépôts de carbure de silicium

La caractérisation du carbure de silicium n'a pas fait l'objet d'une étude aussi approfondie que celle à laquelle ont été soumis les pyrocarbones. La principale raison de ce déséquilibre est liée au fait que les composites C/C-SiC se différencient, avant tout, par la position, le nombre et l'épaisseur de leur(s) couche(s), et non pas par la nature de leurs dépôts de SiC. Bien que sur ce dernier point, des différences puissent également avoir lieu, leurs éventuels effets sur les propriétés, notamment tribologiques, des composites peuvent être considérés comme négligeables en comparaison de ceux engendrés, par exemple, par les taux de SiC variables.

Ce paragraphe n'a donc d'autre objet que de fournir quelques détails concernant la nature du carbure de silicium déposé dans les conditions présentées au chapitre II.

A la différence des pyrocarbones bruts d'infiltration, le carbure de silicium déposé à 1000°C est très bien cristallisé, ce qui a permis d'en déterminer la structure par diffraction des rayons X, au sein même des composites C/C-SiC qui pourtant ne contiennent qu'une faible fraction de SiC (fig. III.57). Dans les conditions choisies pour l'étude, le carbure de silicium cristallise majoritairement sous forme cubique (polytype 3C) mais présente également une raie de diffraction ( $d = 266\text{pm}$ ) de faible intensité caractéristique d'une des formes hexagonales du SiC (fig. III.58). Il s'agit vraisemblablement de défauts d'empilement dans la structure cubique. Les distances interréticulaires des raies (111), (220) et (311) de la forme cubique du SiC sont très proches de celles de la littérature (fiche JCPDS 29-1129). Les mesures réalisées ne révèlent pas d'écart notable, en terme de distances interréticulaires, entre les différents C/C-SiC (tableau III.11).

	$d_{111}$ (pm)	$d_{220}$ (pm)	$d_{311}$ (pm)
<b>CCS1F</b>	251,8	154,1	131,6
<b>CCS1M</b>	251,8	154,0	131,5
<b>CCS3</b>	252,0	154,1	131,3
<b>CCS15</b>	251,9	154,2	131,5
<b>C/SiC</b>	252,2	154,0	
<b>SiC-3C (JCPDS)</b>	252	154,11	131,40

Tableau III.11 : distances interréticulaires du SiC cubique de différents C/C-SiC

Déterminer les longueurs de cohérence à partir des échantillons C/C-SiC n'est pas possible, car les profils des raies de diffraction sont faussés par la présence de trop faibles quantités de SiC dans les composites. Cette mesure a donc été réalisée à partir de l'échantillon C/SiC (voir § 2.1.3) et des valeurs de **230 nm pour  $L_{111}$  et 150 nm pour  $L_{220}$**  ont été calculées. Il y a, toutefois, peu de chance que les cristallites de SiC des composites C/C-SiC puissent avoir de telles longueurs de cohérence, puisque les domaines de SiC, observés par microscopie électronique à balayage, y ont des tailles inférieures (cf. II.5). Par ailleurs, l'orientation des cristallites par rapport au substrat (fibres de carbone ou pyrocarbone) n'est pas connue. Il est donc difficile de faire une hypothèse sur les longueurs de cohérence effectives du SiC dans les C/C-SiC. En revanche, il est possible que l'épaisseur des couches conditionne l'étendue des cristallites, au moins dans une direction.

La densité des dépôts de SiC, calculée à partir de la densité du composite C/SiC, est de **3,14**. Cette valeur est proche de la densité théorique du SiC cubique, 3,21.

Afin de déterminer le rapport atomique Si/C des dépôts de SiC, des analyses ont été réalisées par microsonde X. La faible résolution spatiale de cette technique (de l'ordre du micromètre) n'a pas permis d'étudier directement le SiC des composites C/C-SiC dont les couches les plus épaisses sont inférieures à 0,2  $\mu\text{m}$ . Les mesures (3 points en différentes positions) ont donc été réalisées sur l'échantillon C/SiC et les résultats sont présentés au tableau III.12. Ils montrent que le SiC contient des proportions égales de silicium et de carbone, à la précision des mesures près.

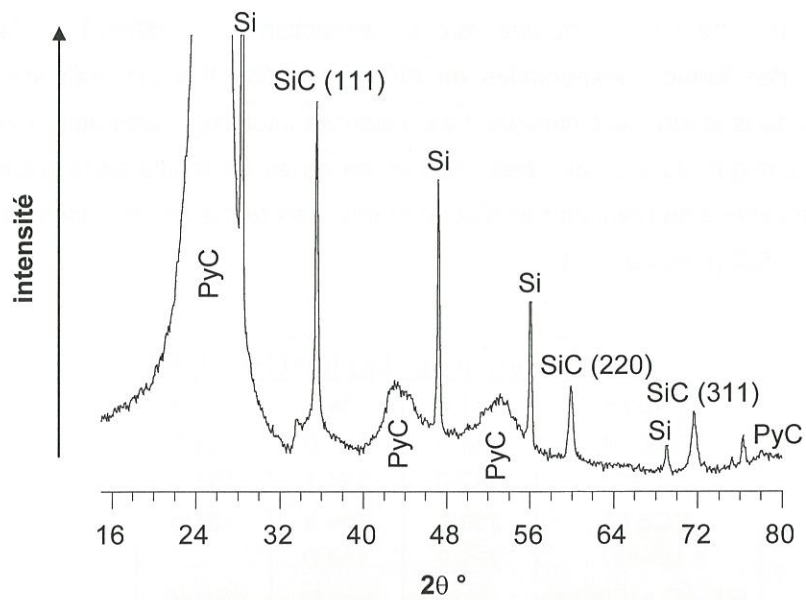


Fig. III.57: diagramme de diffraction du composite CCS1M contenant seulement 0,7 % massique de SiC

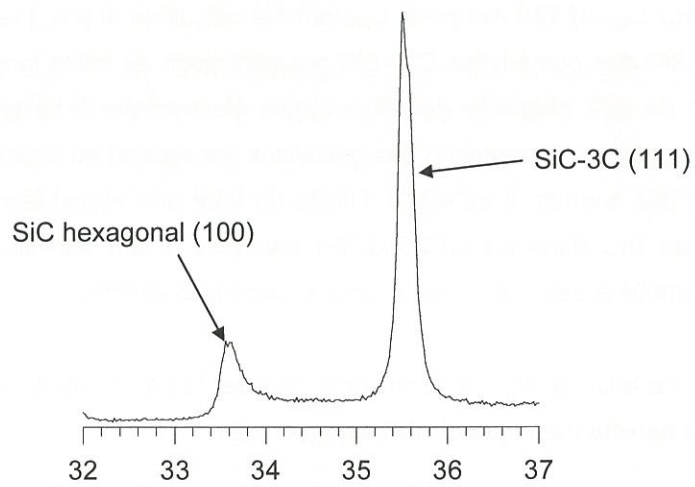


Fig. III.58: défauts d'empilement à l'origine de l'émergence d'une raie caractéristique du SiC hexagonal (C/SiC)

	O (% at.)	Si (% at.)	C (% at.)
point 1	0,2	50,1	49,7
point 2	0,2	48,1	51,7
point 3	0,0	50,6	49,4

Tableau III.12 : pourcentages atomiques de C, Si et O du SiC de l'échantillon C/SiC

Enfin, ce même dépôt de SiC a été analysé par spectrométrie des électrons Auger (SEA). Cette technique offre une résolution spatiale bien meilleure que celle de la microsonde X, mais une précision de dosage des éléments inférieure, d'où l'intérêt d'utiliser les deux méthodes. Un profil en profondeur, du dépôt de SiC a ainsi pu être réalisé (fig. III.59). Il montre qu'il existe une zone (I + II) au voisinage du substrat (fibre de carbone) dans laquelle les concentrations de silicium et de carbone varient. Ce domaine, qui s'étend sur environ 0,8  $\mu\text{m}$ , présente lui-même, deux zones différenciées par les pentes des variations de concentration. La première zone (I), la plus proche du substrat, correspond probablement à la diffusion du silicium. Elle s'étend sur 0,5  $\mu\text{m}$ . La deuxième transition (II), plus brutale celle-là, a pour possible origine, une variation des concentrations atomiques du dépôt de SiC lui-même, influencée par la proximité du substrat. Cette transition a lieu sur 0,3  $\mu\text{m}$ .

Les couches de SiC des composites C/C-SiC les plus épaisses atteignent seulement 0,2  $\mu\text{m}$ , il est donc fort possible que les concentrations atomiques de silicium et de carbone n'y soient pas de 50 % comme elles le sont au cœur du dépôt de 2  $\mu\text{m}$  de l'échantillon C/SiC. Pour savoir, par SEA, si les concentrations atomiques des couches de SiC des matériaux C/C-SiC varient, il faudrait, soit traverser les matrices par décapage ionique jusqu'à atteindre les couches de SiC (processus très long), soit réaliser des échantillons spéciaux sans matrice complète. Dans la mesure où cet aspect n'était pas essentiel pour la compréhension des propriétés, notamment tribologiques, des C/C-SiC, les investigations n'ont pas été poursuivies.

## 5. Propriétés mécaniques et thermiques des composites

### 5.1. Diffusivité thermique

Des mesures de diffusivité thermique ont été réalisées à température ambiante sur l'ensemble des composites décrits au chapitre II. Elles sont effectuées parallèlement à l'aiguilletage des architectures fibreuses (direction Z). Les résultats obtenus pour les C/C bruts d'infiltration sont présentés au tableau III.13.

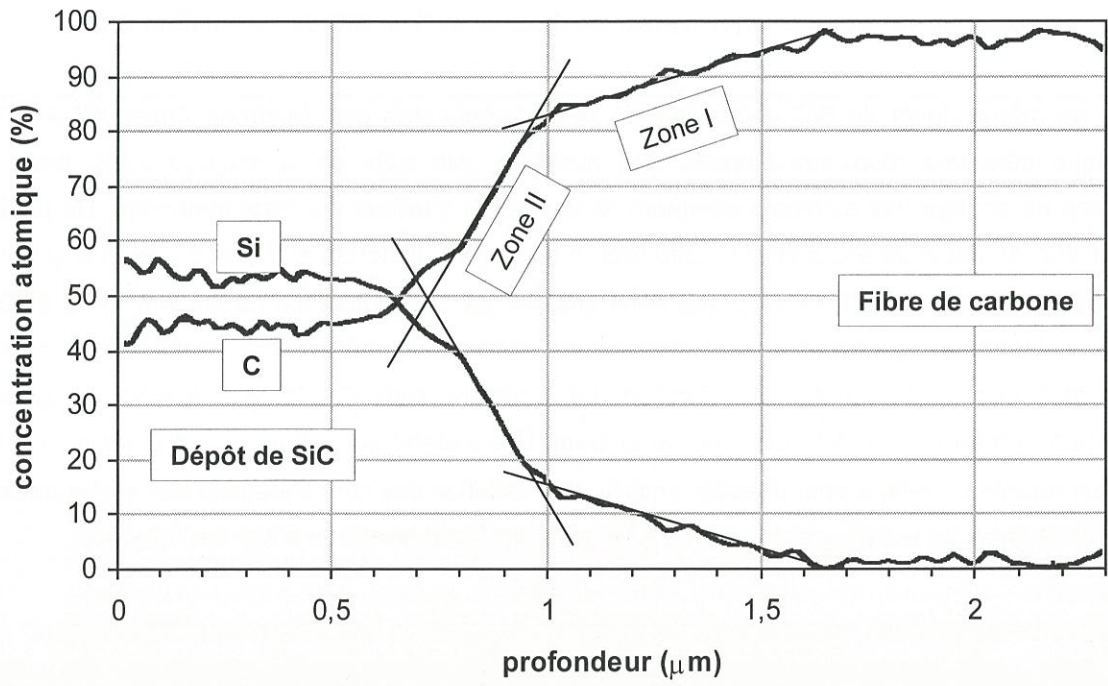


Fig. III.59: profil de concentration atomique Si/C en profondeur par AES du dépôt de SiC de l'échantillon C/SiC

C/C	diffusivité thermique ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ )
LRICVI	7,7
LRICVIR	7,6
LRT <sub>o</sub>	3,3
LLPro	3,7
LRT <sub>o</sub> H1	3,5
LRT <sub>o</sub> H2	3,6

Tableau III.13 : diffusivité thermique à température ambiante des C/C bruts d'infiltration, dans la direction de l'aiguilletage

Deux groupes se dégagent de ces mesures : les C/C à matrice I-CVI et ceux à matrice P-CVI. La diffusivité thermique des C/C I-CVI est à peu près deux fois celles des C/C P-CVI. Les fibres ne semblent pas avoir d'influence sur cette propriété des composites, puisque les matériaux LRICVI et LRICVIR qui comportent respectivement des fibres T1 et T2, présentent la même diffusivité. De même, la nature de la matrice P-CVI ou le traitement acide des fibres n'ont que peu d'effet sur la diffusivité des C/C P-CVI.

En marge de cette étude, une autre technique (échauffement locale de la matrice par flash LASER) a permis la mesure directe de la diffusivité thermique radiale de différents pyrocarbones, dont celle du PyC P-CVI ex-toluène. Les résultats sont indiqués au tableau III.14. Ces quatre pyrocarbones sont bruts d'infiltration.

pyrocarbone	diffusivité thermique ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ )
P-CVI ex-toluène	6,4
I-CVI laminaire rugueux	54 à 64
I-CVI laminaire lisse	8,2 à 14,5
I-CVI laminaire sombre	15,4

Tableau III.14 : diffusivité thermique radiale à température ambiante de différents pyrocarbone bruts d'infiltration

Les résultats font apparaître que le pyrocarbone P-CVI ex-toluène est celui dont la diffusivité est la plus faible. Parmi les trois pyrocarbones I-CVI, celui dont l'anisotropie est la plus élevée (LR) est également celui qui a la plus forte diffusivité, et de loin puisqu'elle est égale à environ quatre fois celle du PyC qui arrive juste après. Bien que les écarts entre LL et LS soient beaucoup plus faibles, il semble que l'anisotropie du PyC joue un rôle important dans la diffusivité des matrices I-CVI. Pourtant, le PyC P-CVI ex-toluène est, lui aussi, d'anisotropie élevée, ce qui laisse penser que ce carbone a une particularité structurale ou microstructurale qui le rend moins apte à conduire la chaleur indépendamment de l'orientation globale de ses plans.

Le traitement thermique des composites accroît notablement leur diffusivité thermique, comme cela peut être observé à la figure III.60. Toutefois, la diffusivité du composite LRT<sub>0</sub> reste inférieure à celle du composite I-CVI, l'écart en absolu s'étant même très légèrement creusé.

Enfin, les mesures ont également été réalisées sur les matériaux C/C-SiC (tableau III.15). L'effet de l'introduction de carbure de silicium dans la matrice de pyrocarbone ex-toluène sur la diffusivité des matériaux peut être considérée comme négligeable.

C/C-SiC	diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
CCS1F	3,4
CCS1I	3,3
CCS1M	3,2
CCS3	3,6
CCS15	3,2

Tableau III.15 : diffusivité thermique à température ambiante des C/C-SiC dans la direction de l'aiguilletage

## 5.2. Macroducté

Comme pour les diffusivités, les macroductés des composites C/C sont mesurés parallèlement à l'axe de l'aiguilletage des préformes. Afin de prendre en compte les hétérogénéités qui peuvent exister à la surface de chaque échantillon, les mesures sont réalisées en trois points différents. Les résultats sont présentés à la figure III.61. La barre d'erreur indique la plage dans laquelle sont situées les trois mesures de chaque série. La macroducté la plus élevée est obtenue pour le composite LLPro, et la plus faible pour LRICVI. Le matériau LRT<sub>0</sub> est intermédiaire. Compte tenu, des faibles écarts existant entre les macroductés de LRT<sub>0</sub>, LRT<sub>0</sub>H1 et LRT<sub>0</sub>H2, et de l'étendue des variations de mesures, il n'est pas possible d'établir une hiérarchie entre ces trois composites. Autrement dit, cette technique ne permet pas de mettre en évidence une éventuelle influence des traitements acides. Enfin, le composite LRICVIR qui constitue la véritable référence I-CVI n'avait malheureusement pas encore été testé au moment de la rédaction de ce mémoire, ce qui est dommageable puisque l'influence des fibres employées n'est pas connue. La faible macroducté du composite LRICVI peut très bien être due au fait que ce matériau est pourvu de fibres T1 au lieu des fibres T2 qui composent tous les autres composites.

Par ailleurs, les traitements thermiques du composite LRT<sub>0</sub> en diminuent considérablement la macroducté (fig. III.62).

## 5.3. Tests de compression

Des tests de compression ont été réalisés sur les C/C LRT<sub>0</sub>, LLPro, LRICVI et LRICVIR. Cinq valeurs ont été extraites des courbes de compression, contrainte en fonction de la déformation (fig. III.63) :

- le module de compression (E), calculé en prenant la pente de la partie linéaire des courbes

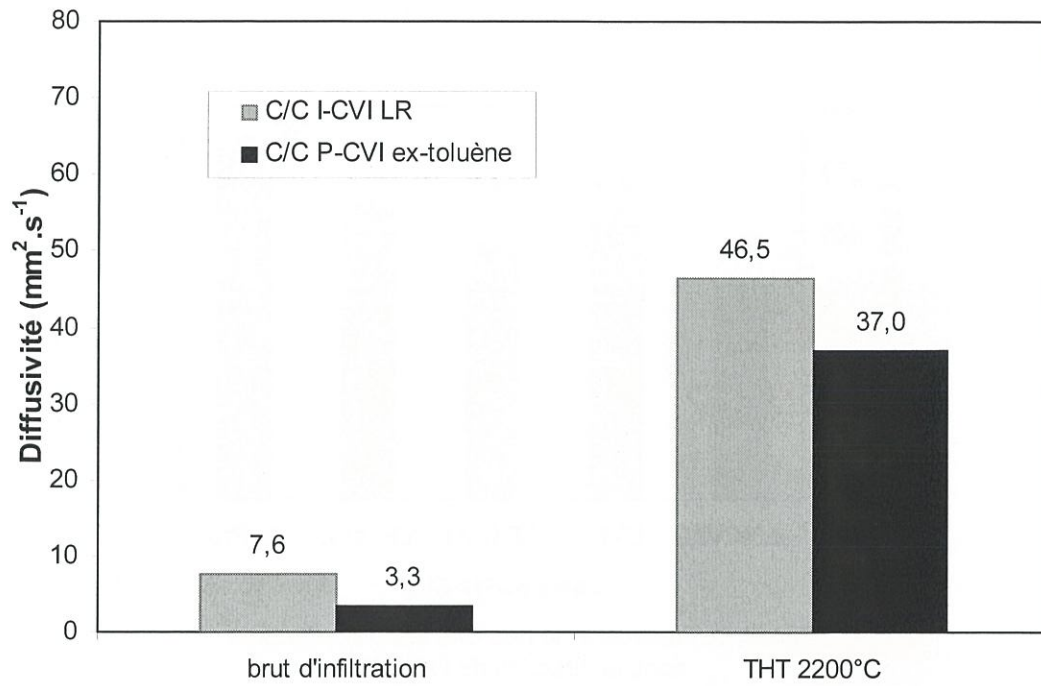


Fig. III.60: évolution de la diffusivité des C/C graphitisables avec la température de traitement



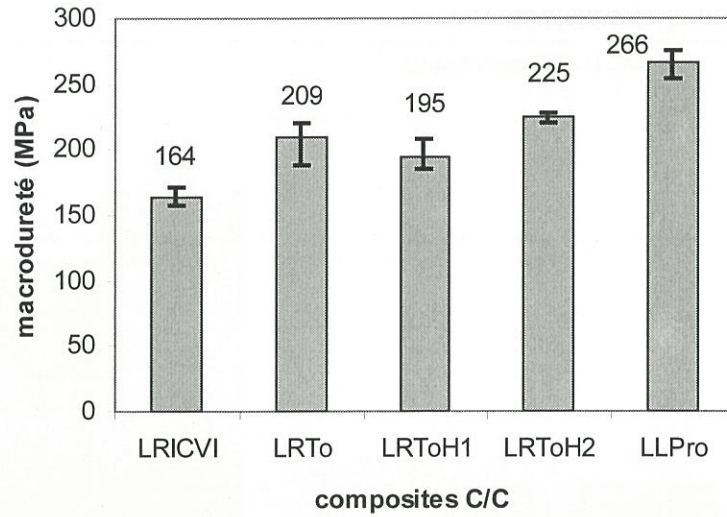


Fig. III.61: macrodureté des C/C bruts d'infiltration dans la direction de l'aiguilletage

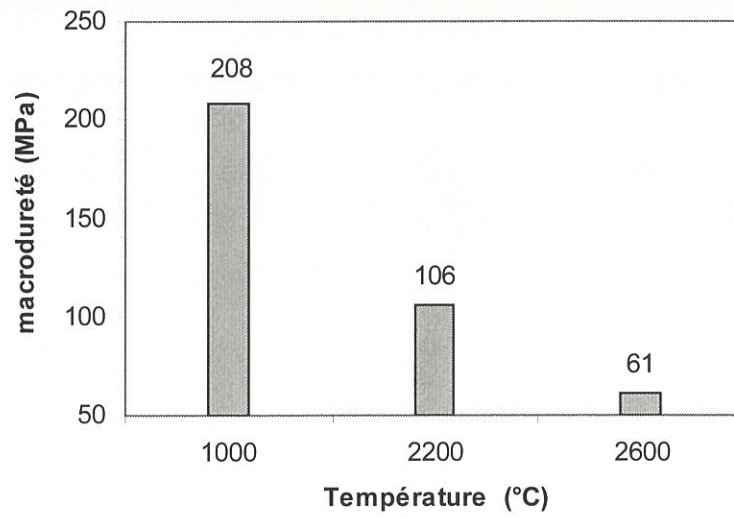


Fig. III.62: influence des traitements thermiques sur la macrodureté du composite LRT0

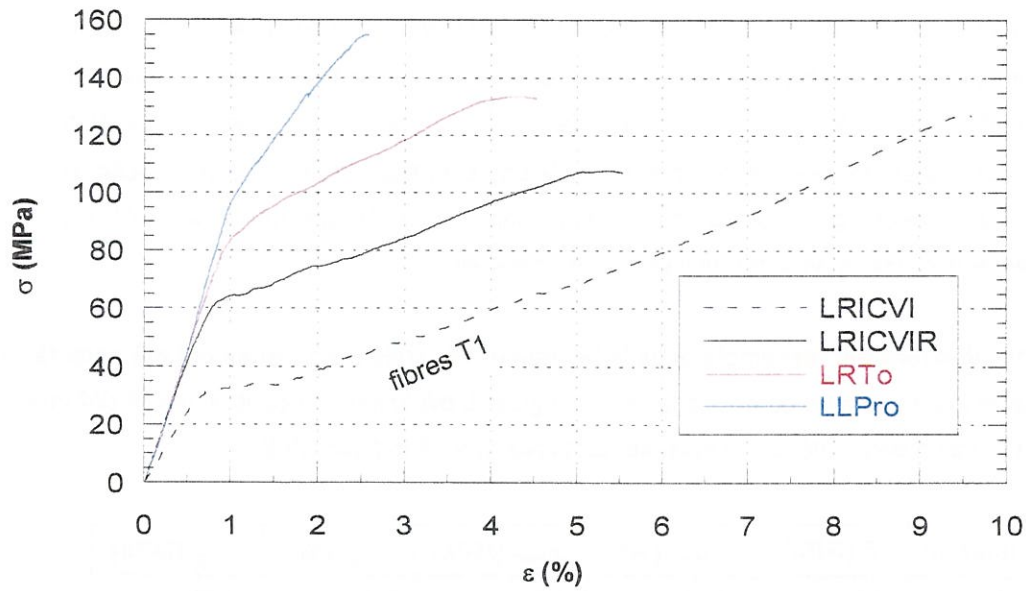


Fig. III. 63: courbes de compression de C/C bruts d'infiltration  
contrainte ( $\sigma$ ) en fonction de la déformation ( $\epsilon$ )

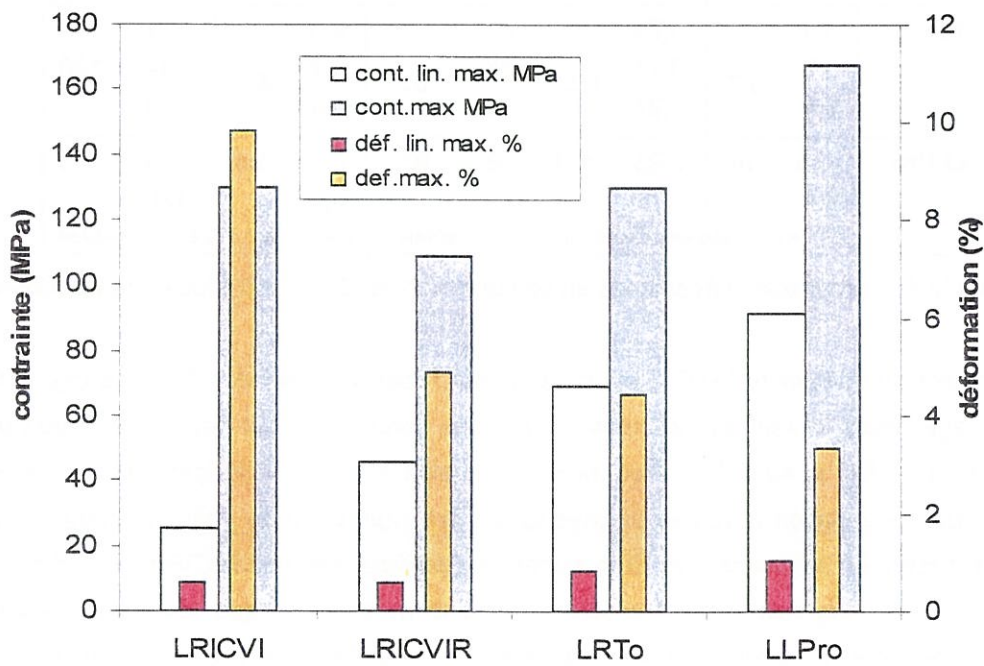


Fig. III.64: évolution des paramètres  $\epsilon_l$ ,  $\epsilon_{lmax}$ ,  $\sigma_l$ ,  $\sigma_{lmax}$  en fonction des composites

- la déformation linéaire maximale ( $\epsilon_{lmax}$ ), correspondant à la déformation maximale atteinte avant l'infléchissement de la courbe marquant le passage dans le domaine d'endommagement
- la contrainte linéaire maximale ( $\sigma_{lmax}$ ), correspondant à la contrainte maximale atteinte avant l'infléchissement de la courbe marquant le passage dans le domaine d'endommagement
- la déformation maximale ( $\epsilon_{max}$ ), correspondant à la déformation maximale atteinte avant l'effondrement du composite, c'est-à-dire quand la pression supportée par le composite diminue
- la contrainte maximale ( $\sigma_{max}$ ), correspondant à la contrainte maximale atteinte avant l'effondrement du composite, c'est-à-dire quand la pression supportée par le composite diminue

Des cycles charge/décharge réalisés dans le domaine linéaire ont confirmé qu'il n'y a pas d'endommagement au cours de la partie linéaire des courbes.

L'ensemble des données est rassemblé dans le tableau III.16. Trois éprouvettes ont été caractérisées par composite et les moyennes obtenues figurent en gras. L'évolution des contraintes et déformations moyennes en fonction des matériaux est également présentée à la figure III.64.

matériau	E (GPa)	$\epsilon_{lmax}$ (%)	$\sigma_{lmax}$ (MPa)	$\epsilon_{max}$ (%)	$\sigma_{max}$ (MPa)
LRICVI	4,9	0,51	24	9,5	127
	4,2 <b>4,8</b>	0,66 <b>0,57</b>	28 <b>25</b>	1,1 <b>9,8</b>	126 <b>130</b>
	5,3	0,53	24	9	137
LRICVIR	8,2	0,57	47	5,4	108
	8,6 <b>8,2</b>	0,55 <b>0,57</b>	46 <b>46</b>	3,9 <b>4,9</b>	107 <b>109</b>
	7,9	0,58	44	5,4	112
LRT <sub>0</sub>	8,3	0,78	65	4,8	121
	9,2 <b>8,7</b>	0,73 <b>0,83</b>	66 <b>69</b>	4,2 <b>4,5</b>	134 <b>130</b>
	8,6	0,97	76	4,4	135
LLPro	10,5 <b>10</b>	0,95 <b>1,0</b>	93 <b>92</b>	2,5 <b>3,4</b>	155 <b>168</b>
	9,4	1,1	90	4,2	180
3 <sup>ème</sup> essai inexploitable an raison d'un mauvais fonctionnement des extensomètres					

Tableau III.16 : propriétés mécaniques en compression de C/C non traités en température

Le comportement du composite LRICVI est nettement à l'écart de celui des 3 autres (fig. III.63). Ce matériau est également le seul qui soit renforcé par des fibres T1. C'est pour cette raison que son module est le plus faible et sa déformation maximale la plus élevée, car la rigidité des fibres ex-PAN augmente et leur déformation à rupture diminue quand la température de traitement augmente ( $T_1 < T_2$ ) [Donnet 1990]. En revanche, les trois autres composites, LRT<sub>0</sub>, LRICVIR et LLPro, ont des modules de compression relativement proches. N'ayant en commun que les fibres, ces rigidités proches suggèrent que la relation force/déplacement de leur domaine linéaire est majoritairement contrôlée par les fibres. La comparaison des comportements de LRICVI et LRICVIR montre, qu'en dépit de rigidités éloignées, leurs domaines d'endommagement apparaissent pour le même niveau de déformation linéaire ( $\epsilon_{lmax} = 0,57\%$ ). Cette caractéristique commune permet d'affirmer que l'apparition du régime d'endommagement (c'est-à-dire le moment où la courbe de compression cesse d'être

linéaire) est liée à une propriété intrinsèque de la matrice, cette dernière constituant l'unique point commun entre LRICVI et LRICVIR. Ainsi en conservant le même renfort fibreux mais en remplaçant la matrice LR par une matrice LL (LLPro), il est possible de jouer sur l'étendue du domaine élastique, et cela de manière significative, puisque la déformation linéaire maximale de LLPro est 1,8 fois celle de LRICVIR tandis que sa contrainte linéaire maximale est, elle, deux fois celle de LRICVIR. Et là encore, comme pour la macrodureté, LRT0 présente un comportement intermédiaire.

L'exploitation des courbes de compression dans le domaine d'endommagement est plus délicate. On observe que les croissances de la charge en fonction de la déformation des composites LRICVI, LRICVIR et LRT0 sont à peu près parallèles, et que la rupture des composites LRT0 et LRICVIR a lieu pour des déformations équivalentes tandis que celui du composite LRICVI se produit pour une déformation deux fois plus importante. Ces aspects mettent à nouveau le rôle des fibres en avant. La déformation maximale correspondrait à la limite supportée par les fibres, les fibres T1 supportant des déformations supérieures à celles tolérées par les fibres T2 [Donnet 1990]. Toutefois, le composite LLPro présente un comportement différent, sa déformation maximale est beaucoup plus faible et la pente de sa courbe charge/déformation plus importante, montrant par là que l'effondrement du composite, en compression, n'est pas nécessairement lié à la limite de rupture des fibres.

