



HAL
open science

Composites de friction à matrice céramique : relation composition / structure / comportement tribologique

Aurélie Quet

► **To cite this version:**

Aurélie Quet. Composites de friction à matrice céramique : relation composition / structure / comportement tribologique. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2007. Français. NNT: . tel-03622404

HAL Id: tel-03622404

<https://hal.science/tel-03622404>

Submitted on 29 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.

N° d'ordre : 3512

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Aurélie QUET**

Pour obtenir le grade de DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-chimie de la matière condensée

COMPOSITES DE FRICTION A MATRICE CERAMIQUE

Relation composition / structure / comportement tribologique

Soutenue le 13 décembre 2007

Après avis de : **Yves Berthier**, *Directeur de recherche CNRS, Lyon*
Jean-Pierre Bonnet, *Professeur, Université de Limoges*

Devant la commission d'examen formée de :

Yann Le Petitcorps
Yves Berthier
Jean-Pierre Bonnet
Sandrine Baud
Michel Cataldi
Alain Guette
René Pailler

Président
Rapporteurs
Examineurs

Composites de friction à matrice céramique

*Relation composition / structure /
comportement tribologique*

Remerciements

La première page que vous lisez – ou peut-être la seule – et la dernière rédigée, les remerciements sont légitimes puisque trois ans de thèse ne se font jamais seul. Un listing que l'on voudrait exhaustif, qui ne l'est pas, sans doute, ou comment dire je remercie de dix façons différentes, c'est pourquoi, il n'y en aura qu'un qui servira pour tous.

Je remercie donc :

- Alain Guette, en tant que directeur du laboratoire et codirecteur de thèse, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein du LCTS et pour son suivi au cours de ces trois années,
- René Pailler, pour ses « quoi de neuf » quotidiens, son fourmillement d'idées et son enthousiasme pour les nouveaux résultats, un directeur de thèse qui vous fait confiance et vous apprend à être autonome tout en restant présent et disponible,
- Mes ingénieurs de suivi, Sandrine Baud, toujours à l'écoute, disponible et réactive, très complémentaire avec Pascale Jacquemard et sa connaissance du comportement tribologique des C/C,
- Michel Cataldi, un point de vue différent et pertinent sur le sujet,
- Les autres membres du jury, les rapporteurs, Jean-Pierre Bonnet et Yves Berthier et Yann Lepetitcorps, président du jury,
- Michel Lahaye et Christine Labrugère du CeCaMA pour les analyses chimiques et la recherche d'images esthétiques,
- Pour les préparations et observations microscopiques, Muriel Alrivie, Catherine François pour m'avoir permis d'observer des disques entiers, et Patrick Weisbeker, pour des disques de taille encore plus grande observés et un livre mémorable de la vie du ZrC sous air à haute température,
- François Mollet, Vincent Couronneau et Bruno Humez, pour les multiples interventions techniques, toujours dans la bonne humeur, en particulier sur le four version grande taille : que d'aventures !
- Mes coloc de bureau successifs, Magali et Mickaël, on se tournait le dos mais je les aimais bien quand même, Florian, mon stagiaire préféré (ce n'était pas difficile),
- Les autres thésards, stagiaires et membres du labo parmi lesquels je citerais plus spécialement Maud (fire woman), Pascal (water man) et Nicolas et puis Georges,
- Pour finir cette énumération, un clin d'œil à ma famille, mes parents (où pour le rôle d'Isare), Céline (ça te fait plaisir !?) et Rémi.