#### 5.4. Discussion

Ces quelques caractérisations mécaniques et thermiques permettent d'établir une relation entre les propriétés des composites C/C et la nature de leur matrice.

En premier lieu, il est surprenant de constater que la diffusivité du composite P-CVI ex-toluène est nettement inférieure à celle des matériaux I-CVI alors que la forte anisotropie des deux matrices pouvait laisser penser qu'ils auraient des caractéristiques thermiques semblables. Mais dans le cas présent, ce paramètre est tout à fait secondaire puisque le composite P-CVI ex-propane, laminaire lisse, a une diffusivité légèrement supérieure à celle du composite ex-toluène, pourtant d'anisotropie beaucoup plus forte. Il y a plusieurs façons d'expliquer ces phénomènes. L'ordre et la présence de défauts dans les couches de graphène ont une influence capitale dans les processus de conduction de la chaleur, mais la continuité (présence de porosités) du réseau carboné est également un point important. La plus basse densité du PyC LL (LLPro) pourrait être à l'origine de sa diffusivité inférieure à celle de LRICVIR. Sa faible densité est elle-même liée à sa faible anisotropie qui provoque l'apparition d'une porosité dans le réseau carboné, inaccessible à l'hélium. En revanche, la densité ne peut expliquer l'écart entre les deux C/C à matrice de type « LR ». De plus, le PyC I-CVI est constitué de couches de graphène globalement plus petites que celles du PyC P-CVI ex-toluène. Il présente par conséquent plus de bords de couches susceptibles de perturber la propagation des phonons, et l'on pourrait s'attendre à ce que sa diffusivité soit inférieure alors que c'est le contraire qui est observé. C'est donc que le problème se situe à un autre niveau comme la constitution des couches de graphène elles-mêmes. La signature Raman particulière du PyC ex-toluène, avec des bandes  $E_{2g}$  et  $A_{1g}$  très larges, pourrait être liée à une forte imperfection du réseau hexagonal de ce carbone, ce qui expliquerait ainsi la moins bonne diffusivité thermique de LRT0 par rapport à LRICVIR. Il faut d'ailleurs

noter que LRTo a été réalisé à partir de toluène (précurseur aromatique) alors que les deux autres composites ont été densifiés à partir d'alcane. Il est possible que le toluène génère des processus de dépôt particuliers conduisant à la formation de couches de graphène pleines de défauts. Toutefois, ce point reste à confirmer en raison du problème de la préparation des échantillons déjà évoqué.

En revanche, les renseignements apportés par la microscopie électronique en transmission permettent d'expliquer les écarts de diffusivité constatés entre les matériaux LRICVI22 et LRTo22. Malgré la meilleure graphitisation de la matrice ex-toluène à 2200°C, le composite LRTo22 conserve une diffusivité inférieure à celle du matériau I-CVI. En fait, c'est le comportement particulier du PyC ex-toluène lors de l'amincissement qui permet de comprendre ce phénomène à l'échelle du composite. La matrice ex-toluène, après traitement thermique, a accumulé tellement de contraintes internes que ses couches de pyrocarbone se délaminent complètement au cours de l'amincissement des échantillons. Bien que ce délaminage ne puisse être observé qu'après préparation du matériau, laquelle préparation est susceptible de le provoquer artificiellement, il est fort possible qu'il se produise spontanément au refroidissement du matériau, expliquant ainsi la moins bonne diffusivité d'un composite pourtant mieux graphité.

L'analyse des courbes de compression a permis de mettre en évidence le rôle particulier des différentes matrices de pyrocarbone indépendamment de la liaison fibre/matrice ou du rôle joué par les fibres. Les résultats montrent que c'est le composite à matrice laminaire lisse qui supporte les déformations les plus élevées sans endommagement, le matériau ex-toluène ayant un comportement intermédiaire entre celui de l'échantillon LLPro et celui de l'échantillon LRICVIR. Il est concevable d'associer les propriétés mécaniques améliorées du composite LLPro à la nature faiblement anisotrope du pyrocarbone laminaire lisse qui renforcerait la cohésion de la matrice dans toutes directions. Pour les deux pyrocarbones laminaire «rugueux» la réponse n'est pas dans l'anisotropie mais dans le caractère plus homogène du PyC ex-toluène. La construction en « briques » du PyC I-CVI peut être à l'origine de nombreux points faibles dans la structure notamment aux « joints de grain ». Les nombreux petits cônes dans les PyC P-CVI peuvent également avoir une influence sur les propriétés mécaniques en limitant le délaminage des strates de carbone, les macles de chaque petit cône assurant un rôle de « raidisseur » de la matrice.

## 6. Conclusion

A l'origine de ce travail, il était question de réaliser différents types de C/C et C/C-SiC en vue de leur caractérisation tribologique. La plupart des matériaux de friction élaborés par procédé chimique en phase vapeur et employés industriellement, font appel au procédé de densification I-CVI. Comme les matériaux de friction de cette étude sont réalisés par P-CVI, il est apparu approprié d'élaborer un C/C semblable à un composite I-CVI laminaire rugueux de friction et de le choisir comme base pour l'introduction du carbure de silicium. Or, les pyrocarbones CVI sont principalement classés en fonction de leur degré d'anisotropie auquel sont généralement associées des propriétés particulières. C'est pour cette raison que le C/C ex-toluène a été élaboré, afin de disposer d'une matrice de type laminaire «rugueux» déposée par P-CVI. Cependant, cette étude a montré que de laminaire «rugueux» la

matrice ex-toluène n'a, en fait, que le degré d'anisotropie. Toutes ses autres caractéristiques, longueur, forme et agencement des couches de graphène, taille et ouverture des cônes, sont différentes de celles d'un pyrocarbone laminaire rugueux au sens classique du terme.

La détermination de quelques propriétés mécaniques et thermiques des composites a révélé que l'anisotropie, traditionnellement associée à des propriétés particulières de la matrice, est, en fait, un paramètre souvent secondaire. Des caractéristiques comme le type de croissance du dépôt (colonnaire ou latérale), la perfection des réseaux hexagonaux ou la longueur des plans, tout en étant indépendantes de l'anisotropie globale, ont des influences sur les propriétés des composites au moins aussi importantes que celles inhérentes à l'anisotropie.

Malgré tout, l'anisotropie reste un paramètre déterminant pour préciser le caractère graphitisable ou non d'un pyrocarbone, ainsi, le pyrocarbone ex-toluène à forte anisotropie, mais à l'aspect d'un laminaire lisse en lumière polarisée, est parfaitement graphitisable.

L'avantage de cette expérience fortuite, c'est qu'elle permet de faire le lien entre la nature de différents pyrocarbones et leurs propriétés. Notamment, il est intéressant d'observer à quel point des écarts, en définitive minimes - il s'agit toujours de pyrocarbones fortement organisés (pour les deux PyC laminaire «rugueux») - peuvent avoir une telle incidence sur les propriétés des composites.



## **Chapitre IV**

### **Propriétés tribologiques**



of the firm's reputation. In addition, the firm's reputation is affected by the actions of its employees and the actions of its competitors.

As a result, the firm's reputation is a dynamic variable that changes over time. The firm's reputation is also a relative variable, as it is measured relative to the firm's competitors. The firm's reputation is also a subjective variable, as it is measured by the perceptions of the firm's stakeholders. The firm's reputation is also a multi-dimensional variable, as it is measured by a variety of factors, including the firm's financial performance, the firm's social performance, and the firm's environmental performance.

The firm's reputation is also a multi-stakeholder variable, as it is measured by the perceptions of a variety of stakeholders, including the firm's customers, the firm's employees, the firm's investors, and the firm's community. The firm's reputation is also a multi-geographic variable, as it is measured by the perceptions of stakeholders in a variety of geographic locations.

The firm's reputation is also a multi-temporal variable, as it is measured by the perceptions of stakeholders at a variety of points in time. The firm's reputation is also a multi-industry variable, as it is measured by the perceptions of stakeholders in a variety of industries.

The firm's reputation is also a multi-culture variable, as it is measured by the perceptions of stakeholders in a variety of cultures. The firm's reputation is also a multi-language variable, as it is measured by the perceptions of stakeholders in a variety of languages.

The firm's reputation is also a multi-gender variable, as it is measured by the perceptions of stakeholders of a variety of genders. The firm's reputation is also a multi-age variable, as it is measured by the perceptions of stakeholders of a variety of ages.

The firm's reputation is also a multi-education variable, as it is measured by the perceptions of stakeholders of a variety of education levels. The firm's reputation is also a multi-income variable, as it is measured by the perceptions of stakeholders of a variety of income levels.

## 1. Introduction

La caractérisation tribologique<sup>(1)</sup> réalisée dans le cadre de cette étude avait deux objectifs :

- Contribuer à la compréhension des phénomènes tribologiques opérant dans les C/C
- Evaluer l'influence de faibles quantités de carbure de silicium dans la matrice de carbone sur le comportement en friction des matériaux.

Ne disposant pour chaque matériau que d'un nombre limité d'échantillons, l'étude a été essentiellement exploratoire. Notamment, l'étude de la reproductibilité des comportements qu'il aurait fallu conduire, en réalisant plusieurs séries de tests sur les mêmes matériaux, n'a pas été effectuée. Toutefois, des tendances de comportement ont été mises en évidence, en fonction par exemple du taux de SiC ou de la matrice de carbone.

Ce chapitre est divisé en quatre parties. La première concerne la description des équipements utilisés et présente les avantages et inconvénients du tribomètre par rapport aux cas réels de freinage. Ensuite les résultats des tests de friction réalisés sur les matériaux C/C et C/C-SiC sont rapportés dans les deux parties suivantes. Enfin, des interprétations sont proposées pour expliquer les phénomènes rencontrés.

## 2. Procédure expérimentale

### 2.1. Présentation du tribomètre

Le tribomètre est un dispositif **pion sur disque [Gilmore 1994]**. Le pion maintenu dans un mors lié au bâti par deux lames ressorts est mis en contact sur un disque en rotation. La force de frottement est mesurée par l'intermédiaire d'un capteur de déplacement en appui sur l'une des lames ressorts (fig. IV.1).

Sur cet appareil, vitesse de glissement, charge et température sont contrôlées séparément. La figure IV.2 présente le dispositif dans son ensemble. La force normale est imposée par le poids de la tête du tribomètre sur le pion. Elle peut être augmentée par l'adjonction d'une ou plusieurs masses de 1 kg chacune. La surface du pion ayant une **section carrée de 3,5 mm de côté**, soit  $12,25 \text{ mm}^2$ , la pression apparente est comprise entre **2,2 et 7,2 MPa**. La vitesse de glissement est obtenue par la rotation du four dans lequel est fixé le disque. Elle est comprise entre 1 et  $400 \text{ tr.min}^{-1}$ . Avec un rayon moyen de la piste de frottement de **15 mm**, la vitesse linéaire peut varier entre **0,001 et 0,6 m.s<sup>-1</sup>**. Le four rotatif assure le chauffage du disque **jusqu'à 400°C**. Lors des tests de friction, la température (température de masse) est mesurée par le biais d'un thermocouple fiché dans la vis qui maintient le disque (fig. IV.3). Cette température n'est pas égale à celle de l'interface entre le pion et le disque, comme le montre la courbe d'étalonnage figure IV.4, réalisée grâce à un thermocouple placé entre le pion et le disque dans une rainure pratiquée pour l'essai. Les températures mentionnées par la suite seront toujours celles de masse.

<sup>(1)</sup> réalisée en collaboration avec le groupe de M.Brendlé à l'I.C.S.I. (Institut de la Chimie des Surfaces et Interfaces) de Mulhouse.

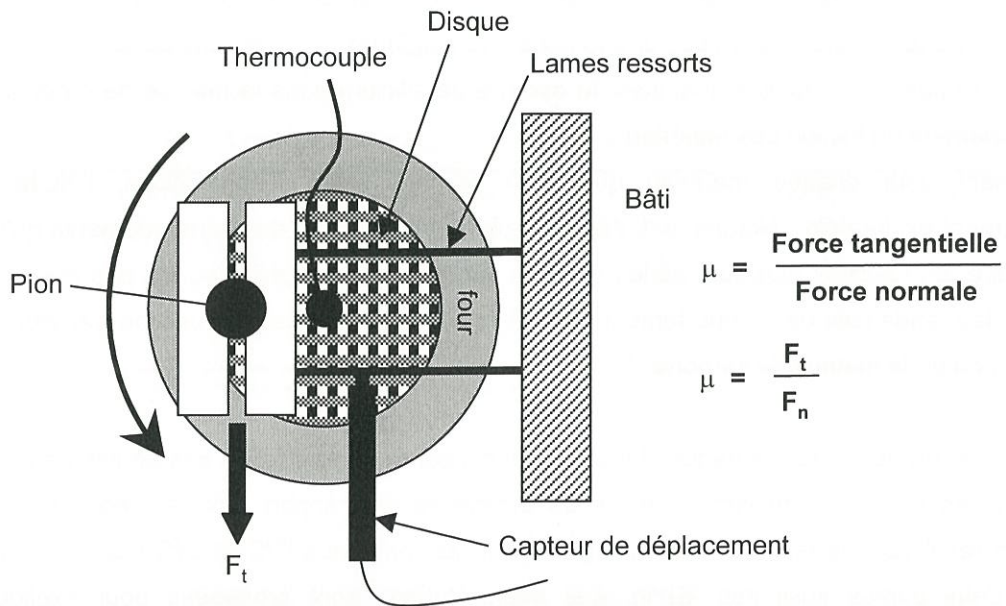


Fig. IV.1: principe du tribomètre (vue de dessus)

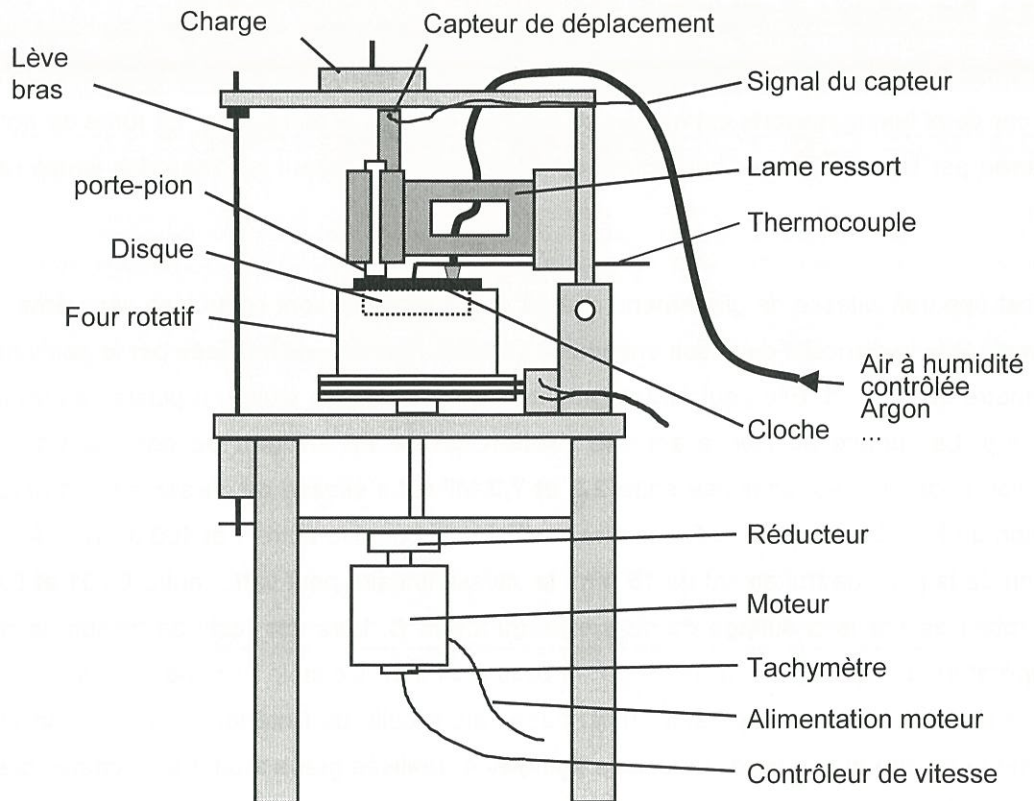


Fig. IV.2: schéma d'ensemble du tribomètre

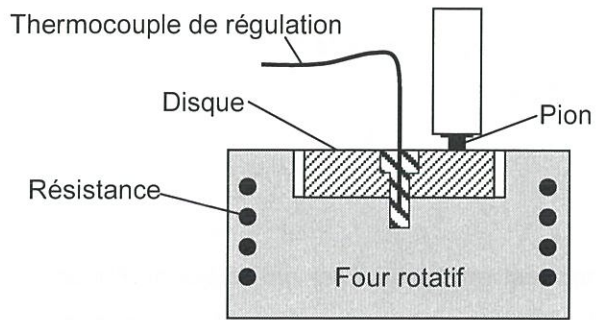


Fig. IV.3 : schéma du dispositif de chauffage et de mesure de température

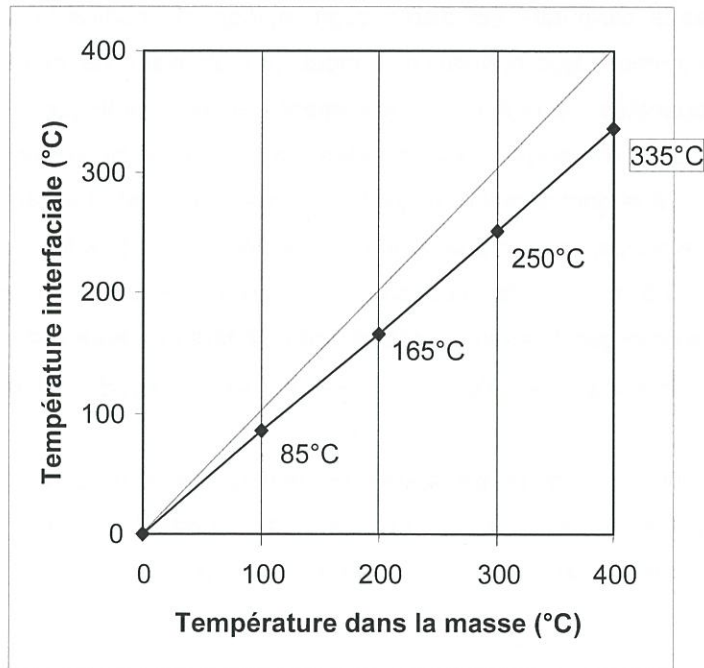


Fig. IV.4 : différence entre la température interfaciale et celle de masse

Les essais de friction sont réalisés en atmosphère contrôlée grâce au système décrit figure IV.5. Une cloche délimite un petit volume autour du disque et du pion, dans lequel l'atmosphère en légère surpression est continuellement renouvelée. Le débit gazeux de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , qui a été maintenu constant pour toutes les expériences, permet de renouveler l'atmosphère sous la cloche toutes les 1,7 s. Il faut prendre en considération que ce système, de par son principe, n'est pas étanche.

Trois types d'atmosphère ont été choisis pour cette étude :

- air à humidité relative à 20°C de 38%
- air sec
- argon

La mesure de la force de frottement est enregistrée par ordinateur ou sur un enregistreur à plume. L'actuel système d'acquisition par ordinateur n'autorise pas plus d'une mesure par seconde. C'est pourquoi, l'enregistreur à plume est préféré quand un temps de réponse plus court est requis.

## 2.2. Avantages/inconvénients du tribomètre

Ce tribomètre est un appareil de laboratoire. Ses vocations sont d'effectuer des mesures précises et de déterminer l'influence des différents paramètres séparément. En cela, il s'écarte déjà des situations de freinage réelles où température, vitesse et pression varient simultanément. En revanche, il est très souple d'utilisation, chaque paramètre est aisément et rapidement modifiable. La taille réduite des échantillons facilite grandement leur réalisation, surtout lorsqu'il s'agit de matériaux de laboratoire disponibles en petites quantités. Le taux de recouvrement mutuel pion/disque étant faible (1/27), les processus physico-chimiques d'adsorption sont facilités, ce qui permet de mieux évaluer les effets de l'atmosphère (par rapport à la configuration disque/disque par exemple). Toutefois cette taille réduite constitue également un écart par rapport à la réalité, en raison du caractère fortement hétérogène des composites. Un pion de 3,5 mm de côté n'est pas forcément représentatif de l'ensemble. En terme d'énergies dissipées, celles engendrées sur le tribomètre ( $1,2 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2}$  pour  $\mu = 0,3$ ,  $F_n = 80 \text{ N}$  et  $v = 0,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont nettement inférieures à celles rencontrées dans la plupart des situations de freinage.

En conclusion, on ne peut pas, a priori, transposer les résultats obtenus à l'aide de ce tribomètre à l'échelle du frein aéronautique (disque/disque) ou terrestre (plaquettes/disque). Toutefois, cet appareil permet l'étude fine de phénomènes de frottement ou d'usure, qui, autrement, peuvent être masqués ou difficiles à extraire d'essais reproduisant des situations de freinage.

## 2.3. Usinage et géométrie des échantillons de tribologie

Chaque préparation réalisée dans le réacteur P-CVI fournit deux cylindres (cf. chapitre II). Un disque et quatre pions sont prélevés par cylindre, amenant à un total de **deux disques et huit pions par composite**. En raison de gradients de densification, principalement localisés en bordure des pièces, l'usinage de chaque cylindre a été réalisé de manière à ce que les surfaces frottantes des pions et du disque correspondant soient prises au même plan et au cœur du cylindre (fig. IV.6). Les surfaces

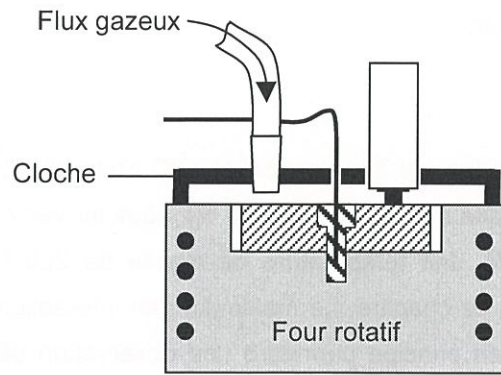


Fig. IV.5: enceinte à atmosphère contrôlée

cylindre écrouté obtenu à l'issu  
du processus de densification

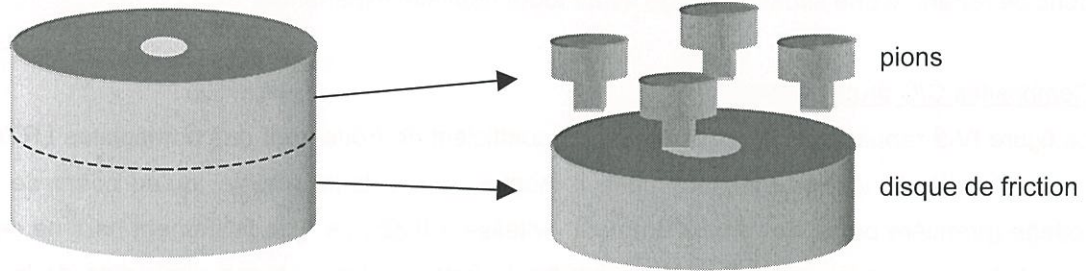


Fig. IV.6: prélèvement des échantillons de tribologie

frottantes du disque et de ses quatre pions sont donc parfaitement similaires en termes de porosité, de structure, ou d'épaisseurs des couches de SiC dans le cas des C/C-SiC.

### 3. Propriétés tribologiques des C/C

#### 3.1. Introduction

Des tests de frottement ont été réalisés sur les composites C/C bruts d'infiltration et traités à haute température, sous air humide (humidité résiduelle HR = 38 %), sous air sec ou sous argon. Suite aux travaux de Gilmore [Gilmore 1994], une température de masse de 200°C a été choisie pour la majorité des essais présentés dans ce chapitre. Le maximum des interactions acido-basiques aurait lieu à cette température et devrait en principe permettre une observation plus aisée des transitions frottement bas/frottement haut.

#### 3.2. Frottement sous air humide (HR = 38%)

Les essais de frottement conduits sous air humide avaient pour objectif la recherche de la vitesse de transition permettant le passage entre frottement bas et frottement haut. Chaque essai est précédé d'une abrasion des surfaces frottantes du couple pion/disque considéré (même matériau) au papier SiC P120. Les surfaces présentent ainsi un aspect rugueux avec, par endroit, des rayures occasionnées par les grains de SiC (fig. IV.8). Le protocole d'essais mis au point par Gilmore consiste à débiter chaque recherche de la vitesse de transition par un rodage des surfaces en frottement haut pendant quelques minutes (5 min.). Cette opération permet d'effacer « l'histoire » des matériaux et donc de repartir d'une situation vierge avant toute nouvelle expérience.

#### Composites C/C bruts d'infiltration

La figure IV.9 rapporte un enregistrement du coefficient de frottement des composites LRT<sub>0</sub> et LLPro en fonction de la vitesse de glissement. Il montre, contre toute attente, qu'au cours de l'étape de rodage (première partie de l'enregistrement - vitesse = 0,32 m.s<sup>-1</sup>), le frottement haut ne se maintient pas et diminue progressivement pour atteindre le frottement bas. Après diminution de la vitesse de glissement, chaque nouvelle augmentation de cette vitesse provoque un pic transitoire extrêmement fin mais ne permet jamais de retrouver un frottement haut stable. Les deux composites P-CVI ne se différencient que par la valeur de leur coefficient de frottement, légèrement inférieure pour LLPro. Hormis cela, leurs comportements sont très proches et inhabituels puisque ce phénomène (l'absence de frottement haut dans ces conditions) n'avait jamais été observé par Gilmore.

Toujours selon Gilmore, une augmentation de la pression devrait faciliter le passage en frottement haut par accroissement des contraintes tangentielles et normales. Une expérience a donc été réalisée sous forte charge, **6,8 MPa**. L'enregistrement du coefficient de frottement de LRT<sub>0</sub> (fig. IV.10) montre qu'après une période de 5 minutes pendant laquelle le frottement haut semble stable,  $\mu$  chute assez brutalement sans aucune variation des conditions. Après quoi, il y a encore quelques pics transitoires, mais leur fréquence diminue. Par la suite, même le passage à une vitesse de glissement de 1 m.s<sup>-1</sup> ne permet plus de retrouver le frottement haut.

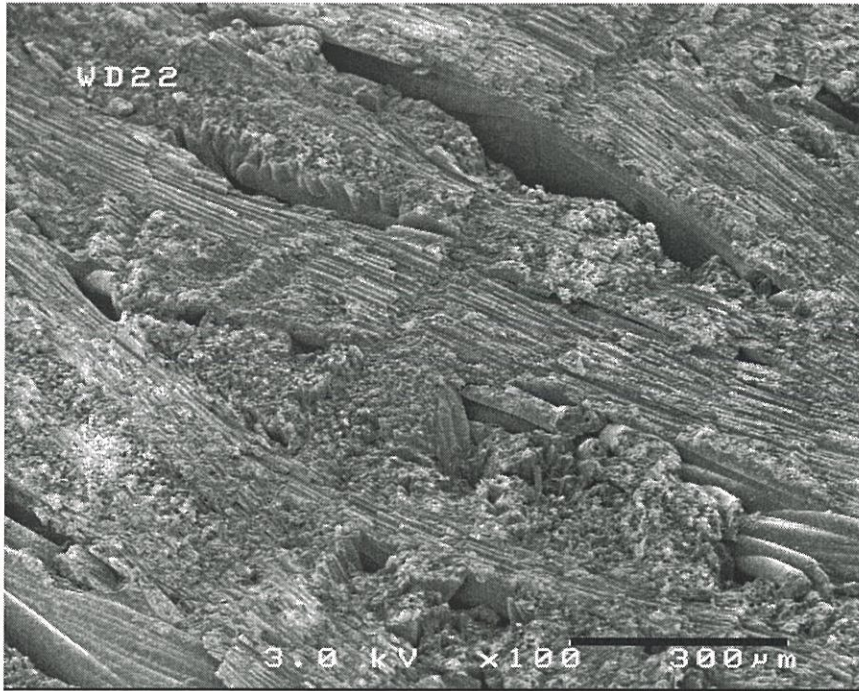


Fig. IV.8: surface d'un C/C abrasée au papier SiC P120



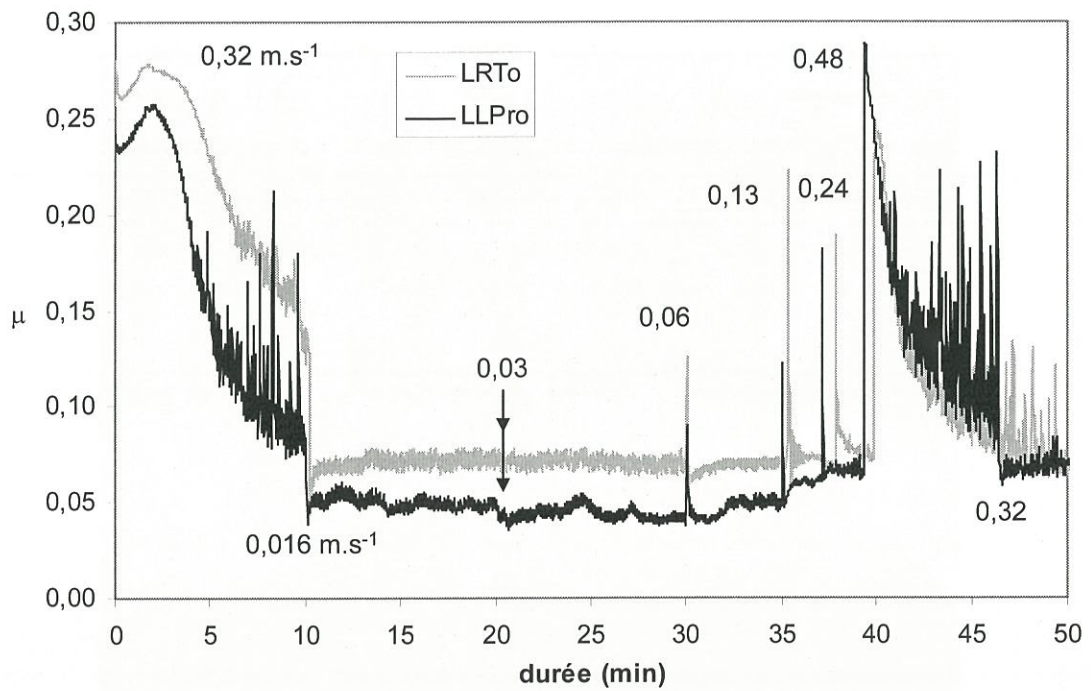


Fig. IV.9: évolutions comparées des coefficients de frottement de LRT0 et LLPro en fonction de la vitesse  
200°C - HR = 38% - 3,1 MPa

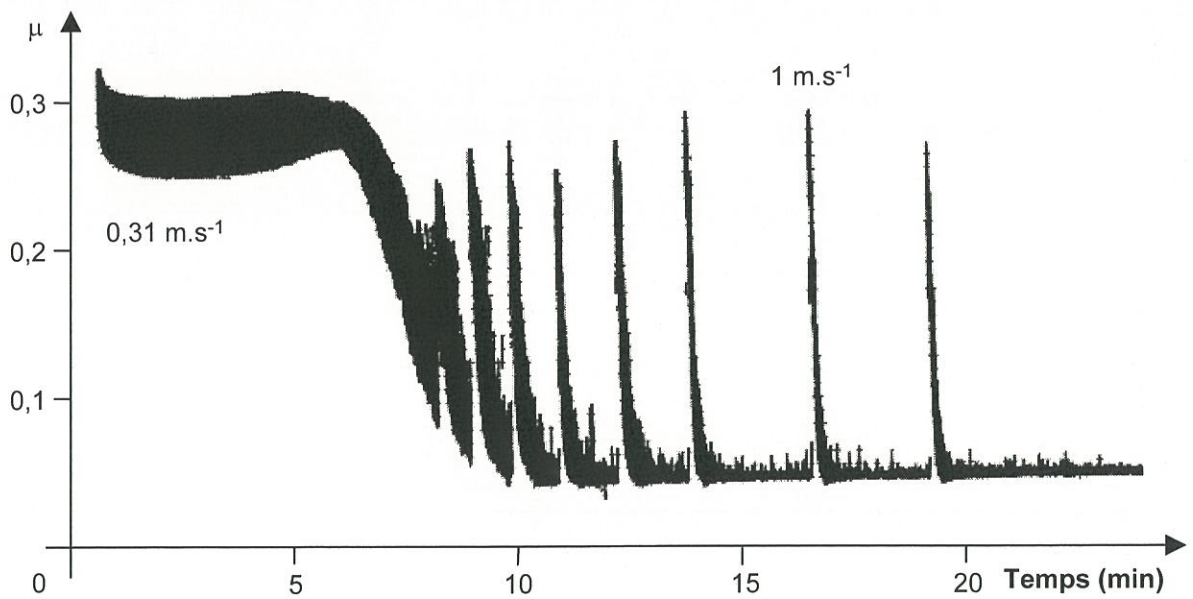


Fig. IV.10: coefficient de frottement de LRT0 sous forte charge  
200°C - HR = 38% - 6,8 MPa

En revanche, les composites LRToH (à fibres traitées à l'acide nitrique) présentent un comportement légèrement différent de celui de leur homologue LRTo. En effet, lors de tests comparables (fig. IV.11), les composites LRToH ont pu retrouver, après l'étape de rodage, un frottement « haut ». Toutefois, celui-ci n'est pas très élevé ( $\mu = 0,15$  à  $0,2$  contre  $0,3$  à  $0,4$  rapporté par Gilmore) et semble évoluer au cours de l'expérience.

Tous les composites P-CVI ont été réalisés dans des conditions analogues. Le fait que les matériaux LLPro et LRTo présentent des comportements quasi identiques, en dépit de microstructures de leur matrice différentes, permet de penser que le comportement particulier des composites LRToH est provoqué par le traitement acide qu'ont subi les fibres.

La modification du taux d'impuretés des fibres par le traitement acide a été la première hypothèse avancée pour expliquer cet écart. En effet, Gilmore a montré que certains éléments favorisent ou, au contraire, freinent la transition des C/C. Par exemple le calcium et le sodium qui catalysent l'oxydation du carbone facilitent la transition, alors que le phosphore a l'effet inverse. Des analyses élémentaires ont donc été réalisées sur les C/C et les fibres (tableau IV.1). Si les résultats sur les fibres montrent bien une diminution du taux d'impuretés engendrée par le traitement acide, les écarts constatés entre les différents C/C, dont les taux sont bien plus importants que ceux de fibres, ne permettent pas d'expliquer, d'une part la différence de comportement entre LRTo et LRToH et, d'autre part, la difficulté d'obtention du frottement haut pour les C/C réalisés par P-CVI

Matériaux	Eléments (ppm)							
	Ca	Na	K	Fe	Mg	Cu	Al	P
<b>Fibres brutes</b>	23	15	23	<2	60	<2	8	<2
<b>Fibres traitées HNO<sub>3</sub></b>	15	1	4	<2	10	1	10	2
<b>LRICVI</b>	150	130	30	<2	502	3	30	6
<b>LRICVIR</b>	39	103	13	<2	35	<2	10	7
<b>LRTo</b>	40	140	3	<2	105	<5	3	3
<b>LRToH</b>	40	150	25	<2	65	<5	10	<5
<b>LLPro</b>	13	130	10	<2	18	<5	<5	2

Tableau IV.1 : teneur en impuretés des fibres et des composites C/C <sup>(2)</sup>

On peut donc penser que les différences de comportement tribologique entre LRTo et LRToH proviennent de la modification de la surface des fibres. De fait, l'acide provoque une diminution de surface spécifique, qui passe, lors du traitement, de  $3,5$  à  $1,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Il est possible que l'attaque acide modifie la microporosité à l'interface fibre/matrice, la liaison fibre/matrice ou les deux.

<sup>(2)</sup> analyses effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison

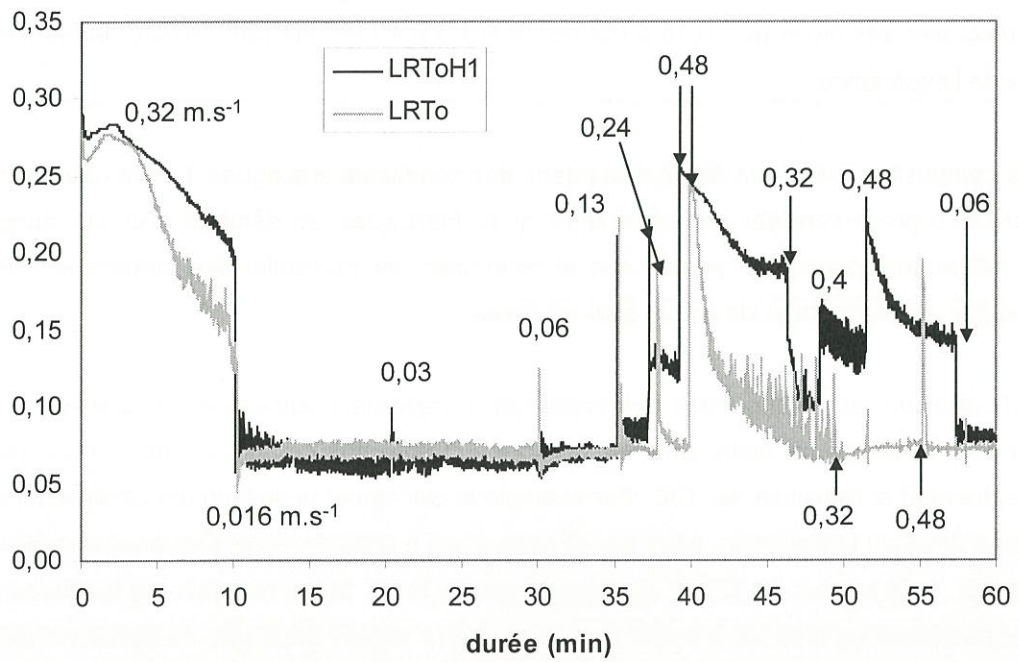


Fig. IV.11: évolutions comparées des coefficients de frottement de LRTto et LRTtoH1 en fonction de la vitesse  
 200°C - HR = 38% - 3,1 MPa

### Composites C/C P-CVI ex-toluène traités à haute température

Bien que la matrice P-CVI ex-toluène soit parfaitement graphitisable, comme l'ont confirmé les caractérisations structurales (cf. chapitre III), les traitements à hautes températures des composites à matrice ex-toluène ne permettent pas à ces derniers de recouvrer un comportement « normal ».

Les tests de frottement effectués sous air humide (HR = 38%) à 200°C avec une pression de 3,5 MPa ont montré qu'il est possible, dans ces conditions, d'obtenir le frottement haut de ces matériaux. Toutefois, **leur usure excessivement élevée** oblige à écourter les paliers de vitesse si bien qu'il est impossible de déterminer si les coefficients de frottement mesurés correspondent à un état stabilisé. La figure IV.12 montre un enregistrement du coefficient de frottement du matériau traité à 2200°C. Le coefficient de frottement est plus élevé qu'habituellement, puisqu'il atteint **0,5** pour une vitesse de 0,12 m.s<sup>-1</sup>.

### Aspect des surfaces après frottement sous air humide

Toutes les photos présentées dans ce chapitre ont été prises sur la surface des pions.

D'une manière générale, les surfaces des C/C non traités à haute température présentent en frottement bas un aspect poli, comme en témoignent les photos prises par microscopie optique à lumière polarisée (fig. IV.13 à 15).

A la différence des C/C bruts d'infiltration, les surfaces des composites à matrice ex-toluène traités à haute température sont recouvertes d'un **film continu** de débris finement broyés, même en frottement bas (fig. IV.16 et 17). Ce film masque presque totalement l'architecture fibreuse.

## **3.3. Usure et frottement sous air sec et sous argon**

Les expériences réalisées sous air humide ont révélé qu'une partie des composites P-CVI ne pouvait être maintenue en frottement haut. Dans ces conditions, il est difficile d'effectuer des tests d'usure comparatifs puisque le taux d'usure dépend du régime de frottement. La solution qui consisterait à réaliser ces tests en frottement bas, n'a pas de sens, et de plus l'usure extrêmement faible dans ce régime nécessiterait d'avoir recours à des durées d'expérience très longues. Par contre en modifiant l'atmosphère, il est possible de maintenir un frottement élevé pour tous les matériaux de cette étude. Les mesures d'usure ont donc été réalisées sous air sec et sous argon.

### **3.3.1. Procédure expérimentale**

Etant donné le nombre important de matériaux différents (en prenant en compte les C/C-SiC) et la faible quantité d'échantillons par série, il n'a pas été possible de déterminer l'influence de la température ou de la charge sur l'ensemble des composites. Une température de 200°C et une charge voisine de 3 MPa ont été retenues pour la majeure partie des expériences.

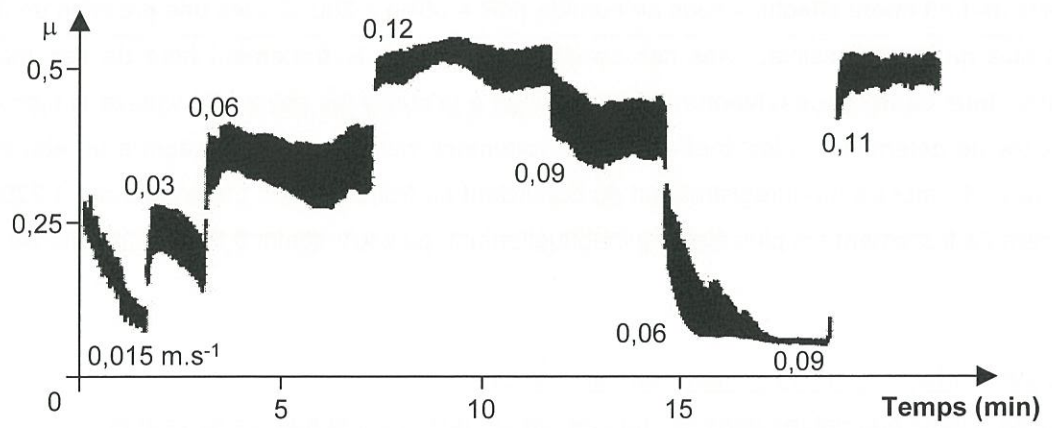


Fig. IV.12: évolution du frottement de LRT022 avec la vitesse de glissement  
200°C - HR = 38% - 3,5 MPa

Fig. IV.13 : LRTo - frottement bas  
(cliché MO en lumière polarisée)

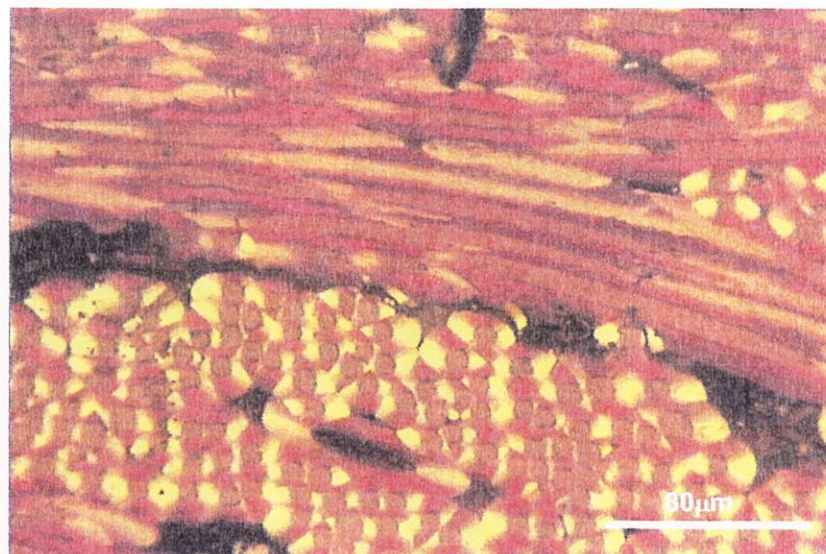


Fig. IV.14 : LRToH1 - frottement bas  
(cliché MO en lumière polarisée)

Fig. IV.15 : LLPro - frottement bas  
(cliché MO en lumière polarisée)



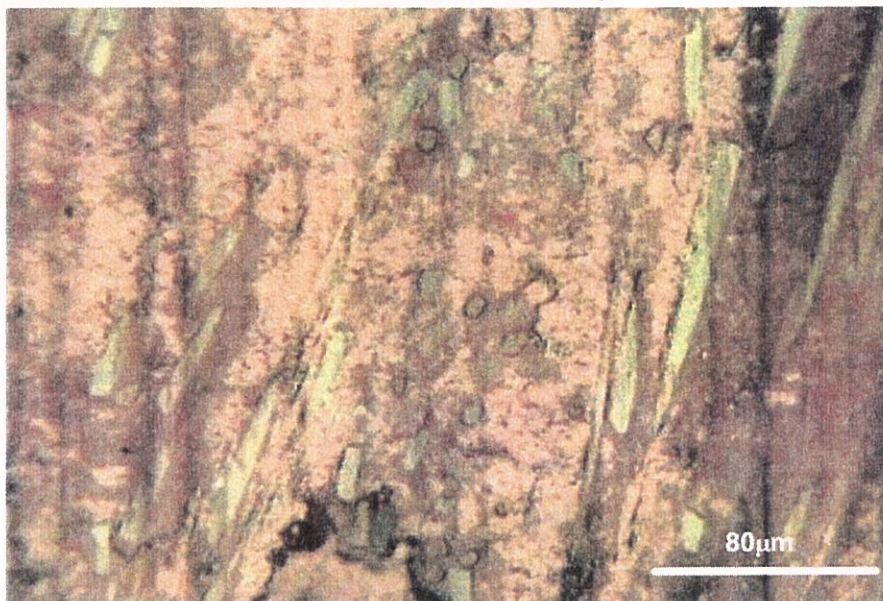


Fig. IV.16 : LRT022 - frottement bas  
(cliché MO en lumière polarisée)



Fig. IV.17 : LRT022 - frottement bas (cliché MEB)

Avant de débiter les séries de mesures, les disques et pions sont abrasés sur du papier SiC P120. Afin de ne pas modifier la conformité du contact après le rodage seuls les disques ont été pesés, les pions restant en place sur le tribomètre. L'usure est alors définie par la relation suivante :

$$\text{Usure} = \frac{\text{masse perdue par le disque}}{\text{distance parcourue} \times \text{pression}}$$

Le tableau IV.2 indique le déroulement des essais.

Argon – 200°C – 3,5 MPa			Air sec – 200°C – 3,1 MPa		
Vitesse m.s <sup>-1</sup>	Durée (min)	Distance parcourue (m)	Vitesse m.s <sup>-1</sup>	Durée (min)	Distance parcourue (m)
0,15	10	93 (rodage)	0,32	15	287 (rodage)
0,15	10	93	0,32	30	575
0,15	60	556			
0,31	30	556			

Tableau IV.2 : conditions adoptées pour les essais d'usure

### 3.3.2. Résultats des essais sous argon

L'enregistrement du coefficient de frottement du composite LRT0 est représenté figure IV.18. Le coefficient de frottement est élevé et passée l'étape de rodage,  $\mu$  se stabilise à une valeur constante. Les coefficients de frottement mentionnés par la suite sont obtenus en effectuant la moyenne des valeurs enregistrées.

#### Evolution du frottement et de l'usure en fonction de la distance

Le coefficient de frottement et l'usure varient selon l'étape du test (rodage, 93 m, 556 m). La figure IV.19 rapporte les mesures d'usure et de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue. Si globalement le coefficient de frottement diminue avec la distance de glissement, l'évolution de l'usure n'est pas aussi cohérente. La baisse du coefficient de frottement est due à la mise en conformité des surfaces après l'abrasion sur papier SiC. Normalement, l'usure devrait suivre la même évolution. Toutefois, les pertes de masse des disques sur des distances aussi courtes que 93 m sont très faibles (typiquement 2 à 5 mg), ce qui limite la précision de la mesure. Par la suite, les deux premières mesures obtenues sur 93 m ne seront plus évoquées.

#### Influence de la vitesse de glissement

Tous les composites subissent, en proportions variables, une augmentation de leur usure et de leur coefficient de frottement avec la vitesse de rotation (fig. IV.20).



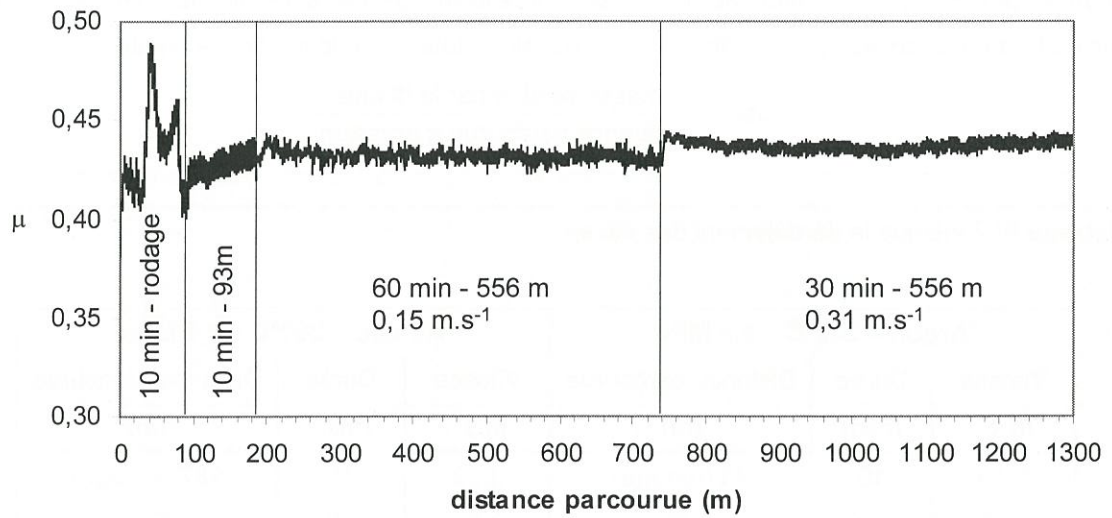


Fig. IV.18: enregistrement du coefficient de frottement de LRT0 sous argon  
200°C - argon - 3,5 MPa - 0,15 et 0,31 m.s<sup>-1</sup>

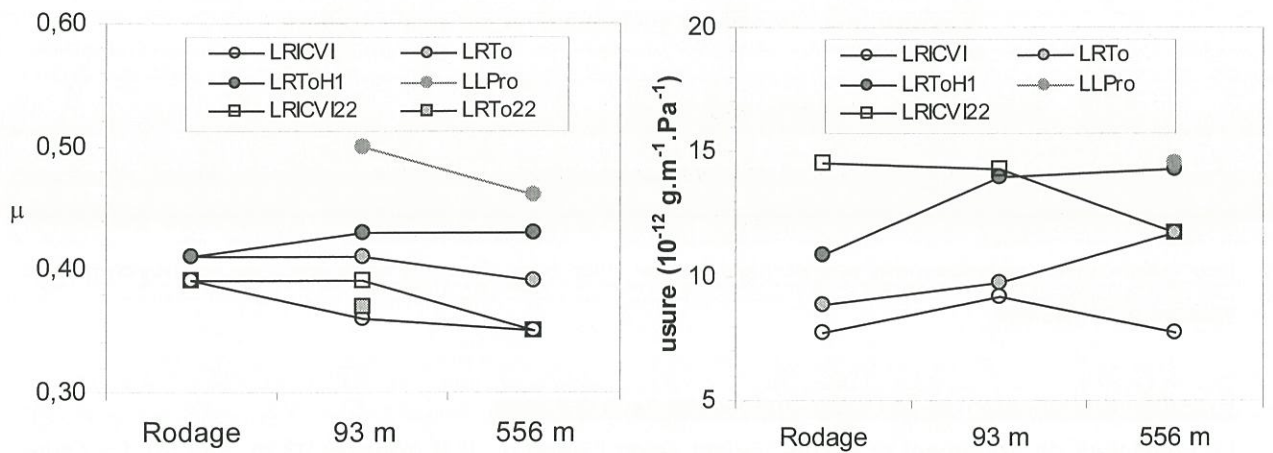


Fig. IV.19: évolutions du coefficient de frottement et de l'usure en fonction de la distance parcourue

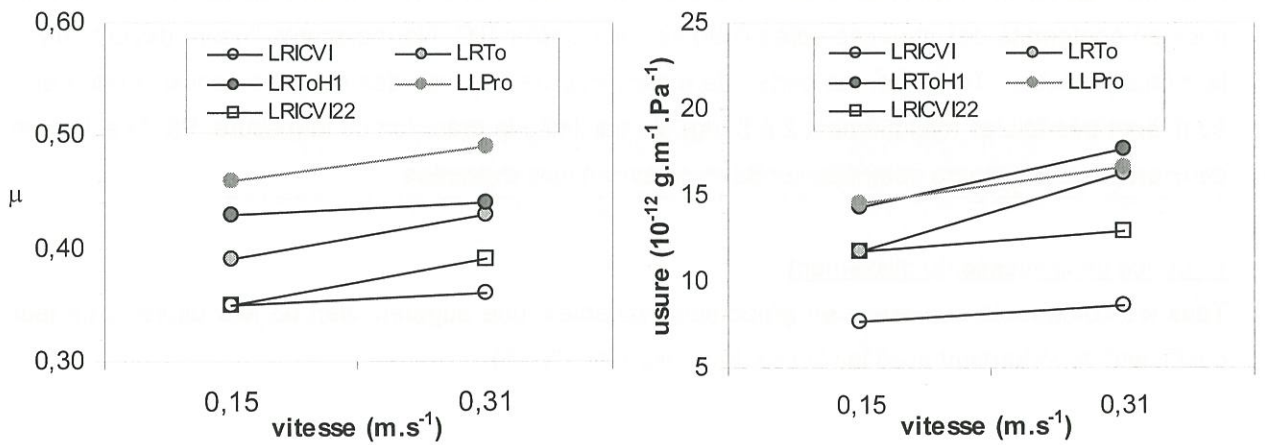


Fig. IV.20: variations du coefficient de frottement et de l'usure en fonction de la vitesse de glissement

### Influence du traitement haute température sur l'usure des C/C

D'une manière générale, l'usure des composites traités à haute température est plus élevée que celle qu'ils avaient avant le traitement. Cependant, le cas du composite ex-toluène est original, car son usure après traitement thermique devient particulièrement forte (fig. IV.21). En raison de ce phénomène, les tests sur LRT022 n'ont pu être poursuivis au delà de la deuxième étape de 93 m.

### Relation usure-coefficient de frottement

Dans la figure IV.22, nous avons tenté de corréler l'usure des C/C non traités avec leurs coefficients de frottement. En traçant la droite qui passe au plus près des points, on peut déterminer un coefficient de frottement pour lequel l'usure serait nulle. Ce coefficient est voisin de 0,2. Il pourrait paraître hasardeux de comparer les composites entre eux en raison de la non confirmation de ces résultats par de nouvelles mesures sur d'autres échantillons, néanmoins, on observe une très nette relation entre usure et coefficient de frottement : plus ce dernier est fort, plus l'usure est importante. Cette tendance sera confirmée par les résultats ultérieurs.

### Relation coefficient de frottement-macroducté

Dans les métaux, la surface réelle de contact ( $A_r$ ) est reliée à la pression de transition plastique du matériau ( $P_0$ ) par la relation :

$$A_r = \frac{F_n}{P_0} \quad (F_n = \text{force normale})$$

Bien que la situation soit différente dans le cas de matériaux fragiles et hétérogènes comme les C/C, on a voulu savoir s'il existait une relation entre le coefficient de frottement et l'inverse de la macroducté (cf. chapitre III). Normalement, avec un frottement adhésif, l'augmentation de la surface réelle de contact, devrait conduire à une force tangentielle accrue.

La figure IV.23 montre que non seulement cela n'est pas le cas sous argon, mais qu'en plus l'évolution est inversée, c'est-à-dire que  $\mu$  augmente avec la ducté.

### Influence de la température sur le frottement sous argon

L'usure et le coefficient de frottement de LRT0 ont été mesurés sous argon à différentes températures. Ils diminuent quand la température augmente (fig. IV.24). L'usure est deux fois plus importante à 200°C qu'à 300°C. Les relations qui lient usure et frottement à l'inverse de la température sont linéaires.

#### **3.3.3. Résultats des essais sous air sec**

Les tests sous air sec ont été simplifiés par rapport à ceux réalisés sous argon, en éliminant les étapes d'intérêt limité, afin de raccourcir la durée des expériences. Après un rodage de 15 minutes à 0,32 m.s<sup>-1</sup>, pions et disques sont mis en contact pendant 30 minutes, toujours à 0,32 m.s<sup>-1</sup>. L'enregistrement du coefficient de frottement de LRT0 est présenté à la figure IV.25. Le frottement se stabilise moins rapidement que sous argon et même tend à augmenter en fonction du temps. Là encore, les valeurs de  $\mu$  sont déterminées à partir de la moyenne des enregistrements.

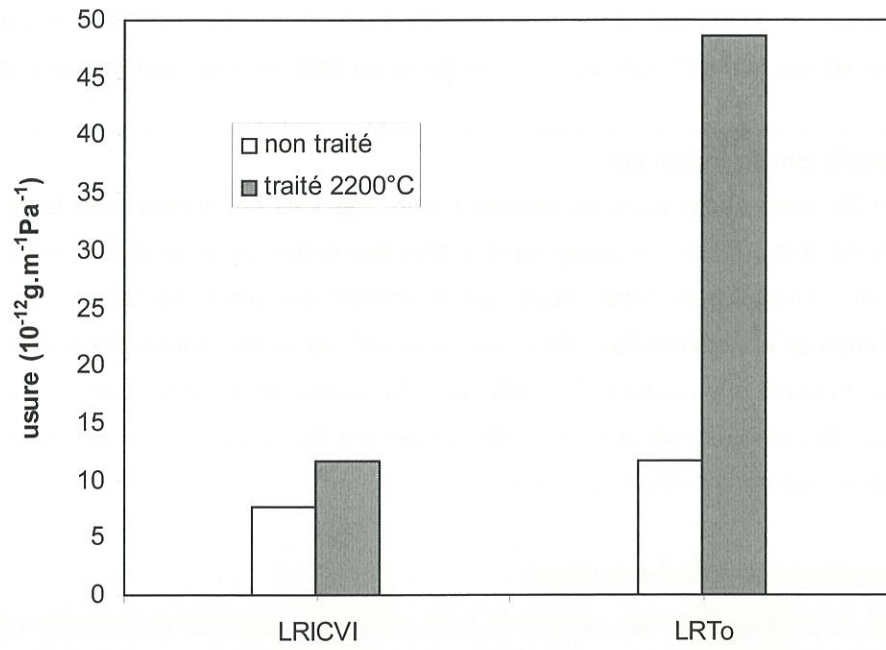


Fig. IV.21: influence du traitement thermique sur l'usure des C/C sous argon  
200°C - argon - 3,5 MPa - 0,15 m.s<sup>-1</sup>

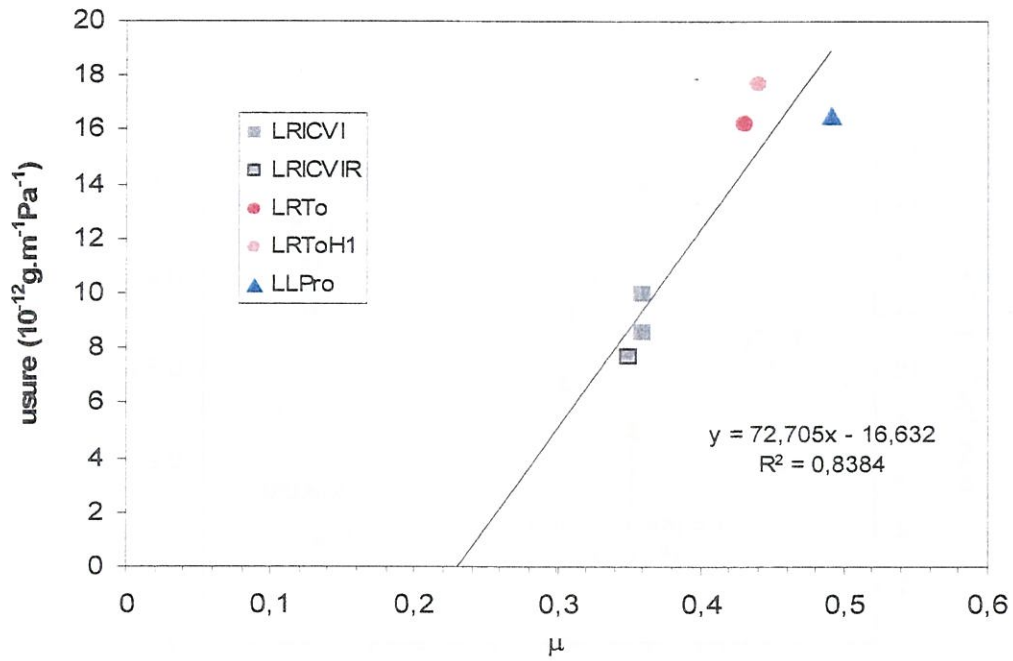


Fig. IV.22: usure des C/C non traités en fonction de  $\mu$   
 200°C - argon - 3,5 MPa - 0,31 m.s<sup>-1</sup>