Sommaire

INTRODUCTION	13
CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique	17
1. Introduction	19
2. Le freinage	19
2.1. Le freinage aéronautique.....	19
2.2. Eléments de tribologie	20
2.2.1. Le frottement.....	21
2.2.2. Théorie du 3 ^{ème} corps	22
2.2.3. Mécanismes d'usure	23
3. Les composites C/C appliqués au freinage aéronautique	25
3.1. Les matériaux graphitiques	25
3.1.1. Structure des matériaux graphitiques.....	25
3.1.2. Chimie superficielle des matériaux graphitiques	26
3.1.3. La friction des matériaux graphitiques.....	27
3.2. Elaboration des composites C/C	28
3.2.1. Les fibres carbone.....	28
3.2.2. La matrice carbone	28
3.3. Oxydation des composites C/C	29
3.4. Comportement tribologique des composites C/C.....	30
3.4.1. Comportement en usure et en frottement	31
3.4.2. Rôle de la chimie superficielle.....	33
3.4.3. Le 3 ^{ème} corps.....	33
4. Les composites à matrice céramique appliqués au freinage aéronautique .	34
4.1. Composites à matrice borée.....	35
4.2. Composites à matrice SiC	37
4.3. Composites à matrice SiC et B ₄ C.....	40
4.4. Choix d'un autre carbure	40
4.4.1. Critères de choix	41
4.4.2. Propriétés du ZrC et du TiC	43
4.4.3. Comportement à l'oxydation du ZrC et du TiC	44
4.5. Définition d'un procédé d'élaboration	50
4.5.1. Elaboration en phase vapeur	50
4.5.2. Elaboration par voie liquide.....	51
5. Conclusion	52

CHAPITRE 2 : Composites C/C-ZrC et C/C-TiC.....	53
1. Introduction.....	55
2. Elaboration	55
2.1. Composite C/C utilisé	55
2.2. Procédé d'élaboration des composites à matrice carbure	56
2.2.1. Composites C/C –ZrC	57
2.2.2. Composites C/C –TiC	57
3. Caractérisation physico-chimique.....	58
3.1. Observations microscopie optique	58
3.2. Mesures de densité et de porosité	59
3.3. Identification des phases présentes	60
3.3.1. Composites C/C-ZrC.....	60
3.3.2. Composites C/C-TiC	61
3.4. Etude des phénomènes mis en jeu lors de l'élaboration.....	62
3.4.1. Procédé d'élaboration - Mouillabilité	62
3.4.2. Discussion sur la porosité résiduelle.....	63
3.4.3. Etude des cinétiques de formation du carbure.....	65
3.4.4. Interface PyC/carbure	69
4. Etude du comportement à l'oxydation	73
4.1. Composites C/C-ZrC	73
4.2. Composites C/C-TiC.....	75
4.3. Comparaison du comportement à l'oxydation des composites C/C-ZrC et C/C-TiC	77
5. Caractérisation tribologique	78
5.1. Tests de freinage.....	78
5.1.1. Banc d'essai.....	78
5.1.2. Protocoles d'essais utilisés	79
5.2. Résultats obtenus - composites C/C-ZrC	81
5.2.1. Balayage d'énergies.....	81
5.2.2. Isofreinages	84
5.3. Résultats obtenus - composites C/C-TiC	85
5.3.1. Balayage d'énergies.....	85
5.3.2. Cycles d'usure	88
5.4. Analyse des surfaces frottées – Composites C/C-ZrC.....	89
5.4.1. Tests tribologiques : balayage d'énergies	89
5.4.2. Tests tribologiques : isofreinages à froid.....	63
5.4.3. Tests tribologiques : isofreinages à chaud.....	95
6. Discussion.....	97
6.1. Comportement tribologique des composites C/C-ZrC et C/C-TiC	97

6.2.	Coefficient de frottement	97
6.3.	Bosse d'usure à basse température.....	100
6.4.	Usure haute température.....	101
7.	Conclusion	101
 <u>CHAPITRE 3 : Maîtrise de la décohésion</u>.....		103
1.	Introduction.....	105
2.	Composites C/C densifiés par RMI puis par du PyC CVI	105
3.	Composites C/C densifiés par un xérogel de carbone puis par RMI.....	107
3.1.	Synthèse des xérogels de carbone	107
3.2.	Densification des composites C/C par le xérogel.....	108
3.3.	Densification par RMI	112
4.	Utilisation d'alliages	113
4.1.	Alliages de zirconium.....	114
4.1.1.	Alliage Zr-Si	114
4.1.2.	Alliage Zr-Al-Si	120
4.2.	Alliages de titane	121
4.2.1.	Alliage Ti6Al4V.....	121
4.2.2.	Alliages Ti-Si.....	122
4.3.	De l'utilisation des alliages	123
5.	Caractérisation tribologique	124
5.1.	Composites C/C densifiés par RMI puis par du PyC CVI	124
5.2.	Composites C/C densifiés par un xérogel de carbone puis par RMI	125
5.3.	Composites C/C densifiés par RMI avec des alliages.....	126
5.3.1.	Alliages Zr-Si.....	126
5.3.2.	Alliage Zr10Al10Si.....	129
5.3.3.	Discussion sur les composites C/C densifiés par des alliages de zirconium.....	130
5.3.4.	Alliage Ti6Al4V.....	132
5.3.5.	Alliage Ti20Si	134
5.3.6.	Discussion sur les composites C/C densifiés par des alliages de titane	135
6.	Synthèse des résultats	136
7.	Conclusion	138
 <u>CONCLUSION</u>.....		141