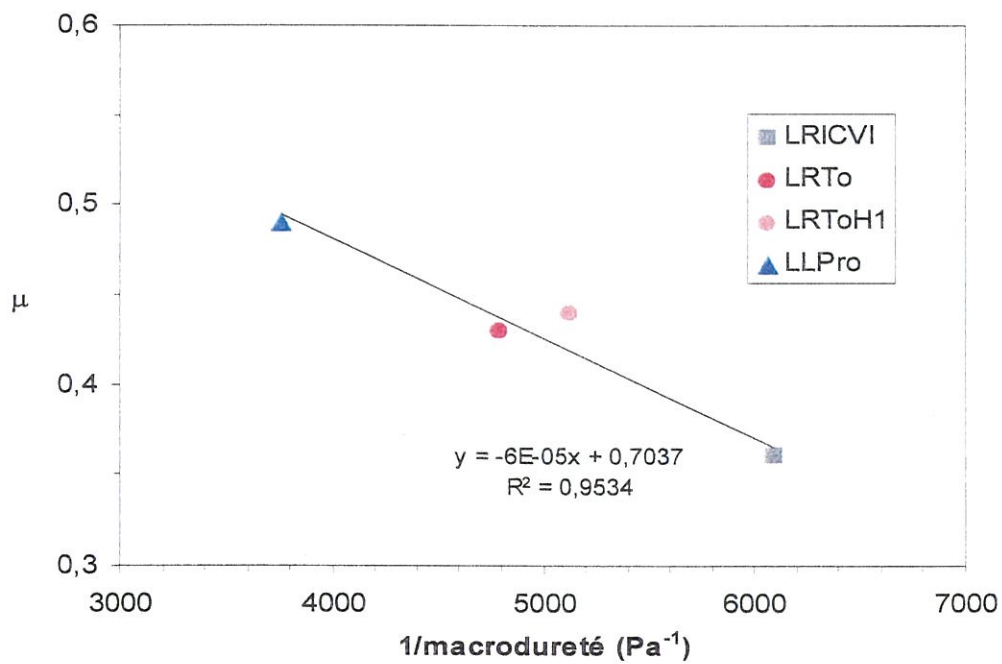


Fig. IV.23: C/C non traités -  $\mu = f(1/\text{macroducté})$   
 200°C - argon - 3,5 MPa - 0,31 m.s<sup>-1</sup>

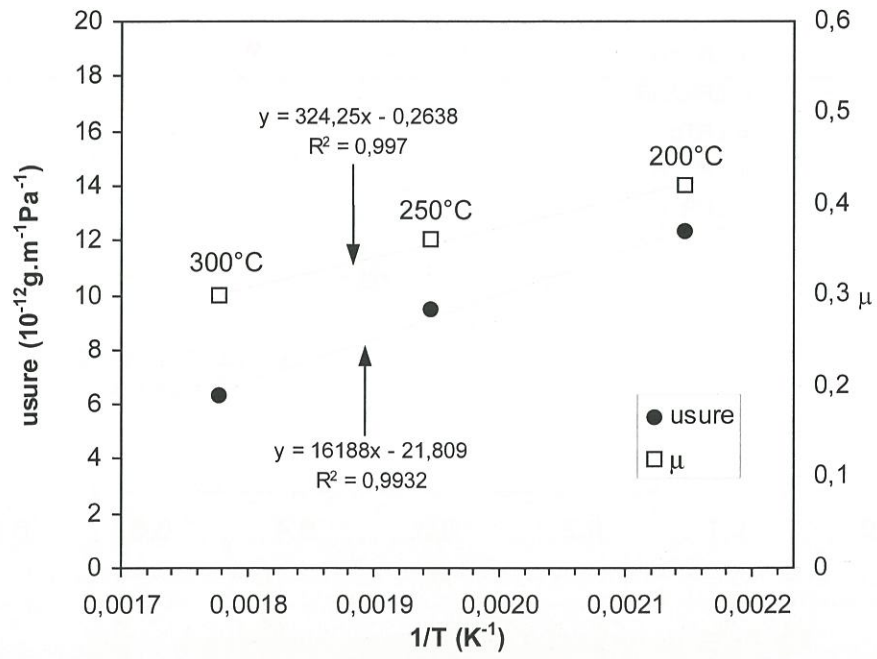


Fig. IV.24: LRTo - usure et  $\mu = f(1/\text{température})$   
argon - 3,5 MPa - 0,15 m.s<sup>-1</sup>

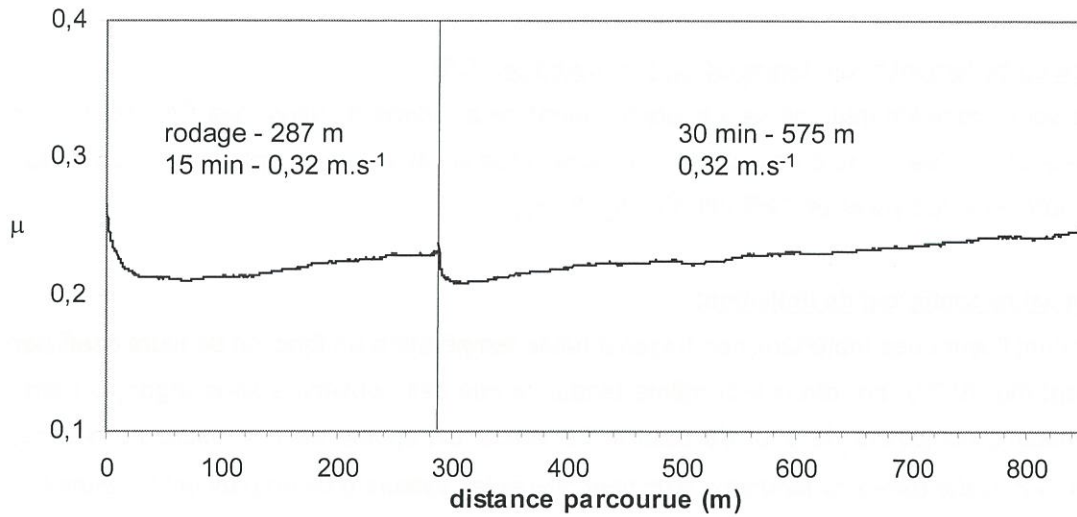


Fig. IV.25: enregistrement du coefficient de frottement de LRT0 sous air sec  
200°C - air sec - 3,1 MPa - 0,32 m.s<sup>-1</sup>

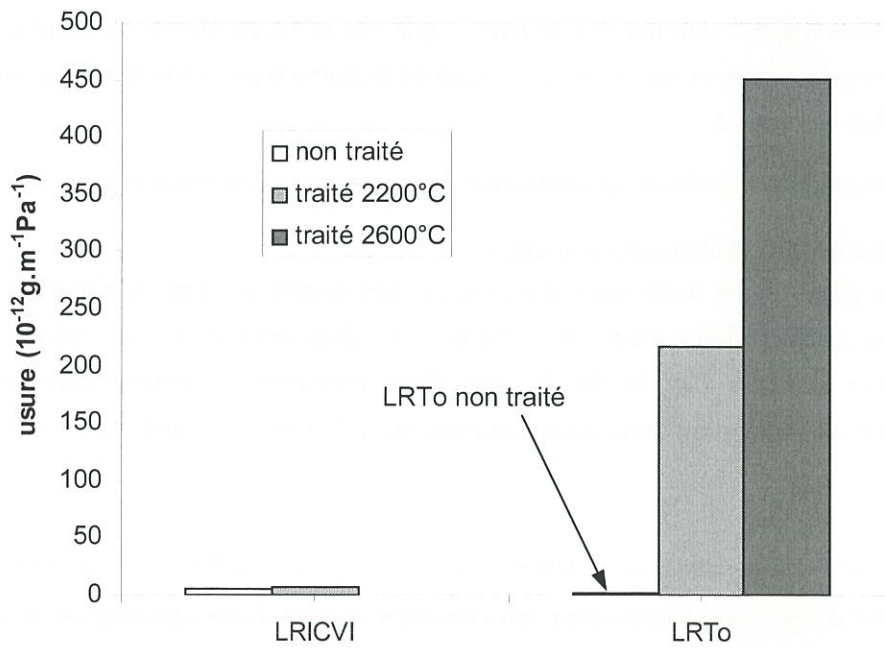


Fig. IV.26: influence du traitement thermique sur l'usure de C/C sous air sec  
200°C - air sec - 3,1 MPa - 0,32 m.s<sup>-1</sup>

Les mesures mentionnées par la suite sont établies à partir des tests de 30 minutes en faisant abstraction du rodage. Les composites à matrice ex-toluène traités à haute température font toutefois exception à cette règle en raison de leur usure excessivement élevée.

#### Influence du traitement haute température sur l'usure des C/C

Comme sous argon les traitements à haute température accroissent l'usure des C/C. Mais là encore, la progression de l'usure du composite à matrice ex-toluène est assez exceptionnelle : x 130 après un THT 2200°C et x 300 après un THT 2600°C (fig. IV.26).

#### Relation usure-coefficient de frottement

En reportant l'usure des matériaux non traités à haute température en fonction de leurs coefficients de frottement (fig. IV.27), on retrouve la même tendance que celle observée sous argon, à savoir, des augmentations conjointes de  $\mu$  et de l'usure. La valeur extrapolée de  $\mu$  à usure nulle avoisine à nouveau 0,2. *Cette fois-ci, la tendance plus marquée et les valeurs d'usure plus faibles semblent bien indiquer que  $\mu$  ne tend pas vers 0 à usure nulle, comme cela pourrait également être envisagé, mais bien vers 0,2.*

#### Relation coefficient de frottement-macroducté

Comme on peut le voir à la figure IV.28, les coefficients de frottement des C/C non traités sont proportionnels à l'inverse des duretés. En admettant que les surfaces réelles de contact sont, elles aussi, proportionnelles à l'inverse des duretés, la force de frottement est, cette fois, directement reliée aux surfaces réelles de contact.

### **3.3.4. Aspect des surfaces après frottement sous air sec et sous argon**

#### C/C bruts d'infiltration après frottement sous argon

Les surfaces des pions ayant frotté sous argon sont recouvertes en grande partie de débris qui masquent fibres et matrices. Pour cette raison, les photos prises par microscopie optique en lumière polarisée sont très sombres (fig. IV.29a à 31a). Elles permettent toutefois d'observer que ce recouvrement est moins important dans le cas du matériau I-CVI, ce que confirment les images MEB (fig. V. 29b à 31b).

Les débris recouvrant ces surfaces sont extrêmement fins (fig. IV.32 à 34). En moyenne, ils sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. En mesurant la taille d'une centaine de ces débris par échantillon, il est possible d'établir une hiérarchie entre les trois C/C bruts d'infiltration, LRICVI, LRTo et LLPro (fig. IV.35). Les valeurs en gras sur la figure IV.35 correspondent aux moyennes des tailles de débris, déterminées pour chaque C/C. Le composite à matrice laminaire lisse est celui dont les débris sont les plus fins, tandis que LRICVI a les plus gros. Le matériau LRTo affiche des valeurs intermédiaires.

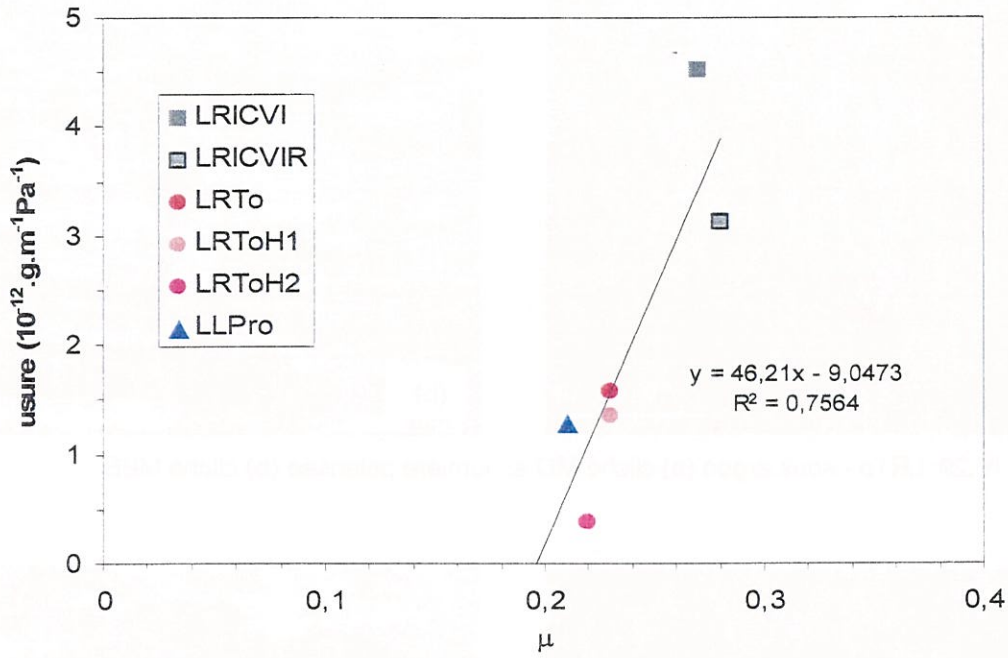


Fig. IV.27: usure des C/C non traités en fonction de  $\mu$  sous air sec  
 200°C - air sec - 3,1 MPa - 0,32 m.s<sup>-1</sup>

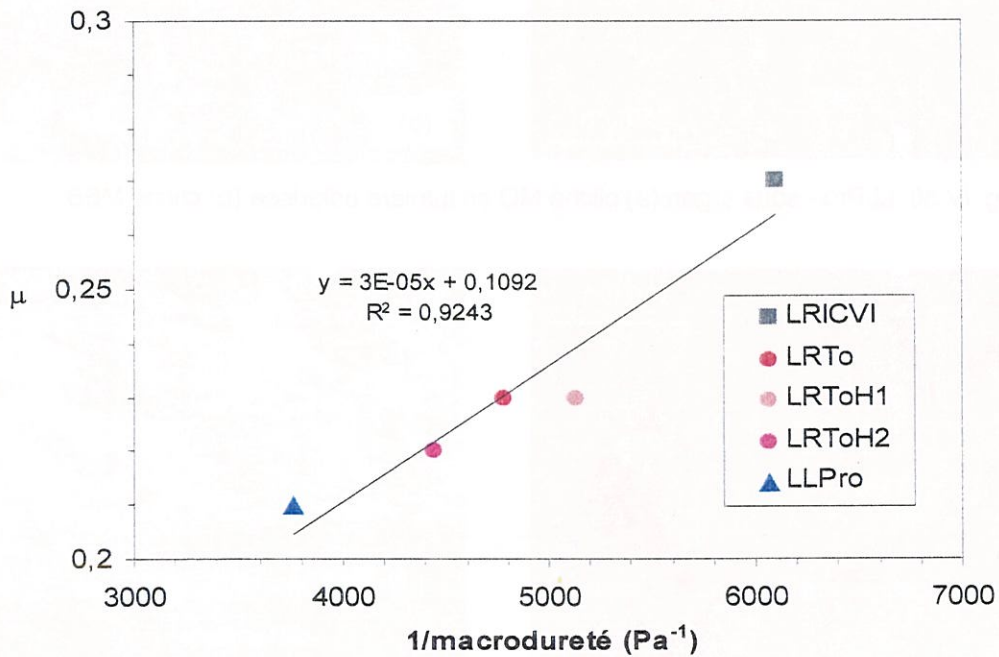


Fig. IV.28: C/C non traités -  $\mu = f(1/\text{macrodureté})$   
 200°C - air sec - 3,1 MPa - 0,32 m.s<sup>-1</sup>



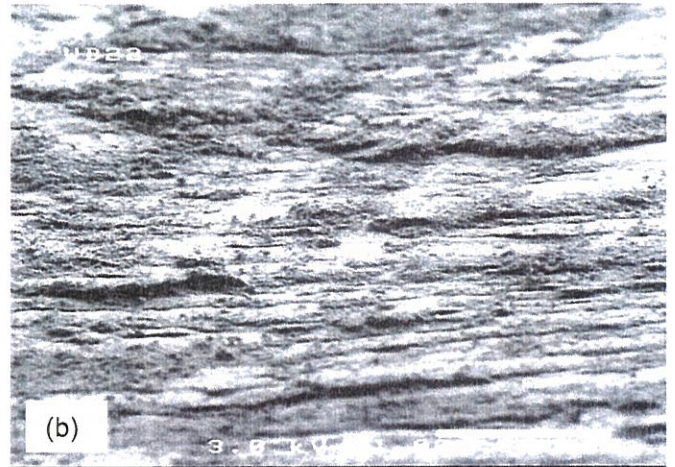
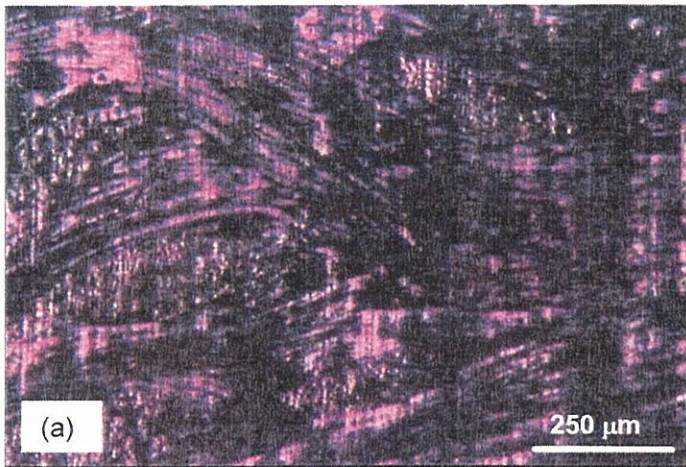


Fig. IV.29: LRT0 - sous argon (a) cliché MO en lumière polarisée (b) cliché MEB

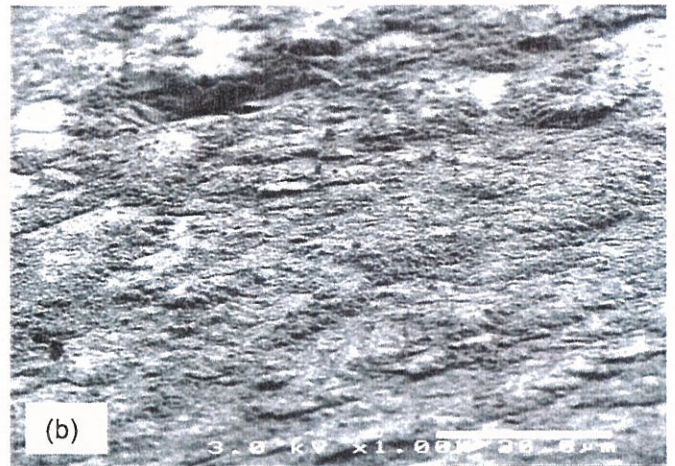


Fig. IV.30: LLPro - sous argon (a) cliché MO en lumière polarisée (b) cliché MEB

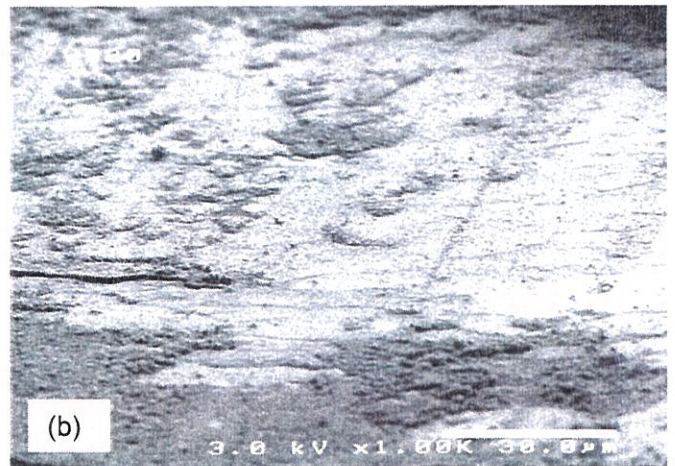


Fig. IV.31: LRICVI - sous argon (a) cliché MO en lumière polarisée (b) cliché MEB

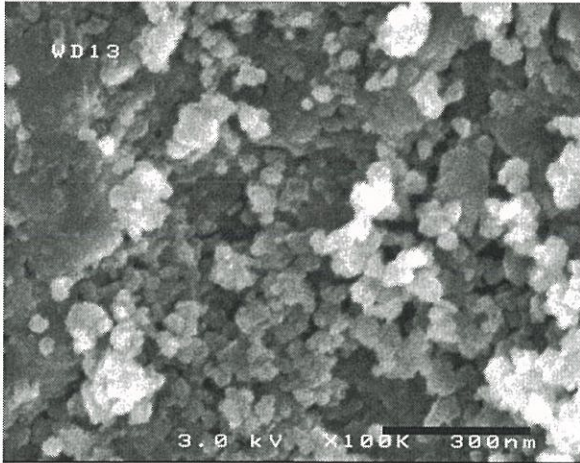


Fig. IV.32: LRT0 - sous argon (cliché MEB)

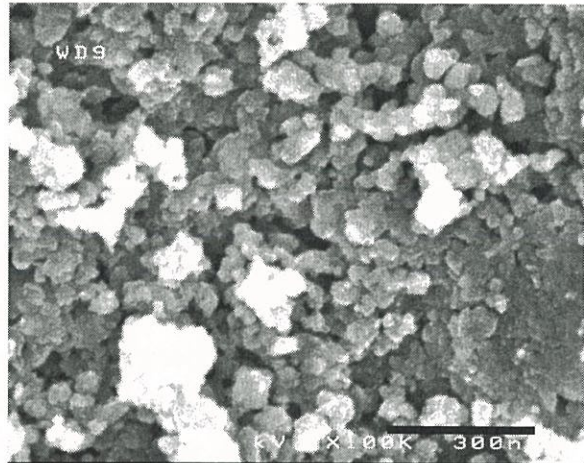


Fig. IV.33: LLPro - sous argon (cliché MEB)

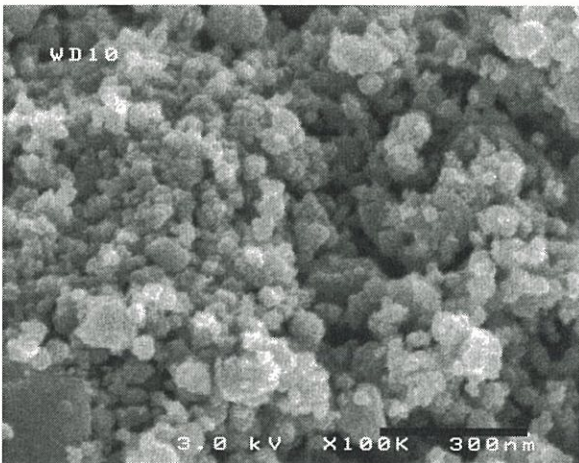


Fig. IV.34: LRICVI - sous argon (cliché MEB)

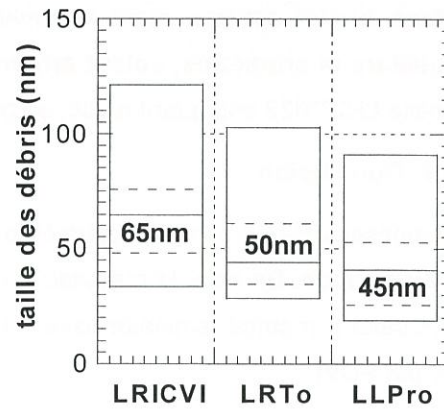


Fig. IV.35: taille des débris - sous argon

C/C traités à 2200°C après frottement sous argon

Après frottement sous argon, les surfaces des pions des C/C traités à 2200°C présentent le même genre d'état de surface. Des débris aussi fins que ceux trouvés précédemment recouvrent plus ou moins partiellement les surfaces (fig. IV.36 et 37).

Aucun changement important n'apparaît, à la seule vue de ces images, entre les C/C traités à 2200°C et les non traités. Notamment le composite LRTo22 dont l'usure est 4 fois plus importante, sous argon, que celle de LRTo, présente un état de surface similaire à celui des C/C bruts.

C/C bruts d'infiltration après frottement sous air sec

Après frottement sous air sec, les surfaces des pions des C/C non traités sont en grande partie polies et exemptes de débris, hormis dans les porosités (fig. IV.38 à 40). Il est beaucoup plus délicat dans ces conditions de déterminer une taille moyenne de débris, car ceux qui se trouvent dans les porosités s'y sont accumulés à tous les stades des essais, et notamment, lors des phases de rodage, au cours desquelles de gros morceaux sont détachés, du fait de la rugosité initiale des surfaces. Cependant les plus petits sont du même ordre de grandeur que ceux générés sous argon (fig. IV.41).

C/C traités à 2200°C après frottement sous air sec

Après frottement sous air sec, les surfaces des matériaux traités à haute température ne sont pas, comme celles des composites bruts, dépourvues de débris (fig. IV.42 et 43). Dans le cas de LRTo22, la surface du pion est totalement recouverte. Il semble que **des feuillets de la matrice ex-toluène, de plusieurs micromètres, soient arrachés pendant le frottement** (fig. IV.42). La surface polie du composite LRICVI22 est, quant à elle, en partie recouverte d'agglomérats (fig. IV.43).

### 3.4. Conclusion

Les composites P-CVI sont caractérisés par un frottement haut, difficile (voire impossible) à atteindre **sous air humide**. En cela, le matériau à matrice de type laminaire « rugueux » (LRTo) se rapproche plus de celui à matrice laminaire lisse (LLPro) que de son homologue à matrice laminaire rugueux réalisé par I-CVI.

**Sous air sec et sous argon**, la comparaison des différents C/C est plus facile, car tous sont en régime de frottement haut dans les conditions employées. Ces conditions d'essai ont permis de mettre en évidence un lien direct entre taux d'usure et coefficient de frottement. Ce dernier tend vers une valeur proche de 0,2 où l'usure serait nulle, que l'atmosphère soit constituée d'argon ou d'air sec. Cette limite commune suggère que les mécanismes de frottement sont similaires quelle que soit l'atmosphère (air sec ou argon). Cependant, alors que sous air sec, les composites P-CVI s'usent moins que les matériaux I-CVI, la situation s'inverse sous argon (fig. IV.44). En reliant le coefficient de frottement à la macrodureté, il apparaît que, sous air sec, le coefficient de frottement varie de façon linéaire avec l'inverse des duretés des composites, alors que, sous argon, l'évolution est opposée, ce qui n'est pas en accord avec l'hypothèse d'une augmentation de la surface réelle de contact quand la dureté diminue.

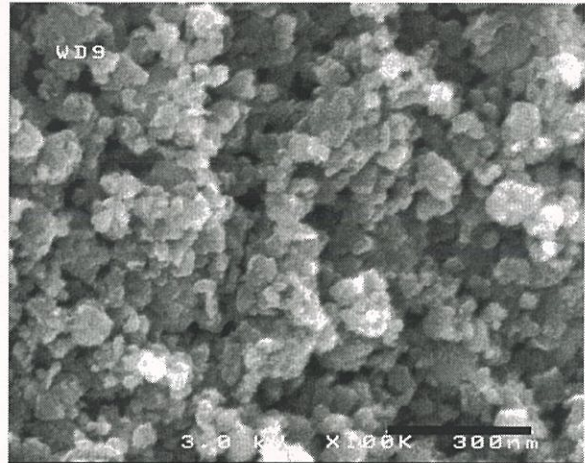
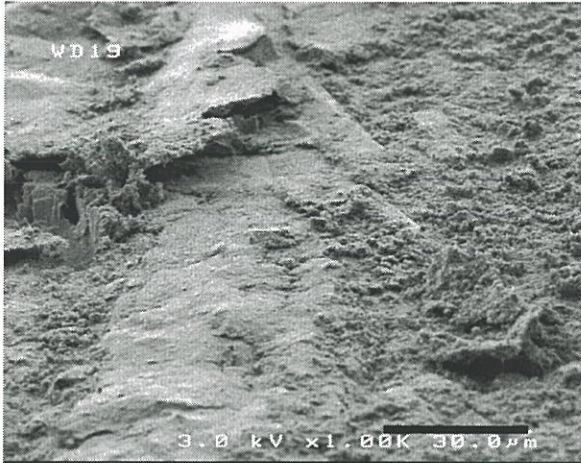


Fig. IV.36: LRT022 - sous argon (clichés MEB)

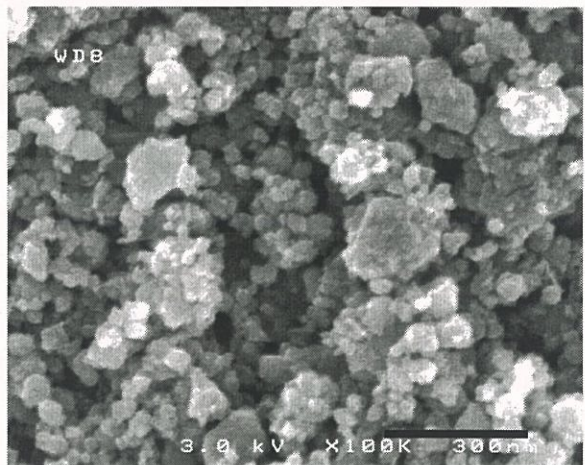


Fig. IV.37: LRICV122 - sous argon (clichés MEB)

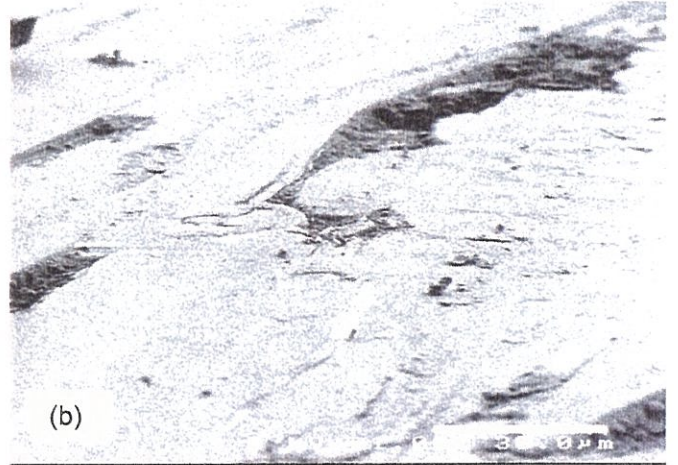
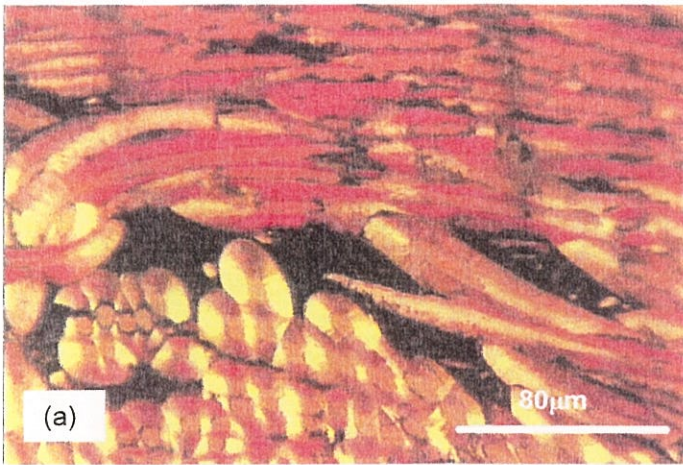


Fig. IV.38: LRT0 - sous air sec (a) cliché MO en lumière polarisée (b) cliché MEB

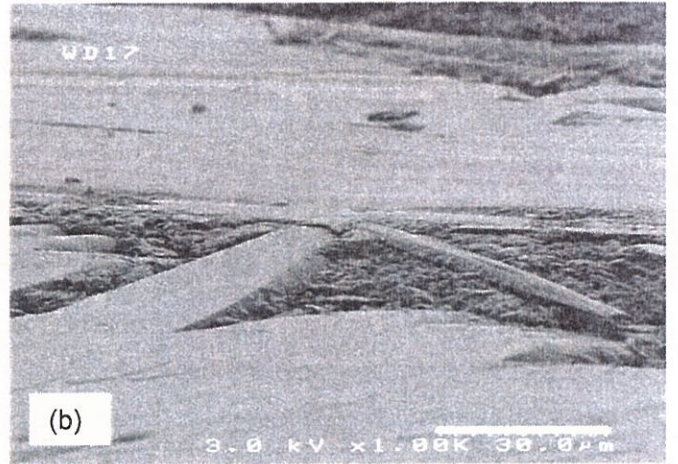
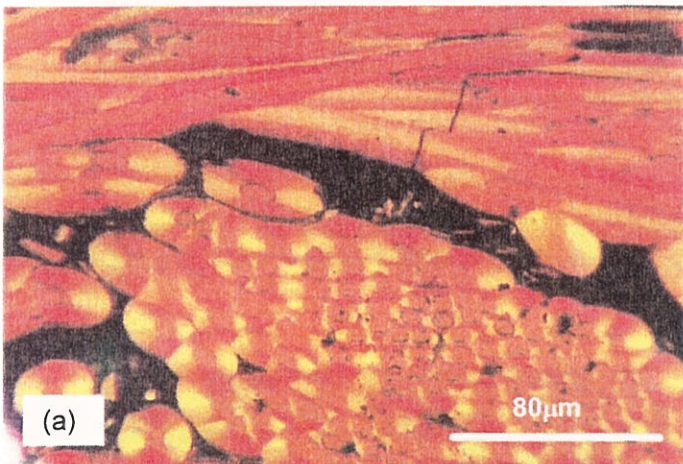


Fig. IV.39: LLPro - sous air sec (a) cliché MO en lumière polarisée (b) cliché MEB

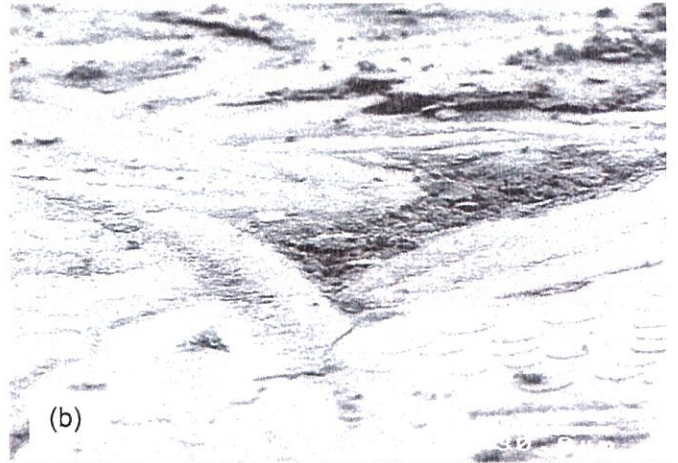
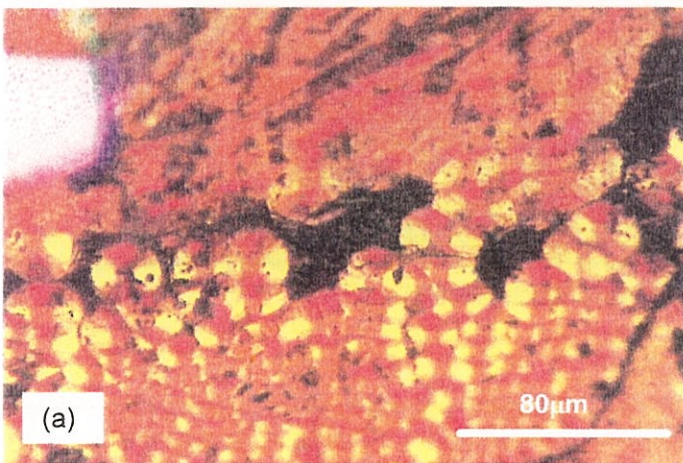


Fig. IV.40: LRICVIR - sous air sec (a) cliché MO en lumière polarisée (b) cliché MEB

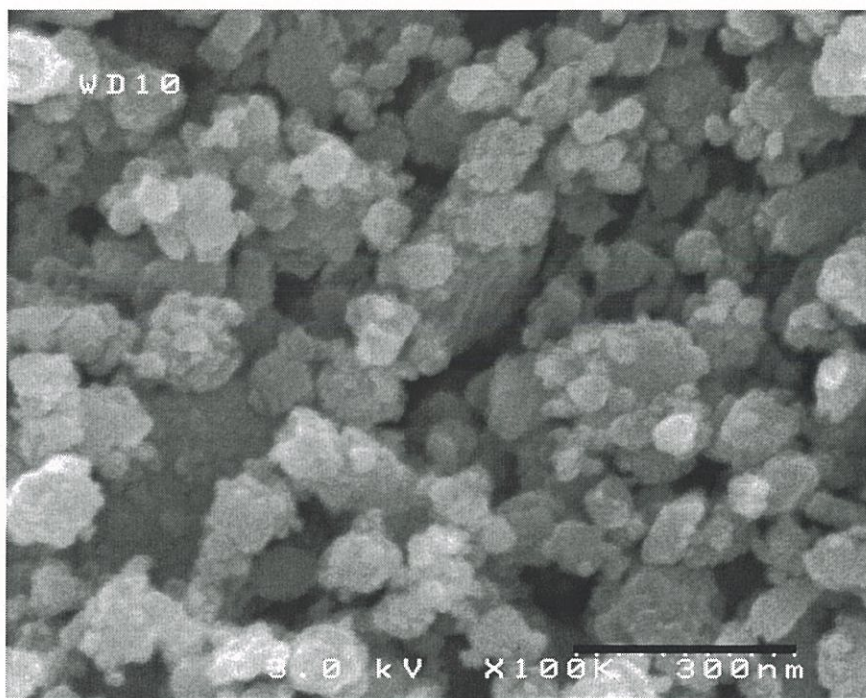


Fig. IV.41: LRT0 - sous air sec (cliché MEB)

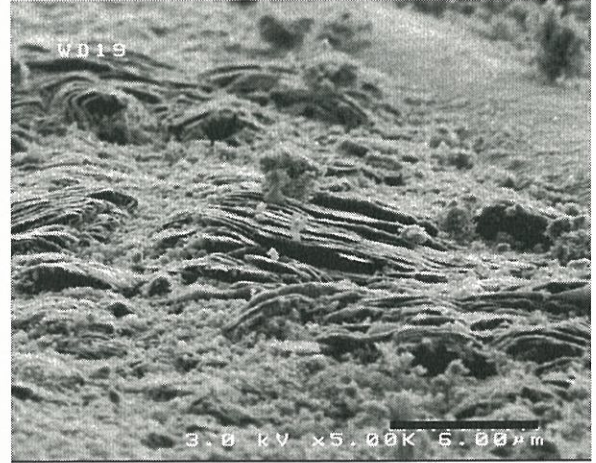
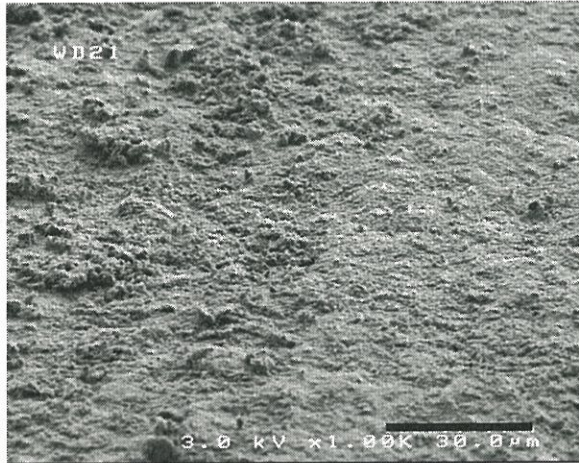


Fig. IV.42: LRT022 - sous air sec (clichés MEB)

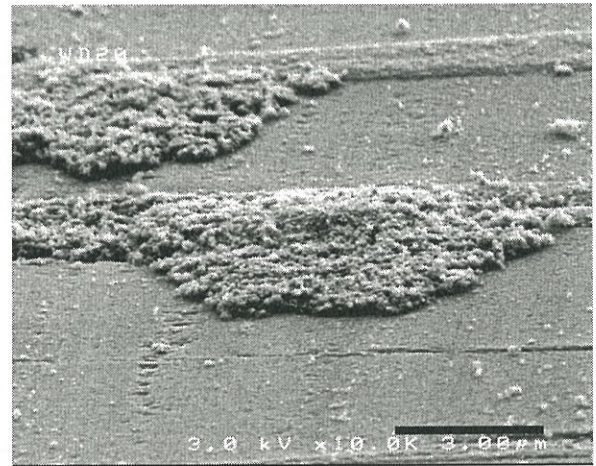
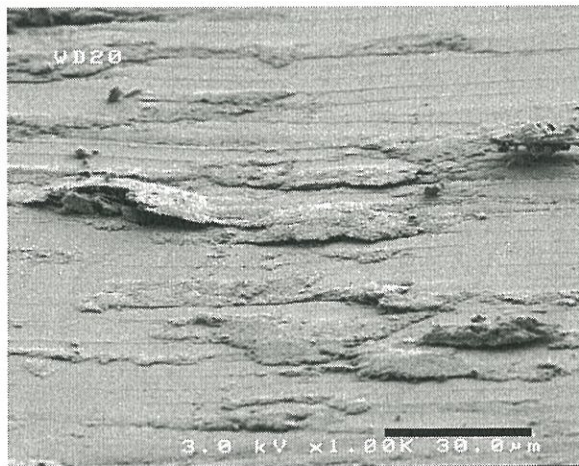


Fig. IV.43: LRICVI22 - sous air sec (clichés MEB)

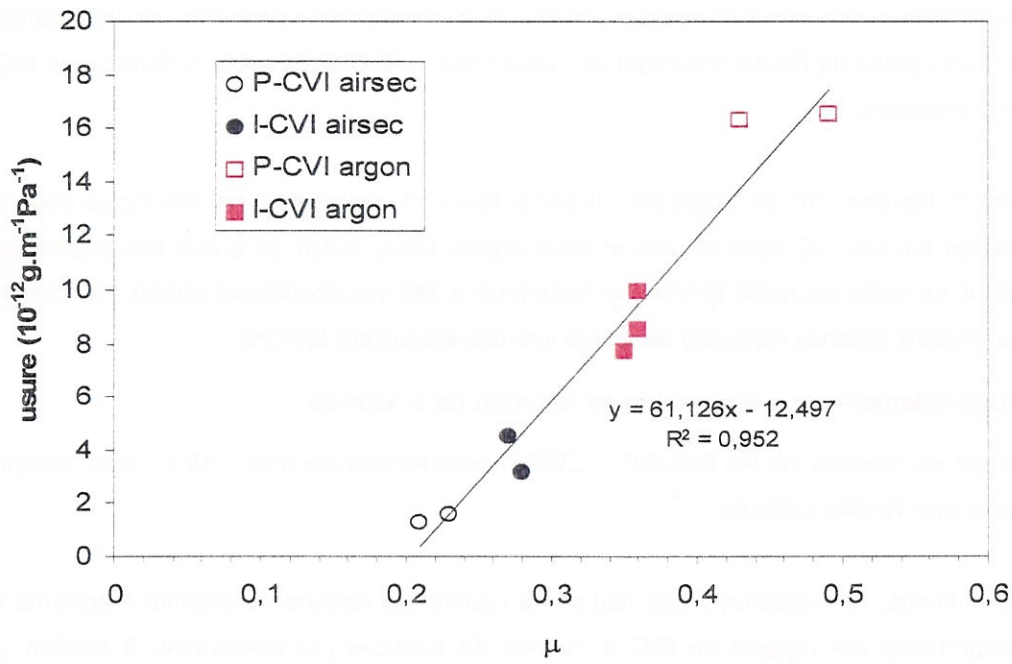


Fig. IV.44: C/C P-CVI (LLPro et LRT0) et I-CVI (LRICVI et LRICVIR) usure en fonction de  $\mu$  sous air sec et sous argon



## 4. Propriétés tribologiques des C/C-SiC

### 4.1. Introduction

Des petites quantités de carbure de silicium (0,7 à 10 % massique) ont été introduites sous la forme de couches discrètes dans des C/C réalisés par P-CVI, le pyrocarbone provenant de la décomposition du toluène. Cette partie de l'étude tribologique a pour objet de tenter d'évaluer l'influence du SiC sur la friction des composites.

Dans cet esprit, les cinq C/C-SiC, déjà décrits par ailleurs (cf. chapitre II), ont été inclus dans la série de tests menés sur les C/C sous air sec et sous argon. Mais, avant, et à des fins exploratoires, le comportement de cette nouvelle famille de matériaux a été succinctement étudié sous air humide dans des conditions proches de celles adoptées lors des essais sur les C/C.

### 4.2. Comportement sous air humide en fonction de la vitesse

Des essais ont été réalisés sur les C/C-SiC, à 200°C, sous air humide (HR = 38%), avec une pression de 3,5 MPa et une vitesse variable.

Dans ces conditions, l'introduction d'une seule fine couche de carbure de silicium n'entraîne que de faibles changements par rapport au C/C à matrice de carbone pur ex-toluène. Il semble y avoir, comme pour les C/C I-CVI, 3 régimes de frottement ; bas, intermédiaire et haut.

Le frottement bas est légèrement supérieur à celui des C/C (fig. IV.45). Le régime intermédiaire donne lieu à un coefficient de frottement instable (fig. IV.46). Ces instabilités persistent même quand le frottement devient haut (fig. IV.47). Il est difficile alors de définir une frontière entre frottement bas et frottement haut.

C'est l'obtention du frottement haut qui représente le changement de comportement le plus significatif par rapport au matériau LRT<sub>0</sub>, après un rodage conséquent (fig. IV.45). Toutefois, on a vu avec les matériaux LRT<sub>0</sub>H1 et LRT<sub>0</sub>H2, qu'une infime variation présumée de l'interface fibre/matrice conduisait au même résultat.

Pour le composite comportant 3 couches de SiC, la différence de comportement avec celui de LRT<sub>0</sub> est plus nette :

- le coefficient de frottement maximal est bien plus élevé qu'habituellement (0,5 au lieu de 0,2/0,3)
- cette valeur maximale est atteinte pour une vitesse relativement basse de 0,03 m.s<sup>-1</sup>
- jusqu'à cette valeur,  $\mu$  augmente de manière linéaire avec la vitesse (fig. IV.48).

En dispersant les 3 couches de SiC en 15 couches discontinues d'épaisseur plus fine, on obtient un comportement similaire à la réserve près que  $\mu$  varie dans une plage de valeurs moins étendue, entre 0,1 et 0,28 (fig. IV.49). De plus, la vitesse pour laquelle la force de frottement est maximale, se situe

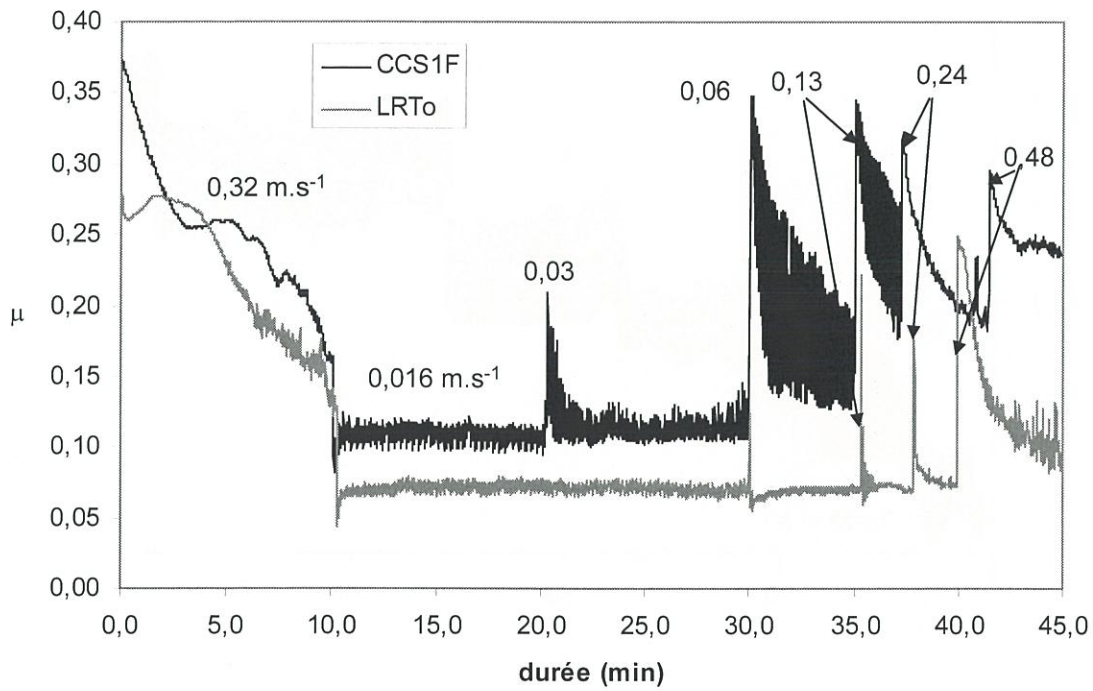


Fig. IV.45: enregistrement du coefficient de frottement de LRT0 et CCS1F  
200°C - HR = 38% - 3,5 MPa

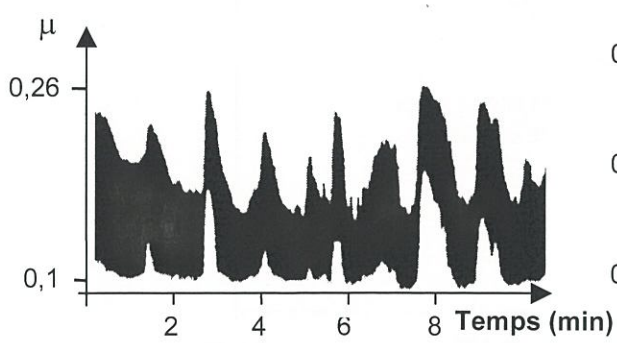


Fig. IV.46: CCS1I - régime instable  
200°C - HR = 38% - 3,5 MPa - 0,1 m.s<sup>-1</sup>

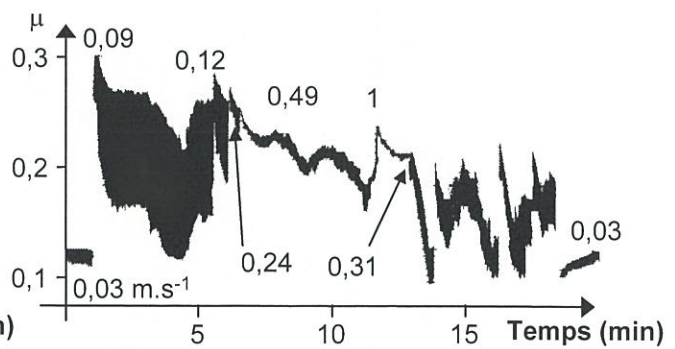


Fig. IV.47: CCS1F - frottement haut instable  
200°C - HR = 38% - 3,5 MPa

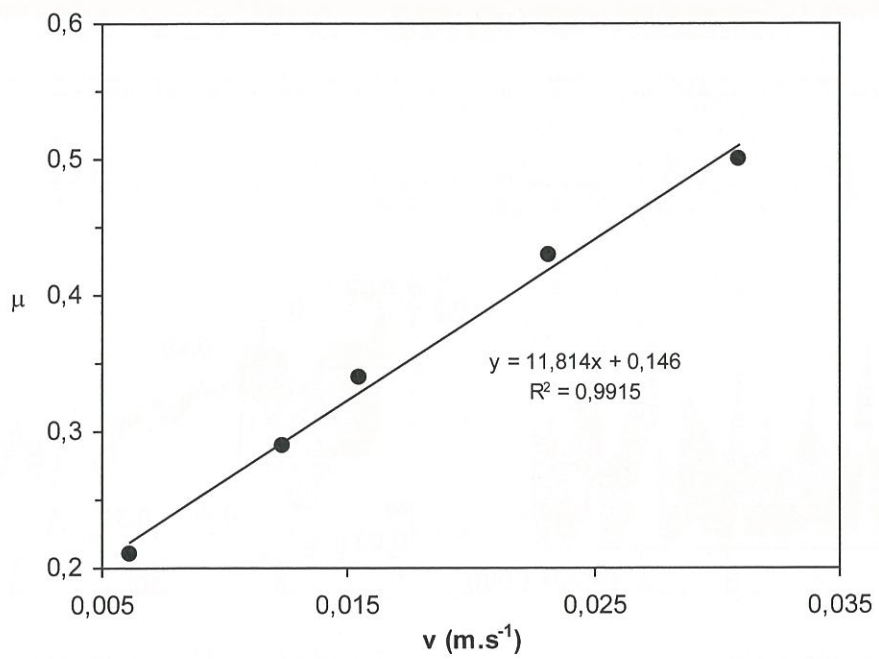
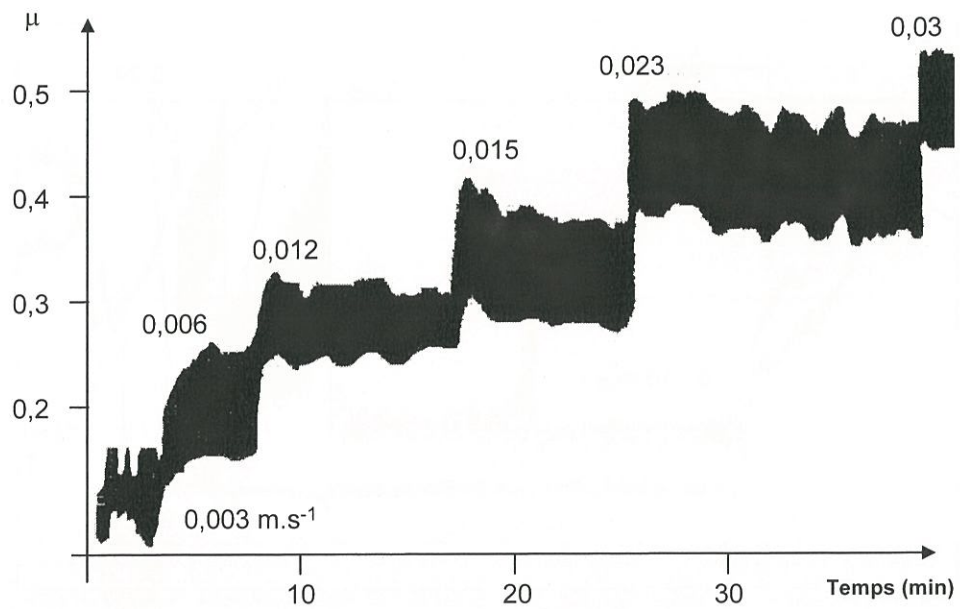


Fig. IV.48: CCS3 - augmentation de  $\mu$  avec la vitesse  
200°C - HR = 38% - 3,5 MPa

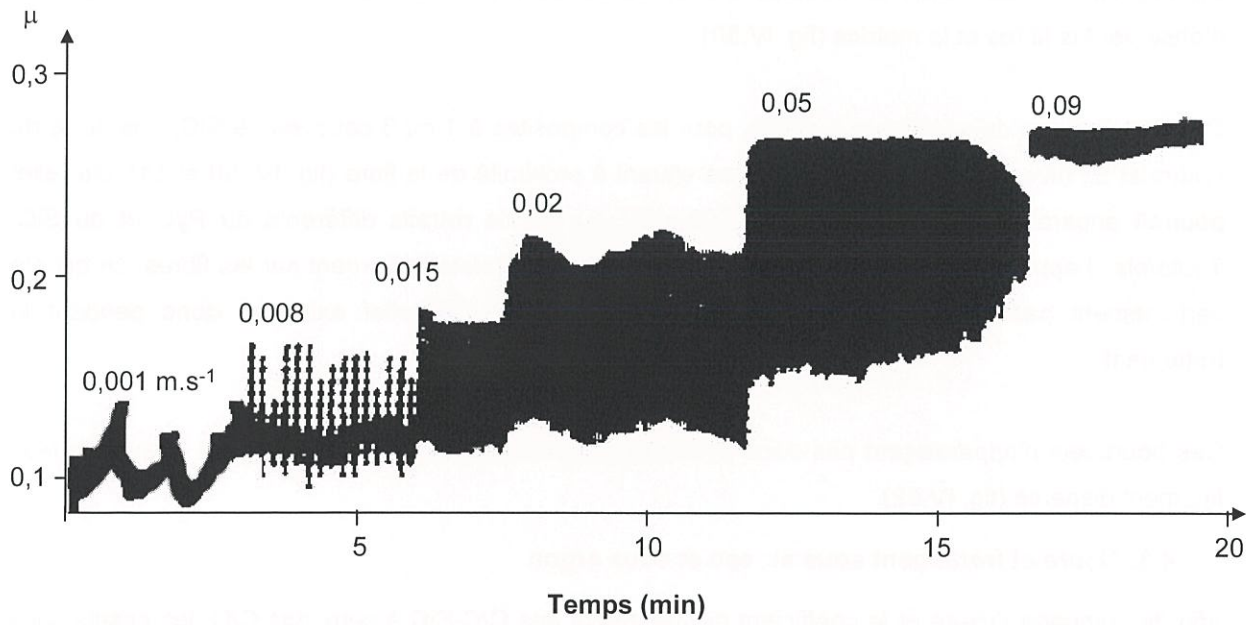


Fig. IV.49: CCS15 - variations de  $\mu$  avec la vitesse  
200°C - HR = 38% - 3,5 MPa

aux alentours de  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ , valeur bien plus élevée que celle nécessaire au composite CCS3 ( $0,03 \text{ m.s}^{-1}$ ).

#### Aspect des surfaces après frottement sous air humide :

En interrompant les essais en frottement bas, les surfaces des pions ont un aspect poli qui permet d'observer les fibres et la matrice (fig. IV.50).

On remarque, en de nombreux endroits, pour les composites à 1 ou 3 couches de SiC, une sorte de bourrelet au niveau des couches de SiC se situant à proximité de la fibre (fig. IV. 50 et 51). Ce relief pourrait apparaître seulement au refroidissement du fait de retraits différents du PyC et du SiC. Toutefois, il apparaît clairement que des parties de ces bourrelets débordent sur les fibres, ce qui n'a certainement pas pu se produire lors du refroidissement. Ce relief existerait donc pendant le frottement.

Ces bourrelets n'apparaissent pas dans le cas du composite CCS15, dont le SiC est beaucoup plus finement dispersé (fig. IV.52).

### **4.3. Usure et frottement sous air sec et sous argon**

Afin de comparer l'usure et le coefficient de frottement des C/C-SiC à ceux des C/C, les essais sous air sec et sous argon ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles décrites au paragraphe 3.3.1. Toutefois, sous argon, les tests n'ont pas été poursuivis à  $0,31 \text{ m.s}^{-1}$  comme ce fut le cas pour les C/C.

#### **4.3.1. Résultats des essais sous argon**

##### Relation usure-coefficient de frottement

L'usure des différents C/C-SiC en fonction de leurs coefficients de frottement est reportée figure IV.53. Comme pour les C/C, il semble y avoir une correspondance entre l'usure et le coefficient de frottement. En extrapolant le coefficient de frottement à usure nulle, on trouve une valeur proche de celle qu'on obtenait pour les C/C.

A l'exception du matériau CCS1M qui ne contient que 0,4 % massique de SiC, tous les autres composites sont regroupés dans un domaine usure-frottement assez étroit.

##### Influence du taux de carbure de silicium

Les différences de coefficient frottement et d'usure observées entre les divers C/C-SiC ne semblent pas dépendre, de façon simple, du taux de SiC. Seul le composite CCS1M, le moins riche en SiC, s'écarte un peu de la tendance générale en affichant des valeurs inférieures (fig. IV.54).