Introduction

Un matériau composite est constitué d'un renfort fibreux, destiné à soutenir une charge, et d'une matrice dont le rôle consiste à répartir les efforts et à protéger les fibres de l'environnement extérieur. L'intérêt d'un tel matériau est d'associer ces différents constituants aux caractéristiques complémentaires en vue de donner à l'ensemble des propriétés originales [NASL 1979].

La recherche de matériaux performants dans le domaine aéronautique et spatial a conduit au développement des composites carbone/carbone (C/C). La conservation de leurs propriétés mécaniques jusqu'à des températures élevées ainsi que leur faible densité sont des atouts majeurs qui les rendent particulièrement adaptés pour des applications telles que les tuyères de fusées, les boucliers thermiques des corps de rentrée atmosphérique, les disques de freins d'avion. A noter que le terme carbone/carbone indique que le matériau est constitué d'une matrice en carbone renforcée par des fibres en carbone.

La sensibilité à l'oxydation des composites C/C dès 400°C a nécessité le développement des composites à matrice céramique (CMC), l'idée étant de remplacer tout ou partie du carbone du matériau par une céramique (carbure, nitrure, oxyde). Le carbure de silicium (SiC) est actuellement le plus utilisé.

Le freinage est la première application des composites C/C en terme de tonnage. C'est dans les années 70 que le premier avion civil (Concorde) fut équipé de freins en composites C/C. Depuis, leur utilisation s'est généralisée à la majorité des gros porteurs et s'est étendue au freinage des voitures de compétition.

La recherche dans le domaine des matériaux de friction est actuellement axée sur une optique de réduction du coût par atterrissage (cost per landing). Celui-ci est défini par le rapport entre le coût de fabrication et l'endurance du frein. Il s'agit donc de réduire les coûts de fabrication qui participent en grande partie au coût élevé des freins C/C, l'étape de densification d'un disque de frein d'avion étant la plus longue et la plus onéreuse. Une autre solution est de concevoir des matériaux présentant une durée de vie de plus en plus longue. Le sujet de la thèse s'inscrit dans ce cadre : augmenter l'endurance des freins d'avion. Les composites à matrice céramique, déjà utilisés en automobile, sont susceptibles de répondre à ces attentes. Les composites C/C sont en effet sensibles à deux paramètres :

- l'énergie : il existe différents types de freinage qui sollicitent les freins de façon différente, l'usure est la plus importante lors des freinages de basse énergie (150 à 200°C). Elle augmente également lors des freinages d'énergies élevées (au-delà de 500°C), ce qui est en partie lié à des phénomènes d'oxydation.
- l'humidité relative qui influence les propriétés de friction des composites C/C.

Depuis quelques années, les composites à matrice SiC ont révélé des qualités surprenantes en tant que matériau de freinage (faible taux d'usure à basse énergie, sensibilité moindre à l'humidité). Leur commercialisation dans le secteur automobile pour des modèles haut de gamme en a découlé. Leur utilisation dans le domaine aéronautique n'a pas été validée. Bien que l'introduction du SiC conduise, à basse température, à des coefficients de frottement plus élevés et à des taux d'usure

généralement inférieurs à ceux des composites C/C, leur comportement en freinage de détresse, où les températures peuvent atteindre 2000°C, ne satisfait pas les exigences du freinage aéronautique : le coefficient de frottement est instable et trop bas. En associant les propriétés du carbone et des céramiques, les composites à matrice céramique peuvent cependant être une alternative aux composites C/C.

L'objet de cette étude est ainsi d'améliorer les propriétés tribologiques des matériaux de friction utilisés dans les freins d'avion en agissant sur la composition de la matrice. Une réduction de l'usure des matériaux est attendue tout en conservant la constance des performances des freins en toutes circonstances (des coefficients de frottement hauts et stables sont recherchés).