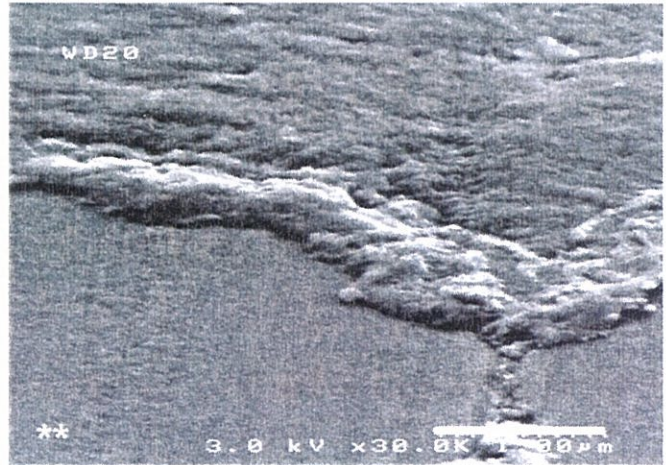
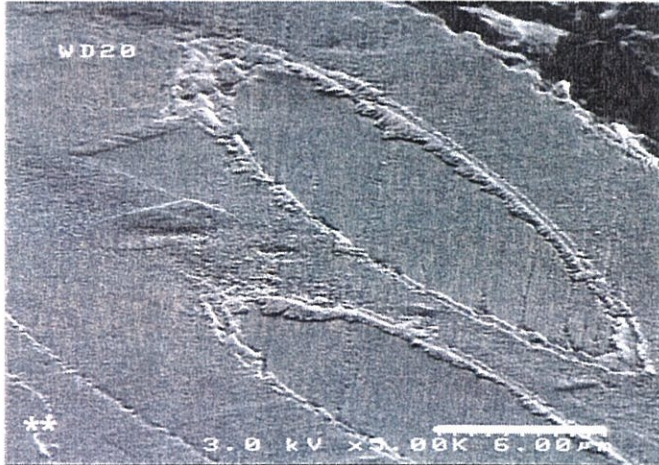
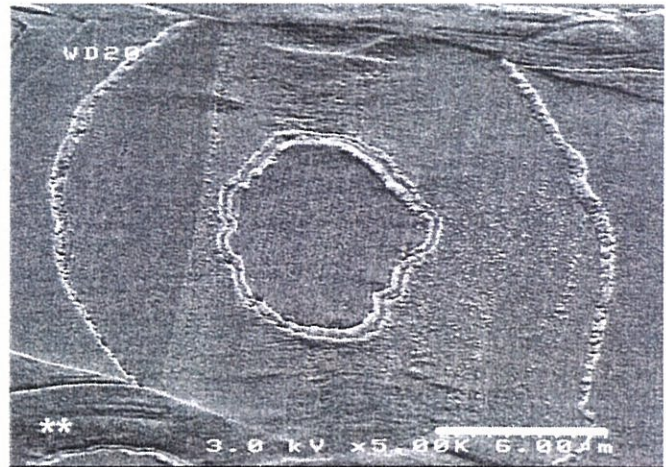
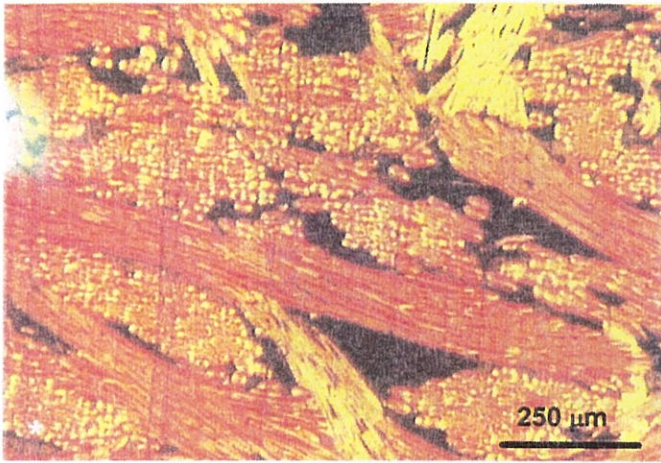


Fig. IV. 50: CCS3 - frottement bas sous air humide  
(\* cliché MO en lumière polarisée - \*\* clichés MEB)

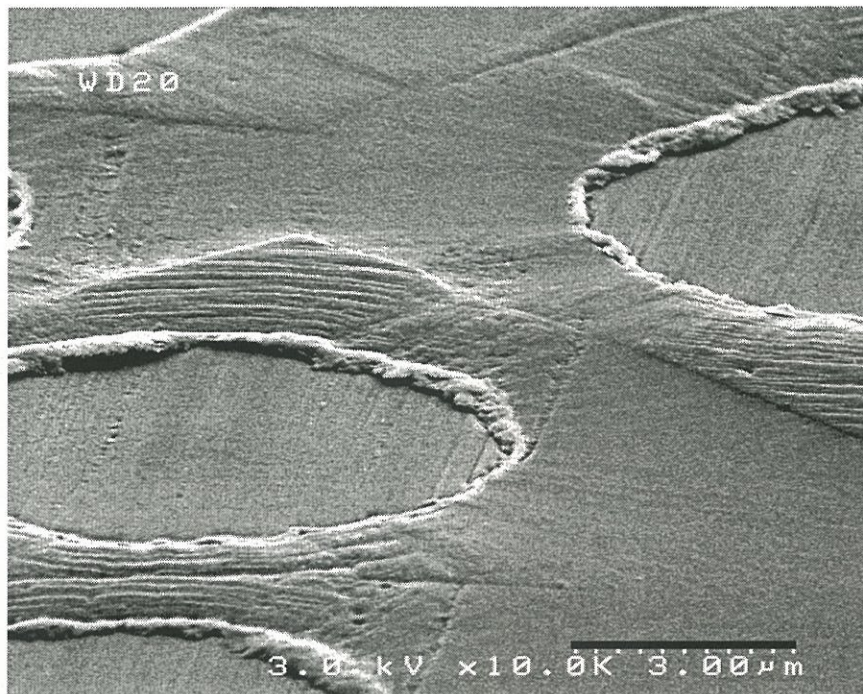


Fig. IV.51: CCS1F - frottement bas sous air humide (cliché MEB)

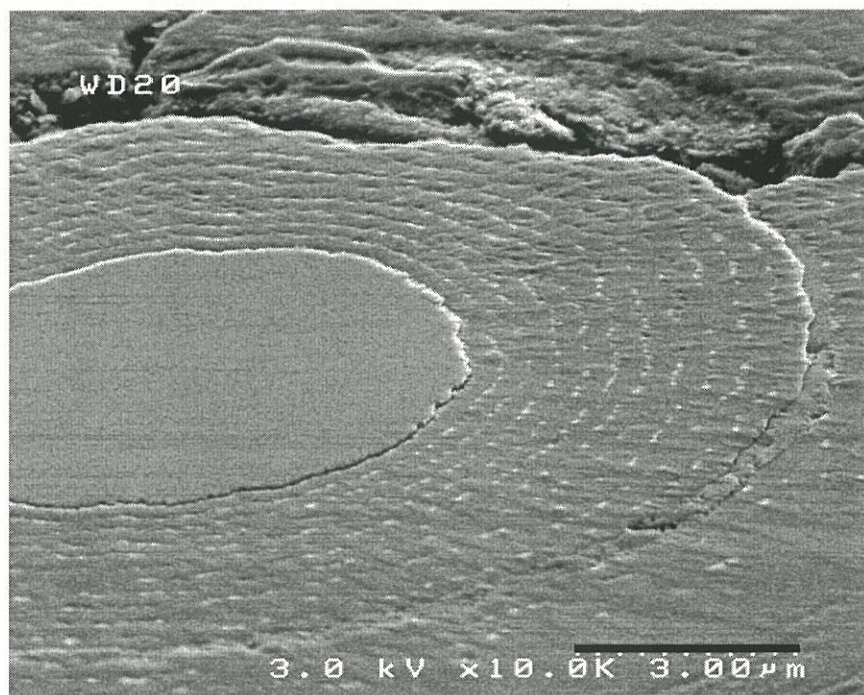


Fig. IV.52: CCS15 - frottement bas sous air humide (cliché MEB)

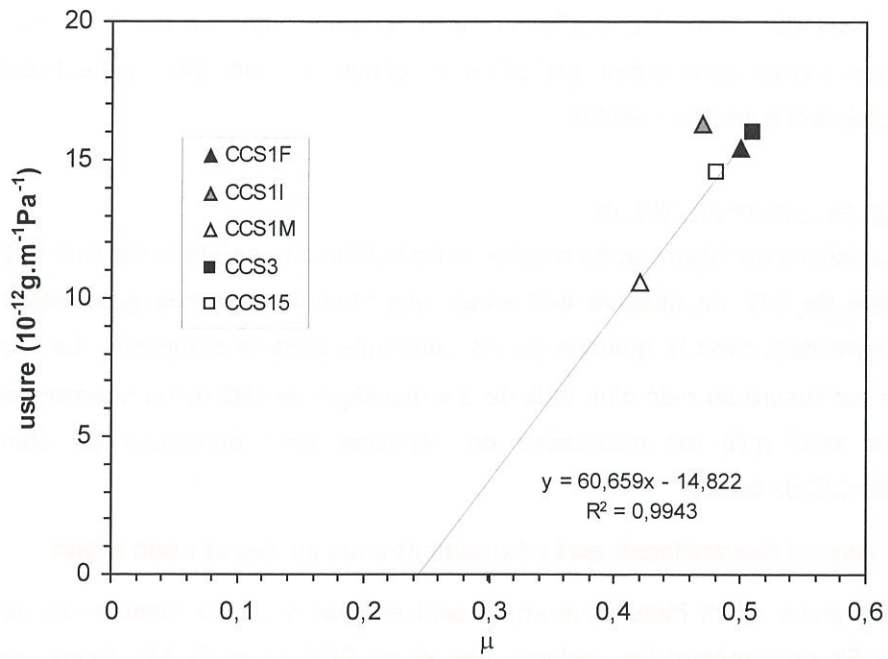


Fig. IV.53: usure des C/C-SiC en fonction de  $\mu$   
 200°C - argon - 3,5 MPa - 0,15 m.s<sup>-1</sup>

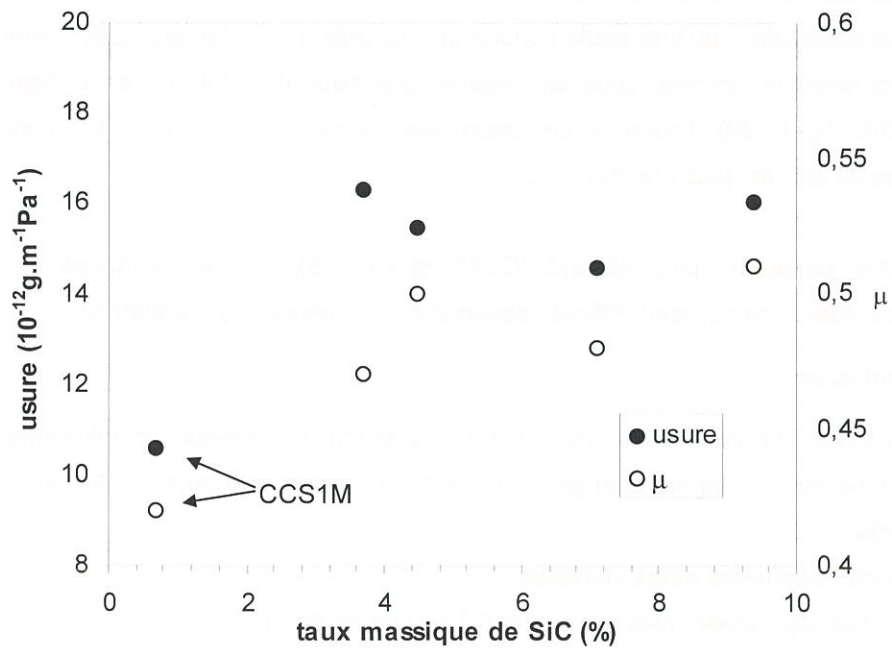


Fig. IV.54: influence du taux de SiC sur l'usure et  $\mu$   
 200°C - argon - 3,5 MPa - 0,15 m.s<sup>-1</sup>



### 4.3.2. Résultats des essais sous air sec

#### Relation usure-coefficient de frottement

Désormais classique, la relation usure-frottement s'applique également aux C/C-SiC sous air sec (fig. IV.55), avec toujours cette limite du coefficient de frottement proche de 0,2 pour une usure nulle. Contrairement aux essais sous argon, les différents composites occupent cette fois-ci une plage d'usure et de frottement bien plus étendue.

#### Influence du taux de carbure de silicium

En traçant les variations de l'usure et du coefficient de frottement des différents C/C-SiC, en fonction du taux massique de SiC, on observe qu'il existe une relation entre ces paramètres (fig. IV.56). L'usure et  $\mu$  augmentent avec la quantité de SiC introduite dans le composite. La relation devient même linéaire pour l'usure au delà d'un taux de 3% massique de SiC qu'on pourrait associer à une sorte de valeur seuil qu'il est nécessaire de dépasser pour provoquer un changement de comportement du C/C de base.

### 4.3.3. Aspect des surfaces après frottement sous air sec et sous argon

Les surfaces des pions ayant frotté sous argon sont en grande partie recouvertes de débris. Les figures IV.57 et 58 représentent les surfaces des pions CCS1M et CCS3, composites contenant respectivement 0,4 et 9,4% de SiC. L'état de surface est similaire à celui des C/C ayant frotté sous argon.

Sous air sec, les états de surface des pions des différents C/C-SiC sont plus disparates. Les composites ne comportant qu'une seule couche de SiC présentent des surfaces polies avec très peu de débris. On retrouve, comme sous air humide, des bourrelets formés en certains endroits des couches de SiC (fig. IV.59). Toutefois, ces bourrelets n'apparaissent pas dans le composite CCS1M dont la couche de SiC est plus fine (fig. IV.60).

Les composites contenant plus de SiC (CCS3 et CCS15), ont des surfaces en grande partie recouvertes de débris, ce qui rend difficile l'observation des fibres et de la matrice.

## 4.4. Conclusion

L'introduction d'une fine couche de SiC, de 100 à 200 nm d'épaisseur, en différents endroits de la matrice provoque déjà de légers changements de comportement du composite à matrice ex-toluène, sous air humide :

- obtention de frottements hauts instables
- frottement bas légèrement plus élevé ( $\mu = 0,1$  au lieu de 0,07).

Mais, toujours sous air humide, c'est en quantités sensiblement plus importantes (3 couches – 10% massique), que l'action du SiC sur le frottement est la plus visible :

- Le coefficient de frottement atteint des valeurs élevées ( $\mu_{\max} = 0,5$ ) à basse vitesse.

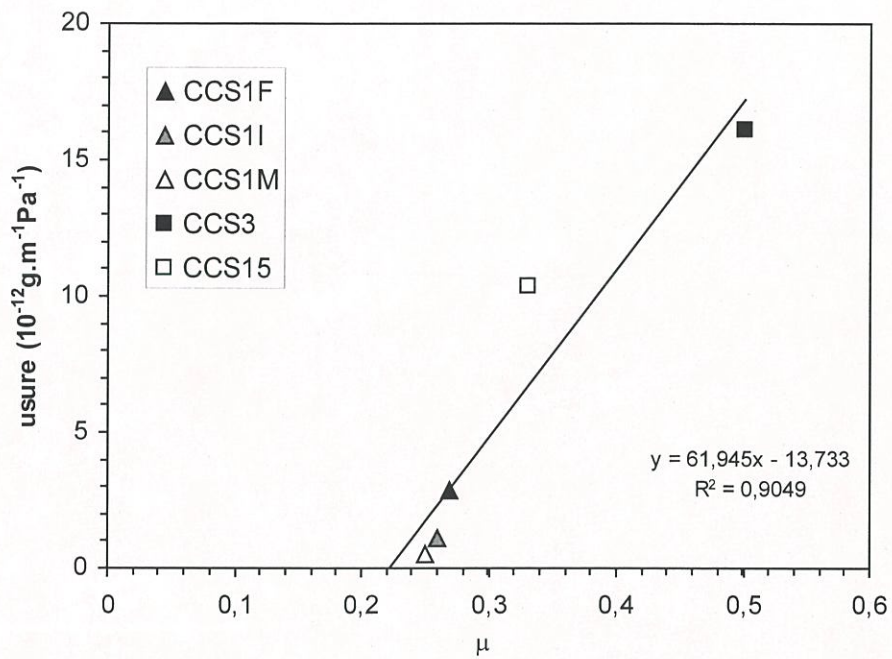


Fig. IV.55: usure des C/C-SiC en fonction de  $\mu$   
200°C - air sec - 3,5 MPa - 0,15 m.s<sup>-1</sup>

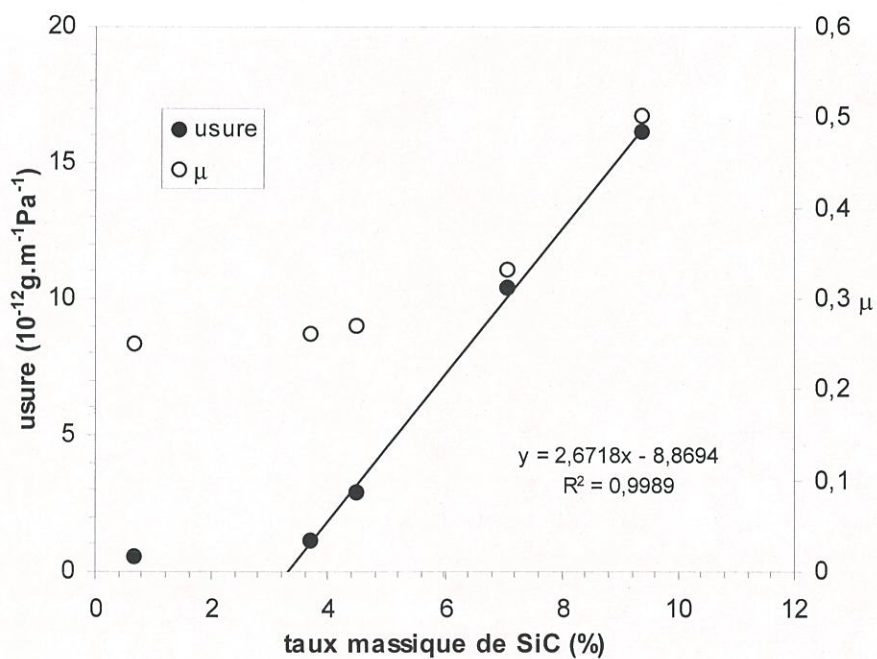


Fig. IV.56: influence du taux de SiC sur l'usure et  $\mu$   
200°C - air sec - 3,5 MPa - 0,15 m.s<sup>-1</sup>

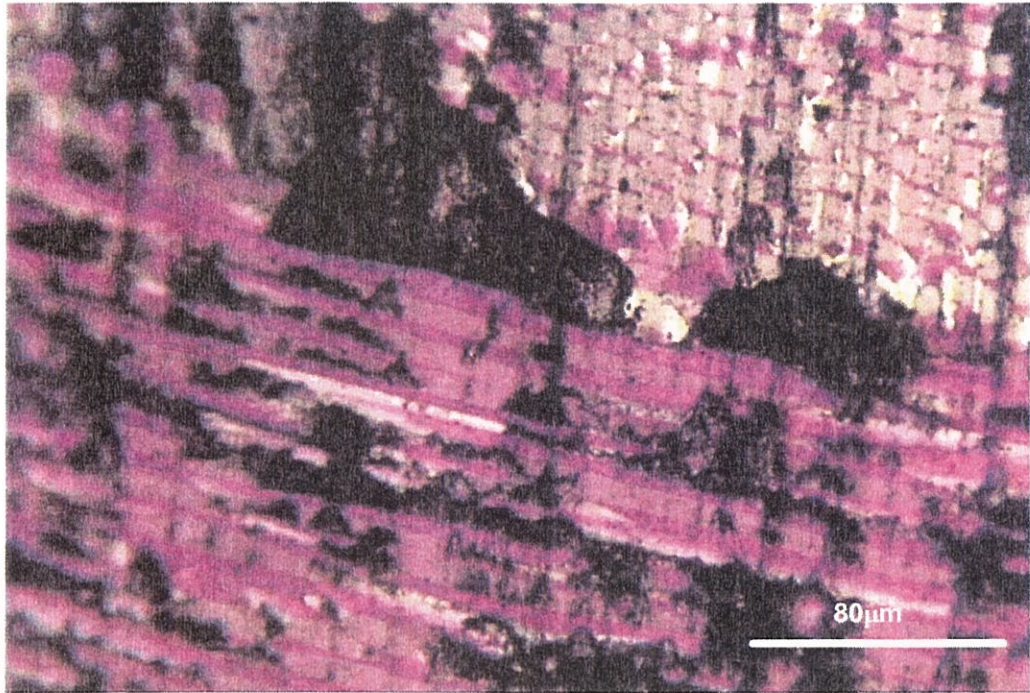


Fig. IV.57: CCS1M - sous argon (cliché MO en lumière polarisée)

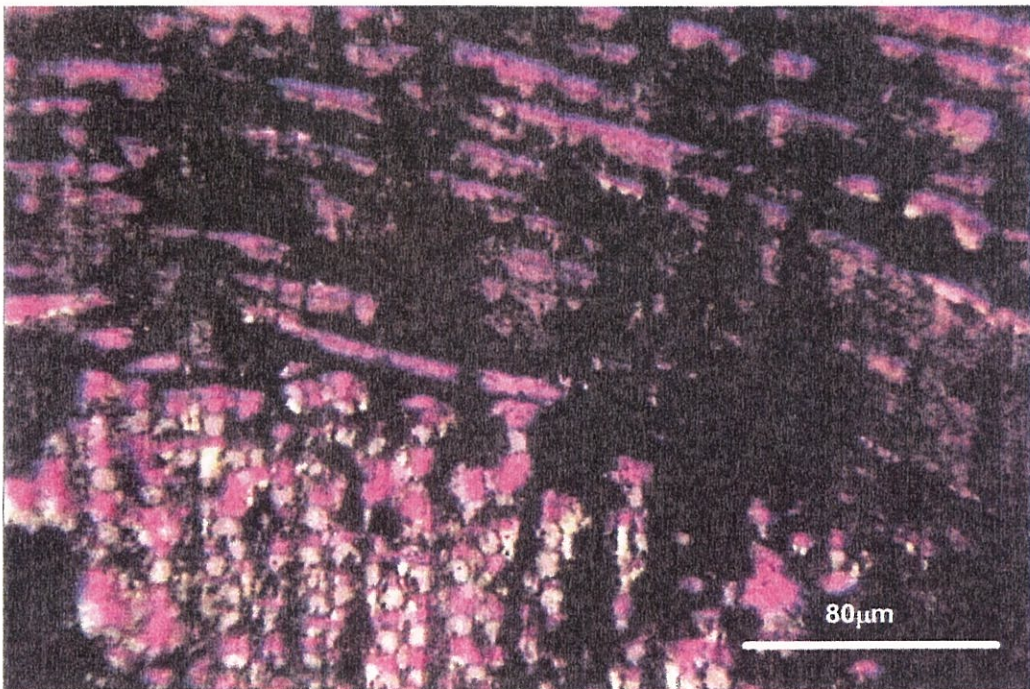


Fig. IV.58: CCS3 - sous argon (cliché MO en lumière polarisée)

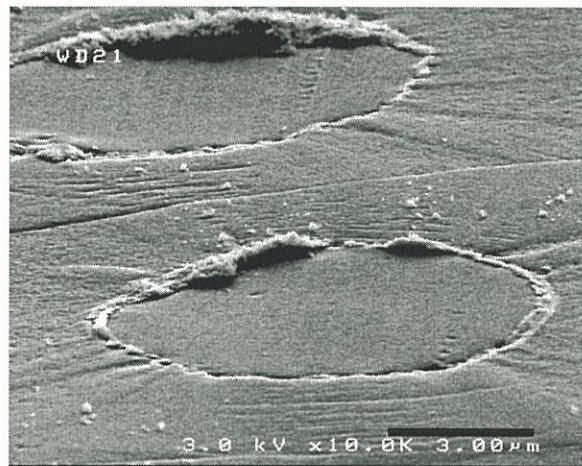
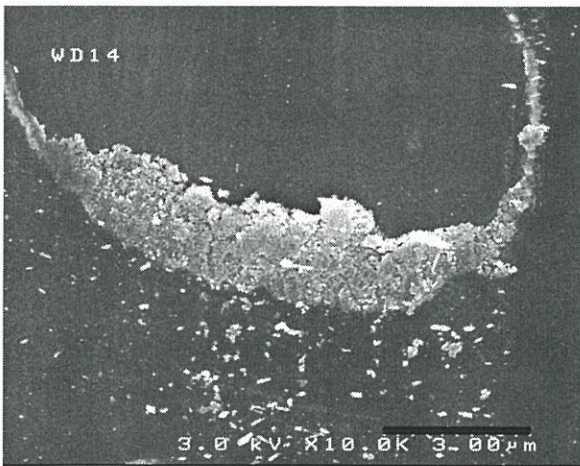
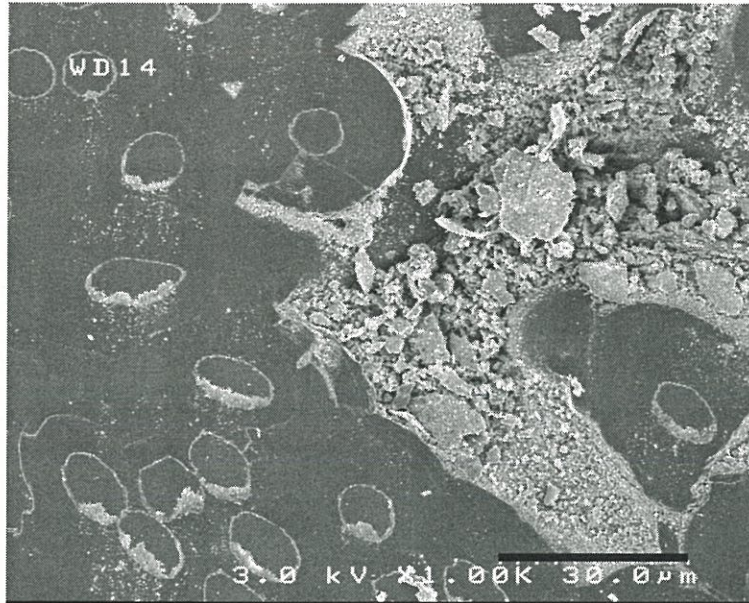


Fig. IV.59: CCS1F - sous air sec (cliché MEB)

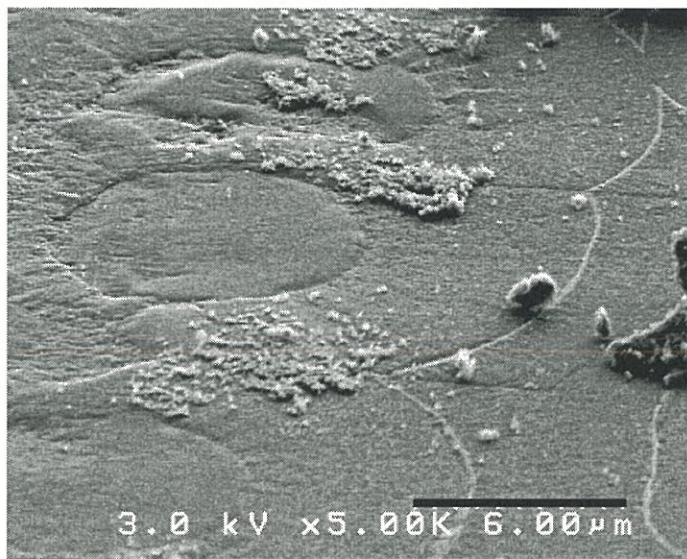


Fig. IV.60: CCS1M - sous air sec (cliché MEB)

- Avant d'atteindre son maximum,  $\mu$  augmente de manière linéaire avec la vitesse

Sous air sec et sous argon, on observe exactement la même relation entre l'usure et le coefficient de frottement que celle observée pour les C/C. Alors que sous argon la plupart des matériaux C/C-SiC sont regroupés dans un domaine d'usure et de frottement élevés, sans influence du taux de SiC, sous air sec, la quantité de SiC devient un paramètre majeur à l'origine de grandes disparités usure/frottement entre les différents composites. Au delà de 3% massique de SiC, l'usure devient proportionnelle à la quantité de carbure de silicium.

En comparant le C/C LRT0 et les C/C-SiC sous air sec et sous argon, on peut faire plusieurs constatations (fig. IV.61) :

- Sous argon, LRT0 se positionne à peu près au même endroit que le C/C-SiC qui contient le moins de SiC (CCS1M), tandis que les autres C/C-SiC ont des usures et des coefficients de frottement plus élevés.
- Sous air sec, LRT0 forme avec les 3 composites ne contenant qu'une couche de SiC, un groupe présentant des usures et coefficients de frottement faibles.
- Alors que l'usure et le coefficient de frottement de tous les matériaux diminuent quand on passe de l'argon à l'air sec, ceux du composite contenant 3 couches de SiC ne varient pratiquement pas.

## 5. Discussion

### 5.1. Relation usure/coefficient de frottement

Toutes les mesures réalisées sous air sec et sous argon, à 200°C (à l'exception de celles effectuées sur les composites traités à haute température), montrent une relation générale entre la force de frottement et l'usure des différents matériaux. Qu'il s'agisse des C/C ou des C/C-SiC, cette relation conduit toujours à un coefficient de frottement proche de 0,2 pour lequel l'usure serait nulle. Cette convergence des résultats suggère que le même mécanisme de frottement est à l'origine du comportement de tous les matériaux testés dans ces conditions.

Il est admis que le frottement élevé des carbones est principalement dû aux interactions adhésives fortes qui sont susceptibles de se former en présence de sites actifs. Or, ces derniers ne peuvent survenir qu'après rupture ou détachement de particules.

Les résultats des tests sous argon et sous air sec montrent que la force de frottement augmente avec la formation de débris et donc de sites actifs. Une grande partie des explications proposées par la suite pour interpréter les comportements observés est basée sur cette formation des débris.

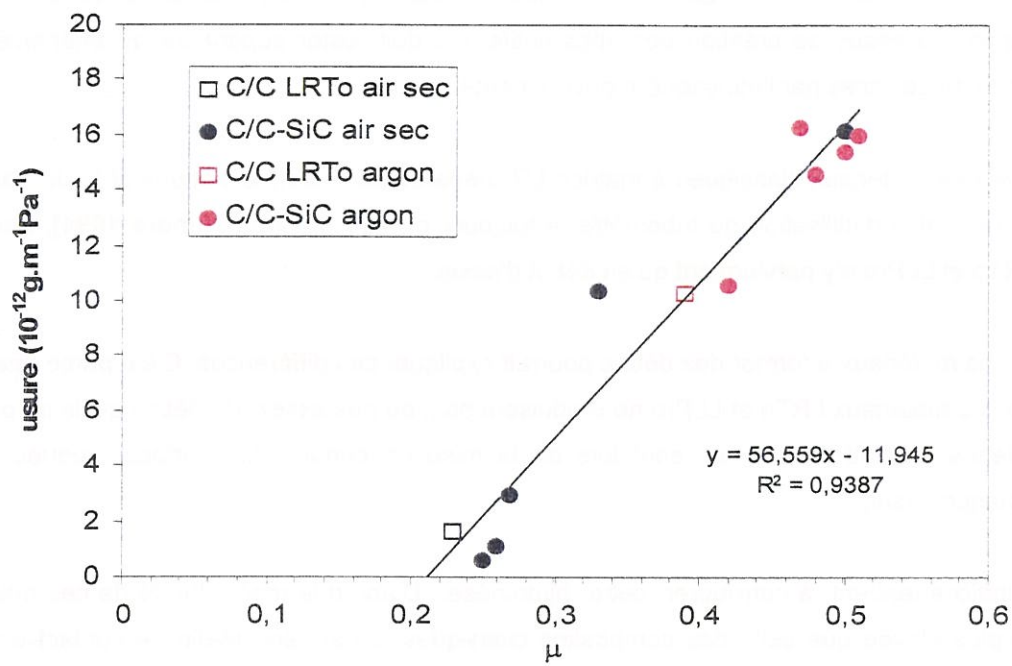


Fig IV.61: comparaison des C/C et C/C-SiC - usure en fonction de  $\mu$   
 200 °C - argon et air sec - 3 MPa - 0,15 et 0,3 m.s<sup>-1</sup>

## 5.2. Frottement des C/C

### 5.2.1. Absence du frottement haut des C/C LRTo et LLPro, sous air humide

Le maintien du frottement haut est la conséquence d'une production continue de débris, afin d'alimenter le processus de création des sites actifs, qui doit rester supérieure au phénomène de désactivation de ces sites par l'atmosphère environnante.

Dans le cas des matériaux classiques à matrice LR préparés par I-CVI, le frottement haut, dans des conditions normales d'utilisation du tribomètre, a toujours pu être obtenu [Gilmore 1994], alors que les C/C LRTo et LLPro n'y parviennent qu'en début d'essai.

L'aptitude des matériaux à former des débris pourrait expliquer ces différences. C'est parce que, sous air humide, les matériaux LRTo et LLPro ne produisent pas, ou pas assez, de débris qu'ils ne peuvent être maintenus en frottement haut, sauf lors de la mise en contact des surfaces rugueuses qui précède chaque essai.

Plusieurs indices tendent à corroborer cette hypothèse. D'abord la macrodureté de ces matériaux P-CVI est plus élevée que celle des composites classiques. La surface réelle de contact est donc inférieure, ce qui facilite l'accès de l'atmosphère au sein du contact. En d'autres termes les débris, quand ils sont formés, sont plus facilement désactivés et donc moins aptes à en produire de nouveaux.

Par ailleurs, les tests de compression effectués sur les composites LRICVIR, LRTo et LLPro (cf. chapitre III) ont montré que les contraintes et déformations maximales dans le domaine élastique sont supérieures dans le cas des composites P-CVI. La comparaison des courbes de compression suggère que l'amélioration des propriétés mécaniques est directement liée à la nature des matrices de pyrocarbone. Cela ne prouve pas que le détachement de débris à l'échelle microscopique soit plus difficile pour les composites P-CVI, toutefois, l'évolution des propriétés mécaniques est cohérente avec cette hypothèse.

Quand les surfaces des C/C P-CVI sont mises en contact, les matériaux présentent un frottement haut car de nombreux débris sont formés du fait de la rugosité initiale. Cette phase dure plus ou moins longtemps suivant la vitesse de rotation. A mesure que les surfaces se polissent sous l'effet du frottement, le taux de débris formé diminue jusqu'à ce que la vitesse de désactivation par l'atmosphère prenne le pas sur la création des sites actifs. Les débris désactivés sont moins aptes à en produire de nouveau, le frottement devient bas, il n'y a plus d'usure, plus de sites actifs. Les effets simultanés de la désactivation des sites (facilitée avec des surfaces réelles de contact faibles) et de la solidité des matrices (plus importante dans le cas des composites P-CVI) empêchent la stabilisation du frottement haut.

Le fait que le frottement haut ait pu être obtenu pour les composites LRT0H, élaborés à partir de fibres traitées chimiquement, ne remet pas en cause les explications formulées ci-dessus. En effet, ce frottement haut restait, malgré tout, difficile à obtenir (vitesse de glissement élevée) et, de plus, il n'était pas reproductible. Autrement dit, ces composites présentent la même difficulté à produire des débris que les échantillons LRT0 et LLPro, mais, une infime modification, non formellement élucidée, et qui pourrait être liée à une modification de la zone interfaciale fibre/matrice, leur a permis de franchir le pas.

### 5.2.2. Frottement sous air sec et sous argon des C/C bruts d'infiltration

Le passage en frottement haut des C/C P-CVI sous air sec est en accord avec les explications proposées ci-dessus. En atténuant le mécanisme de désactivation par l'atmosphère, les débris générés, parce qu'ils sont plus actifs, parviennent à maintenir le frottement haut en en produisant d'autres.

Les tests comparatifs effectués sous air sec révèlent deux points importants :

- Le coefficient de frottement des C/C varie de façon linéaire avec l'inverse des duretés
- Les usures et coefficients de frottement sont liés par une relation indiquant que l'augmentation de la force de frottement s'effectue au prix d'une usure plus élevée.

L'évolution du frottement en fonction de l'inverse des duretés est la conséquence de l'augmentation de l'aire réelle de contact quand la dureté diminue, à l'image de ce qui se produit pour des matériaux plastiques comme les métaux. En augmentant la surface réelle de contact, le nombre de sites, où se produisent les interactions adhésives à l'origine de la force de frottement, augmente également, d'où l'élévation du coefficient de frottement. Comme c'est aussi au niveau de ces sites que les débris sont générés, il est logique que l'usure suive la même évolution.

Avant d'aborder le passage sous argon, il est nécessaire d'effectuer une mise en garde quant à la notion de « frottement sous argon », telle que nous l'avons qualifiée. En effet, malgré le passage sous argon, plusieurs signes indiquent que le phénomène de désactivation des sites actifs par l'atmosphère n'est pas totalement interrompu, bien que ce gaz inerte ne puisse, dans ces conditions, assurer le rôle de lubrifiant. Ces signes sont, l'augmentation de l'usure et du frottement avec la vitesse, et surtout l'influence de la température sur la friction, quand on passe de 200 à 300°C. Il est peu probable que les propriétés physiques du carbone soient modifiées entre ces deux températures. A la limite, on peut supposer que les dilatations différentielles de la matrice et des fibres vont introduire des changements dans le contact. Mais si tel était le cas, l'usure et  $\mu$  augmenteraient avec la température, alors que la tendance inverse est observée. Le tribomètre n'étant pas parfaitement étanche (fig. IV.5), il est plus judicieux de considérer que les modifications qui interviennent sont d'origine chimique. L'évolution de l'usure et du coefficient de frottement en fonction de l'inverse de la température, montre que le processus à l'œuvre est activé par la température. Nous pensons donc que des traces d'oxygène et d'eau parviennent à diffuser sous la cloche du tribomètre. La chimisorption de ces molécules, activée par la température, réduit l'usure et le coefficient de frottement quand la



température augmente. Cela permet également d'expliquer l'augmentation de l'usure et du coefficient de frottement quand la rotation du disque est accélérée. L'accroissement de vitesse provoque l'augmentation du taux de sites actifs produits, sans que la vitesse de désactivation varie.

Le fait que le système soit pollué est bien sûr un inconvénient, puisque l'utilisation d'un gaz inerte comme l'argon aurait dû supprimer totalement les phénomènes tribochimiques. Sachant que cela n'a pas été le cas, il suffit de considérer que le passage de l'air sec à l'argon, a pour effet, non pas d'annuler les processus chimiques, mais, de les réduire fortement. Le problème majeur qui subsiste, est que le taux de molécules qui parviennent à diffuser sous la cloche n'est pas du tout contrôlé. Toutefois, si cet inconvénient peut effectivement être à l'origine d'écarts sur des essais isolés, il ne nuit pas à la cohérence de l'ensemble.

En remplaçant l'air sec par l'argon, l'usure et le frottement de tous les C/C augmentent. Ce phénomène, toujours basé sur le même principe, est provoqué par une nouvelle diminution des mécanismes de désactivation.

Le fait d'injecter un gaz inerte à la place de l'air, réduit considérablement la « lubrification par l'atmosphère ». D'une part, les débris sont formés en plus grand nombre, puisque les interactions deviennent supérieures, d'autre part ils restent piégés dans le contact plus longtemps que sous air comme l'indique l'observation des surfaces. Ce deuxième point est un facteur aggravant, car les particules entraînées par le pion ont plus de temps pour en produire de nouvelles par abrasion. En d'autres termes, plus la quantité de débris piégés dans le contact est importante et plus l'usure et donc le frottement seront élevés car ces débris accroissent le nombre de sites de production de nouveaux fragments. C'est pour cette raison que le coefficient de frottement n'augmente plus avec l'inverse des duretés à la différence de ce qui se produit sous air sec. En présence d'oxygène, les surfaces de pions sont en grande partie exemptes de débris, prouvant par là que ces derniers ne restent pas piégés.

Mais le passage sous argon ne provoque pas seulement l'intensification des mécanismes de friction, il entraîne également l'inversion de la hiérarchie usure-frottement qui existait, sous air sec, entre les différents C/C. Sous argon, plus les matériaux sont durs, plus leurs coefficients de frottement et leurs usures sont élevés. Le fait que le taux de recouvrement des surfaces des C/C P-CVI par des débris soit plus important, explique cette nouvelle hiérarchie. Les premiers corps ne sont plus en contact, mais séparés par un lit de particules dont l'étendue contrôle le nombre de sites d'adhésion et de création de nouvelles particules.

Le problème reste de savoir pourquoi les matériaux P-CVI sont les plus recouverts et pourquoi ce phénomène semble lié à la macrodureté.

La première explication possible tiendrait dans la plus grande aptitude des matériaux P-CVI à produire des débris. Sous air sec, ils conservent cette propriété, mais comme les débris ne restent pas dans le contact, et du fait de leur surface de contact réduite par rapport à celle des composites I-CVI, le nombre de sites de production de débris est inférieur, et donc l'usure et le frottement le sont également. Sous argon, la diminution du phénomène de désactivation accélère la production des débris. La présence de ces derniers dans le contact augmente le nombre des zones d'adhérence. Plus la rapidité à laquelle ils sont formés est grande, plus leur nombre augmente. Cette hypothèse est toutefois en désaccord avec celle postulant une plus grande solidité de ces matériaux pour expliquer la difficulté d'obtention du frottement haut sous air humide.

Une autre explication pourrait provenir des débris eux-mêmes. Ces derniers, s'ils présentaient des tailles et des formes variables pourraient être à l'origine de l'inversion de tendance, dans la mesure où leur présence à la surface des pions après frottement sous argon constitue la principale différence constatée entre les deux atmosphères. Cependant, l'observation des débris directement sur la surface des pions n'a pas révélé d'écart important, sinon des tailles moyennes légèrement inférieures dans le cas des matériaux P-CVI. Il est possible que ces tailles aient un lien avec le problème qui nous occupe mais les différences mesurées sont vraiment trop faibles pour pouvoir l'affirmer.

En résumé, c'est toujours le détachement de débris qui contrôle la force de frottement, que l'atmosphère soit constituée d'air sec ou d'argon. Sous air sec, les C/C P-CVI s'usent moins que les C/C I-CVI car du fait de leur surface réelle de contact inférieure, le nombre de sites dans le contact où il peut y avoir détachement de débris est lui aussi inférieur à celui des C/C I-CVI. En diminuant le phénomène de désactivation, la surface des pions des composites se recouvre d'un film constitué de débris très fins qui agit comme un abrasif. Ce film augmente de façon importante le nombre de sites où des détachements de débris peuvent se produire. C'est le taux de recouvrement par le film qui est à l'origine des variations entre matériaux.

### **5.2.3. Usure des composites C/C ex-toluène traités à haute température**

Que ce soit sous air humide, air sec ou argon, l'usure des composites ex-toluène traités à haute température est extrêmement élevée. Sous air sec, après un traitement à 2200°C, le C/C s'use 130 fois plus qu'avant. Après 2600°C, l'usure est 300 fois plus forte. Parallèlement, l'usure du composite I-CVI augmente également après le traitement thermique à 2200°C mais dans une bien moindre mesure (x 1,6).

En outre, les composites traités à haute température ne s'inscrivent pas dans le schéma usure/frottement évoqué précédemment. Sous argon, l'usure du C/C ex-toluène est multipliée par quatre après traitement thermique mais son  $\mu$  diminue. Sous air sec, son  $\mu$  augmente d'abord à 2200°C pour ensuite diminuer à 2600°C.

Si l'augmentation du taux de débris ne s'accompagne pas d'un renforcement de  $\mu$ , c'est que leur action est différente avant et après traitement thermique. Pourtant, là non plus, l'observation de ces

débris après traitement thermique ne révèle pas d'écart important aussi bien en taille qu'en forme. Cette analogie est d'ailleurs franchement étonnante, vue les modifications importantes de structure qui s'opèrent dans les matrices au cours du traitement thermique.

L'épaisseur du lit de poudre au niveau du contact est une autre possibilité. Vue l'usure extrêmement importante des C/C ex-toluène traités à haute température, on peut penser que la couche de débris est plus épaisse. Il y aurait alors limitation du coefficient de frottement par cisaillement dans le lit de poudre.

L'usure extrêmement élevée des C/C ex-toluène après traitement thermique est due à la réaction particulière de la matrice toluène au processus de graphitisation (cf. chapitre III). Il semble que les dépôts de pyrocarbone ex-toluène subissent un délaminage plus important. Des grands feuillets seraient arrachés lors du frottement provoquant l'usure élevée. Le fait que les débris les plus fins soient semblables à ceux des C/C non traités tendrait à indiquer **qu'ils sont le résultat d'un broyage s'opérant lors du frottement.**

### 5.3. Frottement des C/C-SiC et comparaison avec le C/C à matrice ex-toluène

#### 5.3.1. Frottement sous air humide

Sous air humide, les C/C classiques I-CVI présentent trois régimes de frottement. En frottement bas, le coefficient de frottement est faible et stable, les variations de vitesse provoquent des pics transitoires mais  $\mu$  reprend la même valeur basse après stabilisation. En frottement haut,  $\mu$  est élevé et diminue légèrement quand la vitesse augmente. Le régime intermédiaire correspond à une succession de passages plus ou moins rapprochés entre les deux états de frottement décrits précédemment. Il n'y a que deux régimes de frottement, où  $\mu$  conserve une valeur stable :

- Frottement bas,  $\mu \approx 0,1$
- Frottement haut,  $0,3 < \mu < 0,4$

Pour un C/C classique, il n'existe pas de valeur intermédiaire de  $\mu$ .

En introduisant 3 couches de carbure de silicium, représentant environ 10% de la masse totale, dans un C/C P-CVI, cette description n'est plus valable. Le SiC permet l'obtention de coefficients de frottement intermédiaires et stables entre deux valeurs basse (0,1) et haute (0,5) constituant les limites. Les essais réalisés sur ce matériau ont montré que  $\mu$  varie de façon linéaire avec la vitesse avant d'atteindre son maximum.

Le frottement des C/C classiques est géré par une sorte de mécanisme tout ou rien. Ils réagissent ainsi parce que la formation des débris est un phénomène qui s'autoentretient. Les débris sont plus efficaces à en former d'autres s'ils ne sont pas ou faiblement désactivés. Lors d'un pic transitoire, tant que la vitesse de désactivation des sites actifs est supérieure à leur taux de formation, les débris deviennent de moins en moins actifs et donc moins aptes à en produire de nouveaux. Si l'atmosphère

ne parvient plus à pallier la création des sites actifs, les débris faiblement désactivés en créent d'autres qui permettent le maintien du frottement haut, c'est une sorte d'effet d'avalanche.

Les particules de SiC sont beaucoup moins sensibles aux mécanismes de désactivation. Très dures elles abrasent les surfaces en créant en permanence des débris. Plus la vitesse augmente, plus le taux de création de sites actifs est important, d'où la hausse linéaire de  $\mu$  avec la vitesse. Il n'y a pas de retour en frottement bas parce que le SiC entretient constamment la formation des débris de carbone.

En dispersant ces 3 couches de SiC (CCS15), le composite conserve globalement le même comportement, mais la force de frottement maximale obtenue est nettement inférieure. Ceci amène à considérer le mode d'action des couches de SiC dans le mécanisme d'abrasion.

La plupart des observations microscopiques révèle la présence de bourrelets sur les surfaces de certains pions (fig. IV.62). Ces bourrelets ne sont présents qu'au niveau des couches de SiC se trouvant à proximité des fibres. Ils sont constitués de débris qui recouvrent une partie de ces couches, et sont orientés perpendiculairement au déplacement. On ne connaît pas la topographie de la surface pendant le frottement mais la géométrie particulière des bourrelets semble indiquer qu'ils ne sont pas apparus au refroidissement du fait de dilatations différentielles des constituants des composites. L'accumulation de débris à proximité de ces bourrelets dans le creux formé par les fibres suggère que ces dernières sont en retrait pendant le frottement. Par ailleurs, les bourrelets sont bien provoqués par les dépôts de SiC car ils n'apparaissent pas dans les C/C. Il est possible que les couches de SiC résistent mieux à l'usure que le carbone plus tendre qui les entoure. C'est le relief résultant qui créerait cette accumulation de débris. Comparé au cas de particules de SiC roulant dans le contact, le pouvoir abrasif de ces couches serait nettement accru.

Le composite référencé CCS15 contient 15 couches discontinues de SiC. En dépit d'un taux de SiC quasiment équivalent à celui de CCS3 (8 % au lieu de 10%), son coefficient de frottement reste nettement inférieur (au maximum, 0,28 au lieu de 0,5 dans les mêmes conditions). Dispersé aussi finement, le SiC n'agirait pas de la même manière que dans le matériau CCS3. On peut supposer, étant donnée la finesse des cristaux de SiC dispersés dans la matrice de CCS15, que ceux-ci sont arrachés au fur et à mesure que la surface s'érode, générant ainsi des particules qui, avant d'être éjectées du contact, agissent comme une poudre abrasive, conférant au matériau le même comportement que CCS3 mais avec un frottement moins élevé.

Les essais réalisés sur les composites ne contenant qu'une couche révèlent que la quantité de SiC est à peine suffisante pour induire de réels changements de comportement du C/C ex-toluène, sous air humide. Le frottement haut reste difficile à atteindre et celui-ci n'est guère stable. Le taux de débris généré par ces uniques couches est encore trop faible pour empêcher le retour en frottement bas, tant que la transition n'est pas atteinte.

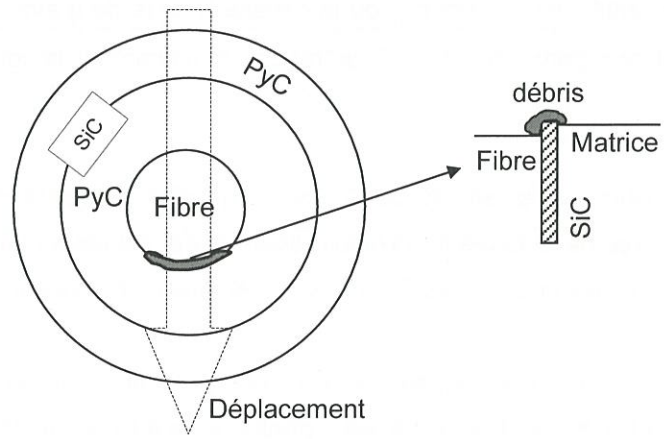


Fig. V.62: schéma représentant l'accumulation de débris au niveau des couches de SiC

### 5.3.2. Frottement sous air sec et sous argon

Les composites C/C-SiC, sans doute parce qu'ils contiennent peu de SiC, respectent le schéma usure/frottement décrit pour les C/C non traités, sous air sec et sous argon : l'usure augmente avec la force de frottement.

C'est en utilisant de l'air sec que l'influence du taux de SiC est la plus visible. Comme la force de frottement est le résultat d'un équilibre entre production de débris et désactivation des sites actifs, l'introduction de quantités croissantes de SiC qui génère de plus en plus de débris, entraîne une usure et un frottement également plus élevés. Si l'on se réfère à l'évolution de l'usure en fonction du taux de SiC, il y aurait un minimum à partir duquel l'effet du SiC commencerait à devenir effectif. Il faut toutefois prendre ce résultat avec prudence, car il n'y a pas que le taux de SiC qui varie entre les différents matériaux. La position et surtout l'épaisseur des couches peuvent également avoir une influence.

En passant sous argon, tous les composites, à l'exception du matériau CCS1M, se regroupent dans un petit domaine usure-frottement plus élevé que celui occupé par le C/C LRTo. Encore une fois, ces mesures soulignent le caractère abrasif du SiC. Sous argon, l'usure du C/C est déjà très élevée, environ 5 fois supérieure à celle qu'il avait sous air sec, et les surfaces de frottement sont en grande partie recouvertes de débris. Mais l'introduction d'une seule couche de SiC permet encore d'augmenter l'usure. En revanche, le composite CCS1M présente une usure et un frottement proches de ceux de LRTo, suggérant ainsi que la charge abrasive a un effet négligeable en raison de son taux trop faible.

Le regroupement des autres C/C-SiC sous argon semble indiquer que ces matériaux atteignent une limite d'usure et de frottement, limite qu'avait déjà atteint le composite CCS3 sous air sec. La production de débris devient tellement importante qu'il ne peut s'en former plus dans ces conditions. Le mécanisme d'abrasion est jugulé par l'abondance des débris qui se trouvent dans le contact avant d'être expulsés. Le fait que le composite CCS3 atteigne déjà cette limite sous air sec révèle que l'action de l'atmosphère est négligeable tant la production de débris est importante.

## 6. Conclusion

Le comportement tribologique d'un C/C est intimement lié à la nature de ses constituants. On peut intervenir sur un grand nombre de paramètres, comme le taux, l'orientation et la nature des fibres, la nature de la zone interfaciale fibre/matrice, la porosité ou le traitement thermique final du composite. Dans cette étude, nous avons essentiellement modifié les textures et structures des pyrocarbones en jouant sur la nature du précurseur et sur la méthode d'élaboration (hors C/C-SiC). Cette opération a entraîné d'importants changements des propriétés des matériaux.

La difficulté à maintenir le frottement haut, sous air humide, des deux C/C élaborés par P-CVI à partir de toluène et de propane est un des résultats les plus marquants de ce travail. En effet, les études

antérieures [Gilmore 1994] ne permettaient pas de prévoir un tel comportement. Jamais, l'absence de frottement haut n'avait été mentionnée, à partir des composites habituels élaborés par I-CVI et dans les conditions employées dans le cadre de cette étude. Ce phénomène est directement relié à la nature des matrices de pyrocarbone. Le fait que la matrice ex-toluène du composite LRTo ait une anisotropie semblable à celle des matrices des composites I-CVI de cette étude, mais un comportement similaire à celui de son homologue réalisé par P-CVI (LLPro), d'anisotropie nettement inférieure, montre que ce caractère (l'anisotropie) souvent employé pour différencier les pyrocarbones est tout à fait secondaire dans le cas présent. Les deux composites élaborés par P-CVI ont une particularité structurale/texturale en commun qui leur confère des propriétés tribologiques voisines. C'est l'aptitude des composites C/C à produire des sites actifs, et donc des débris, qui conditionne l'obtention du frottement haut. Les examens réalisés sur les différentes matrices ont montré que les traits communs aux deux pyrocarbones P-CVI sont, la longueur des plans de graphène, et la présence de nombreux petits cônes constamment régénérés. Il est possible que ces paramètres interviennent lors du frottement en augmentant la « résistance » des matrices P-CVI et donc en limitant la formation de débris.

Le carbure de silicium introduit dans la matrice de pyrocarbone ex-toluène agit comme un abrasif. Etant plus dur que le carbone, il provoque en permanence la formation de débris. L'effet est immédiat (CCS3), le frottement est élevé dès les basses vitesses, et  $\mu$  atteint un maximum 2 fois supérieur à celui du C/C de référence. Suivant la quantité de SiC et la manière dont il est dispersé dans le pyrocarbone, l'effet de cette deuxième phase est plus ou moins perceptible. Mais il n'est pas nécessaire d'en employer beaucoup pour modifier de façon significative le comportement des matériaux, moins de 10% en masse a déjà un effet spectaculaire. A priori, plus le SiC est dispersé finement, plus son action est modérée. Le fait de l'introduire sous forme de couches semble lui conférer une efficacité qu'il n'a pas à l'état de grains disséminés dans la matrice.

Malheureusement le SiC provoque également une hausse de l'usure. Quels que soient les échantillons, C/C ou C/C-SiC, l'augmentation du coefficient de frottement s'accompagne toujours d'une hausse de l'usure, dans le cadre des conditions spécifiques de l'étude, à l'exception des C/C traités à haute température qui dérogent à cette « règle ». Cela tient au mécanisme de frottement des C/C dont le frottement haut est intimement lié à la production de débris. Les composites C/C-SiC, parce qu'ils ne contiennent que très peu de SiC, conservent des mécanismes de frottement similaires à ceux des C/C.

## **Conclusion générale**





La première partie de cette étude a consisté à mettre au point un appareil et des conditions de dépôts permettant de densifier rapidement des composites C/C et C/C-SiC en maîtrisant la nature du pyrocarbone et du carbure de silicium, et, pour les C/C-SiC, en contrôlant la quantité de SiC, l'épaisseur des couches et leur position.

Le réacteur de CVI pulsée en pression (P-CVI) conçu au Laboratoire et l'emploi de conditions adaptées à la densification de préformes de fibres de carbone 2,5 D ont permis d'abaisser à une centaine d'heures le temps nécessaire à la réalisation des composites C/C et C/C-SiC.

Trois types de composites C/C ont été élaborés dans le cadre de cette étude. Deux ont été densifiés par P-CVI à partir de propane pur et de toluène pur. Le premier (propane) dispose d'une matrice de pyrocarbone de type laminaire lisse ( $A_e = 12^\circ$ ). Le deuxième (toluène) dont la matrice a été qualifiée de laminaire « rugueux », a une forte anisotropie ( $A_e = 22^\circ$ ). Un troisième composite C/C élaboré par CVI isotherme-isobare (I-CVI) à partir de gaz naturel est pourvu d'une matrice de type laminaire rugueux ( $A_e = 22^\circ$ ), au sens habituel du terme.

Les cinq composites C/C-SiC réalisés par P-CVI, contiennent de 0,7 à 10 % massique de SiC, lequel est inséré dans la matrice de PyC ex-toluène sous la forme de couches, en nombre et épaisseur variables. Le carbure de silicium est cristallisé sous forme majoritairement cubique (polytype 3C).

Les écarts importants de structure et texture, révélés par différentes méthodes d'analyses, entre les trois pyrocarbones mentionnés ci-dessus, nécessitent de revoir la classification des pyrocarbones par anisotropie. En effet, le pyrocarbone élaboré par P-CVI à partir de toluène n'est pas un PyC LR au sens habituel du terme, malgré des densité et anisotropie qui le placent, a priori, dans ce groupe. Ce PyC, qualifié malgré tout de laminaire « rugueux » dans tout le mémoire, a un aspect de laminaire lisse, du fait de la présence d'une multitude de cônes de faible ouverture ( $15$  à  $18^\circ$ ) constamment régénérés dans toutes l'épaisseur du dépôt. C'est cette faible ouverture des cônes qui permet aux plans de graphène de conserver une anisotropie globale importante. Ce pyrocarbone d'aspect LL est pourtant parfaitement graphitisable bien que caractérisé par un comportement aux traitements thermiques atypique.

En plus des écarts texturaux, les trois pyrocarbones se distinguent par leurs plans de graphène. Ceux du pyrocarbone LL ont des longueurs très variables et sont souvent fortement courbés, donnant à l'ensemble un aspect mal organisé. Par opposition, les plans de graphène des deux pyrocarbones laminaires « rugueux » sont très bien alignés ce qui leur confère des densité élevées et une forte activité optique. Mais l'observation des images en franges de réseau réalisées par microscopie électronique en transmission (MET) révèle que cette forte anisotropie des deux pyrocarbones LR est leur seule caractéristique commune du point de vue de l'organisation des plans de graphène. En effet, sans doute en raison de processus de dépôt différents, les deux réseaux carbonés ne sont pas construits de la même manière. Le pyrocarbone élaboré par I-CVI semble constitué de piles de plans

de graphène dont la distribution en longueurs est étroite (croissance colonnaire). Le pyrocarbone déposé par P-CVI à partir de toluène se compose, quant à lui, de plans de graphène de longueurs très variables et sans relation particulière entre les couches successives hormis leur parallélisme (croissance latérale). Cette différence, à première vue anodine, est pourtant à l'origine d'importantes variations des propriétés macroscopiques, tant mécaniques que thermiques, entre les deux C/C à matrices de type LR.

La caractérisation des propriétés tribologiques des différents C/C de cette étude a permis de mettre en évidence d'importantes différences de comportement des matériaux. Sous air humide, cela se traduit pour les deux composites élaborés par P-CVI par des difficultés (voire l'impossibilité) à maintenir leur frottement haut dans des conditions pour lesquelles il est obtenu de façon stable et reproductible pour le C/C élaboré par I-CVI. Les hypothèses formulées attribuent ce phénomène aux créations de sites actifs, responsables du frottement haut des C/C. **Le détachement de débris serait plus difficile dans le cas des deux pyrocarbones P-CVI.** Cette hypothèse est appuyée par les tests de compression effectués sur les C/C : les C/C P-CVI peuvent supporter des déformations avant endommagement supérieures à celles acceptées par le C/C LR I-CVI. Le traitement à haute température du composite C/C P-CVI ex-toluène permet à ce dernier de recouvrer un frottement haut sous air humide. Toutefois, ce matériau est alors caractérisé par une forte usure conséquence vraisemblable de la présence d'importantes contraintes internes de la matrice P-CVI générées par le traitement à haute température. Ces contraintes provoquent, lors du frottement, le détachement de feuillets de pyrocarbone de plusieurs micromètres jamais observés par ailleurs.

Les tests de friction conduits sous argon permettent d'expliquer l'origine de certains des débris présents dans le contact. En effet, l'observation des débris les plus fins montre que quel que soit le matériau, ces particules ont toujours des tailles (quelques dizaines de nanomètres) et des formes voisines, y compris pour les composites C/C P-CVI traités à haute température, dont les débris arrachés au départ ont des tailles beaucoup plus importantes que celles de tous les autres composites. Cette constatation permet de penser que les débris subissent un broyage pendant le frottement sous argon, ce qui suppose qu'ils sont piégés un certain temps dans le contact alors même qu'il s'agit d'un contact pion/disque qui favorise peu ce piégeage.

L'ajout de carbure de silicium dans la matrice des C/C LR P-CVI favorise la formation de débris. Contrairement aux C/C dans lesquels cette formation s'autoentretient donnant lieu à une sorte de mécanisme tout ou rien (frottement bas ou frottement haut), le carbure de silicium en génère constamment amenant à une progressivité du coefficient de frottement dès les plus faibles vitesses. En outre, le carbure de silicium introduit seulement à hauteur de 10% en masse permet d'accroître fortement la valeur maximale du coefficient de frottement du composite. La manière dont est réparti le carbure de silicium dans la matrice semble également d'importance sur la valeur des coefficients de frottement, puisque le composite dont le carbure de silicium est beaucoup plus finement dispersé (15 couches au lieu de trois) n'engendre pas, sous air humide, une telle augmentation du coefficient de

frottement. L'observation des surfaces des C/C-SiC après frottement a montré l'accumulation de débris en certains endroits des couches de SiC de 150 à 200 nm, alors que ce phénomène ne se produit pas pour le composite dont le SiC est très finement dispersé.

Tous les tests d'usure réalisés sur les C/C non traités et les C/C-SiC ont montré une relation usure/coefficient de frottement : toute augmentation du coefficient de frottement s'effectue au détriment d'une hausse de l'usure. Ce résultat montre que les mécanismes de frottement de composites majoritairement constitués de carbone sont intimement liés à la formation des débris, dans les conditions particulières des essais.

### Perspectives

Ce travail contribue modestement à la compréhension des phénomènes tribologiques mis en jeu lors du frottement des C/C. Afin de confirmer les hypothèses formulées, il est nécessaire d'affermir les résultats obtenus et d'élargir la plage des conditions déjà explorées. Il faudrait rechercher de façon plus approfondie la relation entre structures/textures des matrices de carbone et les propriétés tribologiques des composites. Notamment, il reste à comprendre en quoi la modification de la matrice génère-t-elle une altération des mécanismes de détachement de débris, qui semblent contrôler le frottement. Pour cela une étude des débris détachés est nécessaire.

Les résultats obtenus à partir des C/C-SiC ont montré qu'une petite quantité de carbure de silicium introduite dans la matrice de composites C/C suffisait à provoquer des changements conséquents de comportement, ne serait-ce qu'au niveau du coefficient de frottement. En conservant cette ligne directrice d'un composite majoritairement constitué de carbone, dopé au carbure de silicium, il serait intéressant d'approfondir les mécanismes d'action des couches de carbure de silicium, en jouant notamment sur leur épaisseur plutôt que sur leur nombre. Cette épaisseur pourrait avoir une influence sur la résistance des couches au frottement. En outre l'influence de l'humidité sur le frottement des C/C-SiC n'a pratiquement pas été abordée. Cette analyse permettrait d'établir si ces composites sont beaucoup moins sensibles à ce paramètre que ne le sont les C/C.

Enfin, si l'emploi d'un tribomètre de laboratoire comme celui qui a servi à réaliser cette étude, est riche d'enseignements pour décrire des phénomènes discrets, il permet difficilement de déterminer l'aptitude des matériaux à remplir une fonction de frein. En particulier, il serait intéressant de préciser si les composites C/C P-CVI présentent encore des difficultés à être maintenus en frottement haut dans une situation plus proche de celle d'un freinage. L'oxydation n'a par ailleurs pas été abordée, c'est pourtant un paramètre important dès 500°C pour les freins ouverts. L'oxydation du carbure de silicium peut également avoir des conséquences sur le frottement, puisqu'il se transforme en silice, à la différence du carbone qui est gazéifié.



## Références bibliographiques



**Ahmed S. and Back M.H. , 1987**

The effect of water vapour and inert gases on the carbon-oxygen reaction  
Carbon, 25, pp. 783-789.

**Aliprandi G., 1979**

Matériaux réfractaires et céramiques techniques  
Ed. Septima, Paris.

**Andersson C.H. and Warren R., 1984**

Silicon carbide fibers and their potential for use in composites materials : Part 1  
Composites, 15, 1, p. 16

**Archard J.F., 1958**

The temperature of rubbing surfaces  
Wear, 2, pp. 438-455.

**ASTM**

Norme G 40-90 A, 1990.

**Awasthi S. and Wood J.L., 1988**

Carbon/carbon composite materials for aircraft brakes  
Ceram., Eng., Proc., 9, [7-8], pp. 553-560.

**Bacon G.E., 1950**

Acta. Cryst., 3, pp. 137-139.

**Baumberger T., 1996**

Dry friction dynamics at low velocities  
(Eds B.N.J.Persson and E.Tosatti), Kluwer Academic Publishers, Pays bas, Physics of Sliding Frictions, pp. 1-26.

**Bernier P. et Lefrant S. 1998**

Le carbone dans tous ses états  
(P. Bernier et S. Lefrant Eds) Gordon and Breach Science Publishers.

**Berthier Y., 1982**

Les mécanismes en tribologie  
Thèse d'état, INSA Lyon, n°1-8209.

**Bertrand S. 1998**

Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)<sub>n</sub> et (BN/SiC)<sub>n</sub>.  
Thèse de doctorat, n° 1927, Université Bordeaux I.

**Besmann T.M., Lowden R.A., Stinton D.P. and Starr T.L., 1989**

A method for rapid chemical vapor infiltration of ceramic composites  
Journal de Physique, C5, 5, 50, pp. C5.229-C5.239.

**Bidauld E., 1974**

Des réfractaires d'avenir : les matériaux composites carbone-carbone  
Ed. Min. Déf. Nale, pp. 11-35.

**Boehm H.P., 1984**

Some aspect of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons  
Carbon, 32, 5, pp. 759-769.

**Bokros J.C., 1969**

Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon  
Chemistry and Physics of Carbon, 5, pp. 1-118, P.L. Walker and J.M. Dekker (Eds.), New York.



**Bonnetain L. and Hoynant G., 1965**

Les Carbones Tome II  
GFEC, Ed. Masson, Paris.

**Bonke M., Fitzer E., 1966**

Pyrolytisches Siliziumkarbid  
Ber. dtsh. keram. Ges, 43, pp. 180-187.

**Bourrat X., Oberlin A. and Escalier J.C., 1986**

Fuel, 66, pp. 541-550.

**Bourrat X., Roche E.J. and Lavin J.G., 1990**

Structure of mesophase pitch fibers  
Carbon, 28, 2/3, pp. 435-446.

**Bourrat X., Oberlin A. and Bachelard R., 1993**

Carbon, 31, 2, pp. 287-302.

**Bourrat X., 1996**

Structure of mesophase pitch-based carbon fibres  
Proc. European Carbon Conference, Newcastle -upon-Tyne.

**Bowden F.P. and Tabor D., 1950**

Friction and lubrication of solids  
Clarendon Press, Oxford.

**Brendlé M., Fatkin J., Turgis P. and Gilmore R., 1990**

Mechanisms of graphite transfer on steel as studied by image analysis  
Tribology Transactions, 33, 4, pp. 471-480.

**Brendlé M. and Turgis P., 1992**

Friction-transfer relations in discontinuous transfer films  
Wear Particules, D.Dowson et al (Eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 313-321.

**Brendlé M., Turgis P. and Gilmore R., 1993**

Modelling of discontinuous transfer films - Rôle of local shear stress in the build up of load carrying capacity  
Thin Films in Tribology, D.Dowson et al (Eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 649-659.

**Brendlé M., Turgis P. and Lamouri S., 1996**

A general approach to discontinuous transfer films : the respective rôle of mechanical and physico-chemical interactions  
Tribology Transactions, 39, 1, pp. 157-165.

**Brendlé M., Diss P., and Spano F., 1998**

Kinetics of third body formation and mechanisms of adhesive wear  
Surface Modification Technologies, T.S.Sudarshan and al. Eds., Ohio.

**Brennan R.O., 1948**

J. Appl. Chem., 19, pp. 1-10.

**Burton R.A., 1980**

Thermal deformation in frictionally heated contact  
Wear, 59, pp. 1-20.

**Cartwright B.S. and Popper P., 1970**

The Deposition of Pyrolytic Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane  
The British Ceramic Research Association, pp. 473- 499.

**Chang H.W., 1982**

Correlation of wear with oxidation of carbon-carbon composites  
Wear, 80, pp. 7-14.

**Chen J.D. and Ju C.P., 1995**

Low energy tribological behavior of carbon-carbon composites  
Carbon, 33, 1, pp. 57-62.

**Chen J.D., Chern J.H. and Ju C.P., 1996**

Effect of load on tribological behaviour of carbon-carbon composites  
Journal of Materials Science, 31, pp. 1221-1229.

**Chiang S.S. and Evans A.G., 1983**

Influence of a tangential force on the fracture of two contacting elastic bodies  
J. Am. Ceram. Soc., 66, 1, p. 4.

**Cho S.J. and Um C.D., 1996**

Wear and wear transition in silicon carbide ceramics during sliding  
J. Am. Ceram. Soc., 79, 5, pp. 1247-1251.

**Christin F., 1979**

Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : Une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température  
Thèse, Université de Bordeaux I, n° 641.

**Coffin JR., 1964**

Structure-property relations for pyrolytic graphite  
J. of the Am. Ceram. Soc., 47, 10, pp. 473-478.

**Cooke T.F., 1991**

Inorganic fibers - A literature review  
J. Am. Ceram. Soc., 74, 12, pp. 2959-2978.

**Cuesta A., Dhamelincourt P. and Laureyns J., 1994**

RAMAN microprobe studies on carbon materials  
Carbon, 32, 8, pp. 1523-1532.

**Deng J., Wei Y. and Liu W., 1999**

Carbon fiber reinforced composites with graded carbon silicon carbide matrix composition  
J. of Am. Ceram. Soc., 82, 6, pp. 1629-1632.

**Diss P. and Brendlé M., 1997**

A general approach to discontinuous transfer films : influence of sliding speed and stick-slip phenomena  
11th International Conf. On Wear Materials, San Diego.

**Donnet J.B. and Bansal R.C., 1990**

Carbon fibers  
Second Edition, Ed. Marcel Dekker, New York.

**Doux F., 1989**

Les carbones éclairés en lumière polarisée  
Communication interne.

**Dupel P., Pailler R. and Langlais F., 1994 a**

Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-sections : part I - Study of the pulsed process of deposition  
Journal of Materials Science, 29, pp. 1341-1347.

**Dupel P., Pailier R., Bourrat X. and Naslain R., 1994 b**

Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-sections : part II - Study of the infiltration  
Journal of Materials Science, 29, pp. 1056-1066.

**Dupel P., Bourrat X. and Pailier R., 1995**

Structure of pyrocarbons infiltrated by pulse-CVI  
Carbon, 33, 9, pp. 1193-1204.

**Ehrburger P., Lahaye J., 1986**

Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composites I and II  
Carbon, 19, pp. 1-10.

**Enamoto R.,**

Beta-silicon carbide powder 'Betarundum'  
Industrial Rare Metals, 73, 178

**Federer J.I., 1977**

Parametric Study of Silicon Carbide Coatings Deposited in a Fluidized Bed  
Thin Solid Films, 40, pp. 89-96.

**Féron O., 1998**

CVD/CVI du pyrocarbone. Analyse in-situ de la phase gazeuse. Etudes cinétique et structurale  
Thèse de doctorat, n° 1867, Université Bordeaux I.

**Fischback D.B., 1971**

Chemistry and Physics of Carbons  
7, P.L.Walker, Jr Ed., Marcel Dekker, New York, pp. 1-97, 1971.  
Fischer T.E. and Tomisawa H., Wear Mater., 22.

**Fitzer E., 1978**

From Silicon to Carbon  
Carbon, 16, pp. 3-16.

**Franklin R.E., 1951**

Croissance des cristallites dans les carbones graphitables et non graphitables  
Mémorial des Services Chimiques de l'état, 37, 2<sup>ème</sup> Fascicule, pp. 173-199.

**Gao C., 1995**

Stick-slip motion in boundary lubrication  
Tribology Transactions, 38, 2, pp. 473-477.

**Gilmore R., 1994**

La friction des composites carbone-carbone et le rôle de la chimie superficielle  
Thèse, Univ. de Haute Alsace, n° 94 - MULH - 0330.

**Godet M., 1984**

The third-body approach : a mechanical view of wear  
Wear, 100, pp. 437-452

**Golecki I., Morris R.C., Narasimhan D. and Clements N., 1995**

Rapid densification of carbon-carbon composites by thermal gradient chemical vapor infiltration  
High Temperature Ceramic Matrix Composite II (A.G. Evans and R. Naslain, eds.) Ceram. Trans., 58, pp. 231-236, The Amer. Ceram. Soc., Westerville.

**Guigon M., Oberlin A. and Desarmot G., 1984**

Microtexture and structure of some high tensile strength PAN-base carbon fibers  
Fib. Sci. Techn., 20, pp. 55-60.

**Heshmat H. and Godet M., 1989**

On a common tribological mechanism between interacting surfaces  
Tribology Transactions, 32, 1, pp. 32-41.

**Heshmat H., 1991**

The quasi-hydrodynamic mechanism of powder lubrication - part I : lubricant flow visualisation  
Tribology Transactions, 48, 2, pp. 96-104.

**Heshmat H., 1994**

On the theory of quasi-hydrodynamic lubrication with dry powder: application to development to high-speed journal bearings for hostile environments  
Dissipative Processes in Tribology (Eds D.Dowson et al. Eds), Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

**Heshmat H., 1995**

The quasi-hydrodynamic mechanism of powder lubrication - part III : on theory and rheology of triboparticulates  
Tribology Transactions, 38, 2, pp. 269-276.

**Heurtevent F. 1996**

Matériaux multicouches nanoséquencés (PyC/SiC)<sub>n</sub>. Application en tant qu'interphase dans des composites thermostructuraux.  
Thèse de doctorat, n° 1476, Université Bordeaux I.

**Hillig W.B., Mehan R.L., Morelock C.R., DeCarlo V.J. and Laskow W., 1975**

Silicon/silicon carbide composites  
Am. Ceram. Soc. Bull., 54, pp. 1054-1056.

**Hirai T., 1986**

Functionally Gradient Materials and Nano-composites  
Ceramic Transactions, 34, pp. 11-20, 1993.

**Hirai T. and Sasaki M., 1991 a**

SiC prepared by chemical vapor deposition  
Silicon Carbide Ceramics-1 (Eds. S.Somiya and Y.Inomata) Elsevier Applied Science, London, pp. 77-98.

**Hirai T. and Sasaki M., 1991 b**

In Situ Processing of Inorganic Composites by CVD  
Ceramics International, 17, pp. 275-281.

**Hughes J.D.H. 1986**

Strength and modulus of current carbone fibres  
Carbon, 24, pp. 551-555.

**Inomata Y., 1991**

Crystal chemistry of silicon carbide  
Silicon Carbide Ceramics-1 (Eds. S.Somiya and Y.Inomata) Elsevier Applied Science, London, pp. 1-11.

**Karlin S. 1996**

Analyse chimique et mécanique, ex-situ & in-situ, de fibres et composites céramiques (CMC). Apport de la microscopie RAMAN.  
Thèse de l'Université Montpellier II, n° 96MON2211.

**Katagiri G., Ishida H. and Ishitani A., 1988**

RAMAN spectra of graphite edge planes  
Carbon, 26, 4, pp. 565-571.

**Kitaoka S., Tsuji T., Yamaguchi Y. and Kashiwagi K., 1997**

Tribochemical wear theory of non-oxide ceramics in high-temperature and high-pressure water  
Wear, 205, pp. 40-46.

**Ko F.K., 1989**

Preform fiber architecture for ceramic-matrix composites  
Am. Ceram. Soc. Bull., 68, 2, pp. 401-414.

**Krenkel W. 1993**

Introduction of ceramics into aerospace structural composites CMC Design Consequences  
AGARD report n° 795, pp. 13-1 33-12.

**Labrucquère S. 1998**

Protection interne contre l'oxydation des composites C/C  
Thèse de doctorat, n° 1959, Université Bordeaux I.

**Lackey W.J., 1989**

Review, status and future of the chemical vapor infiltration process for fabrication of fibre-reinforced ceramic composites  
Ceram. Eng. Sci. Proc., 10, 7-8, pp. 577-584

**Lackey W.J., Vaidyaraman S. and More K.L., 1997**

Laminated C-SiC composites produced by CVI  
J. Am. Ceram. Soc., 80, 1, pp. 113-116.

**Lancaster J.K., 1962**

The influence of the conditions of sliding on the wear of electrographitic brushes  
Brit. J. Appl. Phys., 13, pp. 468-477.

**Lancaster J.K., 1974**

Carbons and graphite in tribology  
Proceedings 4th International carbon and graphites conf., London.

**Lancaster J.K., 1975**

Transitions in the friction and wear of carbons and graphites sliding against themselves  
ASLE transaction, 18, 3, pp. 187-201.

**Lancaster J.K., 1978**

Stabilisation of the friction and wear of non-graphitic carbons by additives  
ASLE tribology conf., Denver.

**Lancaster J.K. and Pritchard J.R. 1980**

On the dusting wear regime of graphite sliding against carbon  
J. D. Appl. Phys., 13, pp. 1551-1564.

**Lancaster J.K. and Pritchard J.R. 1981**

Influence of environment and pressure on the transition to dusting wear of graphite  
J. of Phys. D., 14, 4, pp. 747-762.

**Lancaster J.K., 1990**

A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear  
Trib. Int., 23, p. 371-388.

**Langlais F. and Naslain R., 1986**

Tailoring multiphase and composite ceramics  
Materials Science Research, Plenum Press, New York., 20, pp. 145-164.

**Lepage J., Mezin A. and Ramboarina R., 1990**

On a mechanism of lubrication by adsorbed gases  
Wear, 140, pp. 149-163.

**Lepage J. and Brion J.M., 1991**

Rôle of wear debris in the environmental effect in tribology  
Leeds-Lyons Symposium on Tribology, 1991.

**Lespiaux D., 1992**

Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl  
Thèse de doctorat, n° 766, Université Bordeaux I.

**Liu W., Sun S., Li M. and Wei Y., 1993**

The preparation of C/C-SiC nanomatrix composites by chemical vapour infiltration  
J. of Mat. Science Letters, 12, pp. 886-888.

**Liu W., Wei Y. and Deng J., 1995**

Carbon-fiber-reinforced C-SiC binary matrix composites  
Carbon, 33, 4, pp. 441-447.

**Loumagne F., 1993**

CVD du carbure de silicium à partir de  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$  : processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale  
Thèse de doctorat, n° 1044, Université Bordeaux I.

**Mallet C., 1982**

Sur l'obtention de codépôts pyrocarbone-carbure de silicium par CVD - Application à la céramisation de composites carbone-carbone pour prothèses osseuses  
Thèse de doctorat, n° 1811, Université Bordeaux I.

**Matsui A. and Yasutake A., 1998**

Improvement of tribological properties of C/C composites at high temperatures  
Tribology Transactions, 41, 1, pp. 124-128.

**McKee D.W. and Catterji D., 1975**

The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions  
Carbon, 13, pp. 381-390.

**McKee D.W., 1988**

Oxidation behavior of matrix inhibited carbon-carbon composites  
Carbon, 26, pp. 659-665.

**Mischler S., Rosset E.A., Stachowiak GW. and Landolt D., 1993**

Effect of sulphuric acid concentration on the rate of tribocorrosion of iron  
Wear, 167, pp. 1101-108.

**Murdie N. and Ju C.P., 1991**

Microstructure of worn pitch/resin/CVI C-C composites  
Carbon, 29, 3, pp. 335-342.

**Murdie N. and Wood M., 1998 a**

Characterization of C-C composites friction films  
Proc. of the European Carbon Conference, Newcastle.

**Murdie N., Lui S.C., Reidinger F., Bray R. and Iqbal Z., 1998 b**

Characteristics of worn carbon-carbon composites used in aircraft brake applications  
Proc. of the European Carbon Conference, Strasbourg.

**Nakajima Y., 1991**

Epitaxial growth of SiC single crystal films  
Silicon Carbide Ceramics-1 (Eds. S.Somiya and Y.Inomata) Elsevier Applied Science, London, pp. 45-75.

**Narcie B., Guillet F., Ravel F., and David P., 1995**

Characterization of carbon-carbon composites elaborated by a rapid densification process  
High Temperature Ceramic Matrix Composite II (A.G. Evans and R. Naslain, eds.) Ceram. Trans., 58,  
pp. 237-242, The Amer. Ceram. Soc., Westerville.

**Naslain R., 1979**

Introduction aux matériaux composites. 2- matrices métalliques et céramiques  
Ecoles d'été du CNRS, Ed. CNRS/IMC.

**Naslain R., Hagenmuller P., Christin F., Heraud L. and Choury J.J., 1980**

The carbon fiber-carbon and silicon carbide binary matrix composites a new class of materials for high  
temperature applications  
Advances in Composite Materials, 2, pp. 1084-1096.

**Naslain R. and Langlais F., 1986**

Fundamental and practical aspects of the chemical vapor infiltration of porous substrates  
High Temperature Science, Ed. J.W.Hastie, Humana Press, 27, pp. 221-235.

**Oberlin A., 1984**

Carbonization and graphitization  
Carbon, 22, pp. 521.

**Oberlin A., Goma J. et Rouzaud J.N., 1984**

Techniques d'étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbonés  
J. Chimie Physique, 81, 11/12, pp. 701-710.

**OECD, 1969**

Glossary of terms and definitions in the field of friction  
Organisation for Economic Cooperation and Development.

**O'Neil D.J., 1979**

Precursors for carbon and graphite fibers  
Inter. Polymer. Mater., 7, 203.

**Papasouliotis G.D., and Sotirchos S. V., 1996**

Multiple Rates in the Deposition of SiC from  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$   
Proceeding of the 13th International Conference on Chemical Vapor Deposition (T.M. Besmann et al  
Eds), The Electrochem. Soc., Pennington, pp. 645-650.

**Popper P., Riley F.L., 1967**

The Texture of Pyrolytic Silicon Carbide  
Proceedings of the British Ceramic Society, 7.

**Rabinowicz E., 1965**

Friction and wear of materials  
John Wiley and Sons, New York.

**Rérat P., 1996**

Freinage assuré grâce au carbone  
Composites Sélection Internationales, n°32, pp. 11-13.

**Rigney D.A., Chen L.H, Naylor M.G.S. and Rosenfield A.R., 1984**

Wear processes in sliding system  
Wear 100, pp. 195-219.

**Roman Y.G. and Terpstra R.A., 1996**

Chemical vapour infiltration  
Ceramic Process Technology International, pp. 113-116.

**Roselman I.C. and Tabor D., 1976**

The friction of carbon fibres  
J. Phys. D. Appl. Phys., 9, pp. 2517-2532.

**Sasaki M., Wang Y., Hirano T. and Hirai T., 1989**

"Design of SiC/C Functionally Gradient Material and its Preparation by CVD,  
Journal Ceramic Society Japan International, 97, pp. 530-534.

**Sakaida T. and Yamamoto M., 1991**

Showa Denko Silicon Carbide  
Silicon Carbide Ceramics-2 (Eds. S.Somiya and Y.Inomata) Elsevier Applied Science, London, pp. 77-98.

**Savage R.H., 1945**

Carbon-brush contact films  
General Electric Review, 48, pp. 13-20.

**Savage R.H., 1951**

Ann. N.Y. Acad. Sci., 53, p. 862.

**Savage G., 1993**

Carbon-Carbon Composites  
Ed. Chapman & Hall London.

**Scheinder B., 1995**

Sur l'oxydation active des céramiques à base de carbure de silicium  
Thèse de doctorat, n° 1208, Université Bordeaux I.

**Sikorski M.E., 1963**

Correlation of the coefficient of adhesion with various physical and mechanical properties of metals  
Trans. ASME, D, 85, pp. 279-285.

**Skinner J., Gane N. and Tabor D., 1971**

Nature Phys. Sci., 232, pp. 195-196.

**Sotirchos S.V., Kostjuhin I. M., 1996 a**

Functionally Graded C/SiC Films from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Mixture  
Proceedings of the 1996 Ceramic Composites Cocoa Beach Conference, pp. 1-8.

**Sotirchos S.V., Kostjuhin I. M., 1996 b**

SiC and C codeposition from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Mixture  
Proceeding of the 13th International Conference on Chemical Vapor Deposition (T.M. Besmann et al Eds), The Electrochem. Soc., Pennington, pp. 733-738.

**Takadoun J., Zsiga Z., Ben Rhouma M. and Roques-Carmes C., 1994**

Correlation between friction coefficient and wear mechanism of SiC/SiC system  
J. of Mat. Science Letters, 13, pp. 474-476.

**Tanaka H., 1991**

Sintering of silicon carbide  
Silicon Carbide Ceramics-1 (Eds. Somiya S. and Inomata Y.), Elsevier Applied Science, London, pp. 213-238.

**Trouvat B., 1996**

Analyse et optimisation des interfaces dans les composites C/C à renfort fibreux  
Thèse de doctorat, n° 1635, Université Bordeaux I.

**Verma A.R. and Krishna P., 1966**

Polymorphism and polytypism in crystals  
J.Wiley, New York.



**Vidano R. and Fischbach D.B., 1977**

New lines in the RAMAN spectra of carbons and graphite  
J. of the Am. Ceram. Soc., 61, 1-2.

**Wang Y., Sasaki M., Goto T. and Hirai T., 1990**

Thermodynamics for the Preparation of SiC-C Nanocomposites by CVD,  
Journal of Materials Science, 25, pp. 4607-4613.

**Warren B.E., 1941**

X-ray diffraction in random layer Lattices  
The Physical Review, 59, 9, pp. 693-698.

**Warren R. and Andersson C.H., 1984**

Silicon carbide fibers and their potential for use in composites materials : Part 2  
Composites, 15, 2, p. 101.

**Yamada K. and Mohri M., 1991**

Properties and applications of silicon carbide ceramics  
Silicon Carbide Ceramics-1 (Eds. S.Somiya and Y.Inomata) Elsevier Applied Science, London, pp. 13-44.

**Yarg R.T. and Wong C., 1981**

Mechanism of single layer graphite oxidation - evaluation by electron microscopy  
Science, 214, pp. 437-438.

**Yen B.K. and Ishihara T., 1996 a**

An investigation of friction and wear mechanisms of carbon-carbon composites in nitrogen and air at elevated temperatures  
Carbon, 34, 4, pp. 489-498.

**Yen B.K. and Ishihara T., 1996 b**

On temperature-dependant tribological regimes and oxidation of carbon-carbon composites up to 1800°C  
Wear, 196, pp. 254-262.

**Yen B.K., Ishihara T. and Yamamoto I., 1997**

Influence of environment and temperature on "dusting" wear transitions of carbon-carbon composites  
Journal of Materials Science, 32, pp. 681-686.

**Ying T.N., Shen M.C., Wang Y.S. and Hsu S.M., 1997**

Tribology of Si-based ceramics : wear mechanisms  
Tribology Transactions, 40, 4, pp. 685-693.

**Zaïdi H., Mezin A. et Lepage J., 1987**

Influence de l'eau sur le comportement tribologique de matériaux carbonés  
Journal de Chimie Physique, 84, 2.

**Zaïdi H., Mezin A., Nivoit M. and Lepage J., 1989**

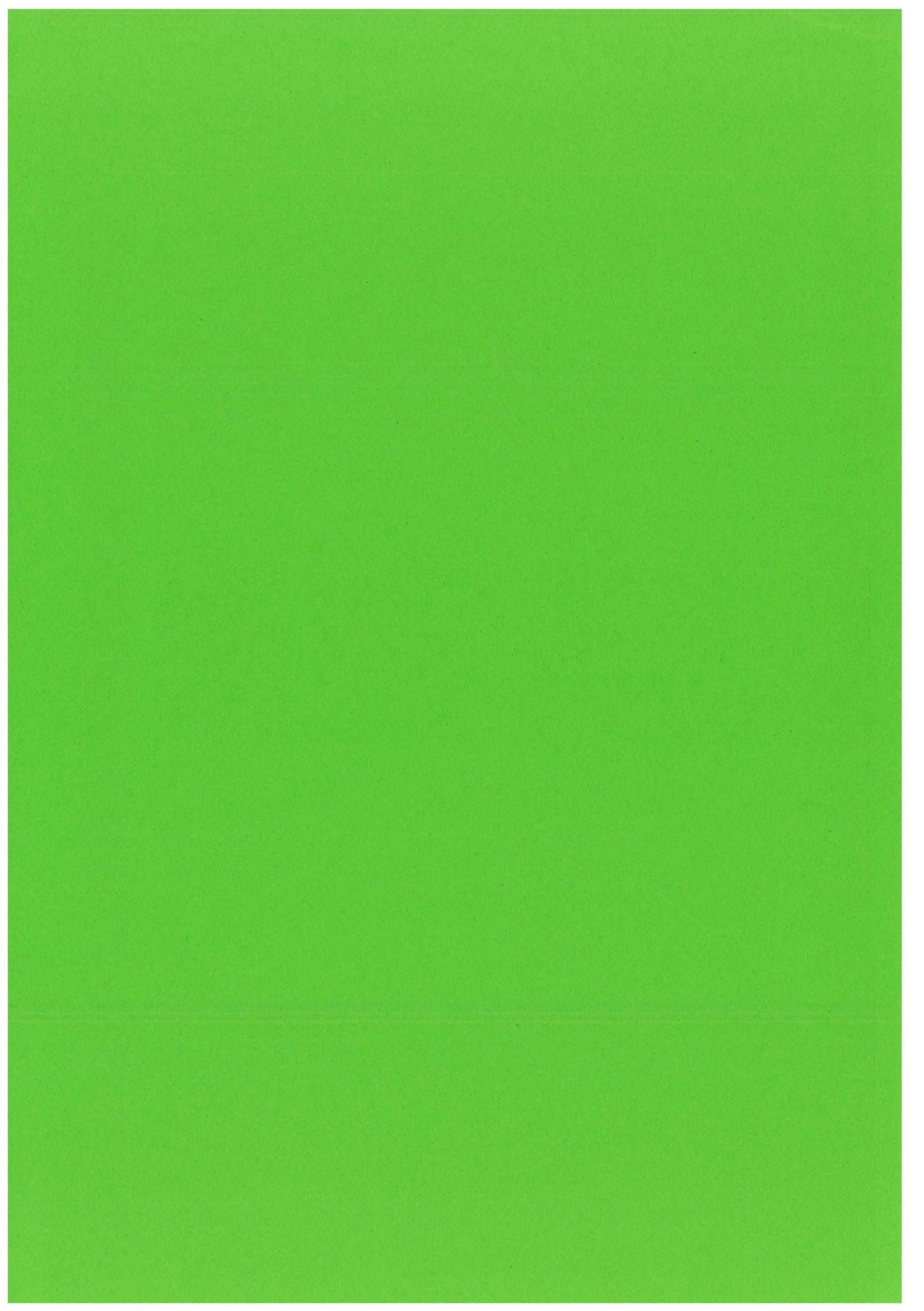
The Influence of the environment on the friction and wear of graphitic carbons  
Applied Surface Science, 40, pp. 103-114.

**Zambelli G. et Vincent L., 1998**

Matériaux et contacts, Une approche tribologique.  
Presses Polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne.

**Zimmer J.E. and White J.L., 1986**

Advances in Liquid Crystals, 5, pp. 157-213.



## Résumé

Pour agir sur les propriétés tribologiques de composites C/C, les méthodes les plus courantes consistent à modifier le renfort fibreux (architecture ou nature des fibres) et/ou à imposer un traitement à haute température aux composites. Dans cette étude, c'est au niveau des matrices qu'ont principalement porté les modifications : (i) en réalisant des C/C à matrices de pyrocarbone légèrement différentes obtenues par densification chimique en phase vapeur à partir des précurseurs propane ou toluène et (ii) en dopant la matrice ex-toluène par du carbure de silicium introduit en quantité et sous formes variables (C/C-SiC).

L'étude tribologique conduite sur ces matériaux (géométrie pion/disque) a montré une relation directe entre l'usure et le coefficient de frottement. Il semble que ce dernier soit proportionnel au nombre de sites actifs issus de la formation des débris. En altérant l'arrangement turbostratique des pyrocarbones, il est possible d'influencer l'aptitude des composites à produire des débris. Les pyrocarbones laminaires lisses polynucléés généreraient moins facilement ces débris qu'un pyrocarbone laminaire rugueux mononucléé. Le carbure de silicium agit comme un abrasif, il génère en permanence des débris donnant lieu à des usures et coefficients de frottement plus élevés que ceux obtenus à partir des C/C. Mais surtout il permet un passage progressif du coefficient de frottement entre une valeur basse et une valeur élevée alors que les C/C sont caractérisés par deux états de frottement distincts ; bas et haut.

**Mots clés :** C/C, C/C-SiC, pyrocarbone, SiC, CVI pulsée en pression, tribologie.

## Summary

Modifications of the fibre reinforcement (fibre nature or architecture) and/or high temperature post-treatments of C/C composites are the most commonly used ways to control their tribological properties. In this study, the role of the matrix has been more especially investigated: (i) by controlling the nature of the pyrocarbon prepared by Chemical Vapour Deposition (CVD) either from propane or toluene precursors and (ii) by doping the ex-toluene matrix with silicon carbide, in variable amounts and microstructures (C/C-SiC). The tribological tests performed on such materials (pin-on-disc apparatus) have shown a direct relationship between the wear and friction coefficients. The friction coefficient is apparently proportional to the number of active sites generated during the formation of wear particles. The ability of composites to produce active sites is influenced by the turbostratic arrangement of pyrocarbons. Polynucleated smooth laminar pyrocarbons would lead to a less easier formation of wear particles than mononucleated rough laminar pyrocarbons. Silicon carbide operates as an abrasive, with a continuous creation of wear particles and associated with more elevated wear and friction coefficients than those for C/C composites. Moreover, the addition of SiC allows a gradual increase of the friction coefficient with the sliding speed, whereas C/C composites exhibit an abrupt transition between a low and a high friction coefficient.

**Key words :** C/C, C/C-SiC, pyrocarbon, SiC, pulsed pressure chemical vapour infiltration (P-CVI), tribology