Le but est d'élaborer des matériaux composites à matrice mixte carbone/carbure à partir d'une méthode transposable industriellement et en vue d'améliorer la résistance à l'usure des freins aéronautiques tout en satisfaisant l'ensemble des spécifications d'un disque de frein d'avion. Il s'agit d'introduire un carbure autre que le SiC dans la matrice des composites de friction. Compte tenu des conditions extrêmes auxquelles ils sont soumis, ces matériaux doivent présenter des caractéristiques particulières telles que des points de fusion élevés, tant des céramiques utilisées que des oxydes associés, la conservation des propriétés mécaniques et la stabilité chimique à haute température. C'est ainsi que le choix s'est porté sur les carbures réfractaires de zirconium ZrC et de titane TiC.

La caractérisation des matériaux élaborés est conduite pour juger de leur intérêt industriel et pour permettre, à terme, de corréler la composition et la structure des matériaux à leur comportement tribologique.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique situe l'étude dans le contexte du freinage aéronautique. Après un rappel de quelques notions de tribologie, il permet de présenter le comportement en friction des composites C/C ainsi que celui des composites à matrice céramique. Il se termine par la définition plus précise des choix relatifs à la thèse.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des composites C/C-ZrC et C/C-TiC. Les matériaux ont été élaborés à partir du procédé d'imprégnation réactive par un métal fondu. La caractérisation des composites obtenus permet de mettre en évidence la présence d'une décohésion à l'interface matrice de carbone – carbure. Les matériaux ont été testés sur un banc d'essai de simulation de freinage aéronautique.

Le troisième chapitre présente les matériaux issus des tentatives qui ont visé à supprimer la décohésion à l'interface carbone/carbure. Trois solutions ont essentiellement été envisagées. Le remplissage de la décohésion une fois formée, l'apport d'une source supplémentaire de carbone pour limiter la réaction avec la matrice carbone et l'utilisation d'alliages de titane ou de zirconium. L'évaluation du comportement tribologique de ces différents matériaux sur banc d'essai a permis de valider ou de préciser les résultats et les interprétations développés au chapitre 2.

Chapitre 1

*Synthèse bibliographique :
composites et freinage
aéronautique*

1. Introduction

Ce chapitre présente de façon synthétique l'état de l'art dans le domaine des composites appliqués au freinage aéronautique. Il s'articule en trois parties. Après avoir introduit le freinage aéronautique et présenté quelques éléments sur la tribologie, il s'oriente sur le comportement en friction des composites C/C.

Les composites C/C se sont en effet imposés dans les applications de freinage hautes performances. Ils offrent de sérieux avantages par rapport aux freins acier : gain de masse, amélioration des performances (usure plus faible, coefficient de frottement et conductivité thermique plus élevés), surcroît de sécurité eu égard à la marge d'utilisation en température beaucoup plus large. Les mécanismes mis en jeu dans la friction des composites C/C nécessitent d'être détaillés pour comprendre le comportement tribologique des matériaux élaborés au cours de la thèse puisque le matériau qui sert de base à l'élaboration est un composite C/C.

Ces matériaux présentent cependant des inconvénients parmi lesquels une sensibilité à l'oxydation à haute température et un coût élevé. C'est ainsi que la dernière partie du chapitre concerne les composites à matrice carbure et leur comportement tribologique. Ce sont plus particulièrement les composites à matrice SiC qui nous intéressent, ils sont à l'origine de la réflexion qui a conduit au choix d'autres carbures à introduire dans la matrice des composites de friction.

2. Le freinage

2.1. Le freinage aéronautique

Le freinage implique la dissipation de l'énergie cinétique ; celle-ci est transformée en énergie thermique.



Figure 1 : Train d'atterrissage d'un Airbus A340

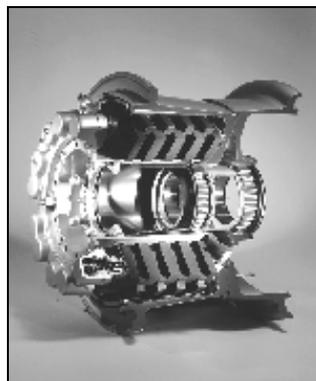


Figure 2 : Coupe de roue et frein d'un A320

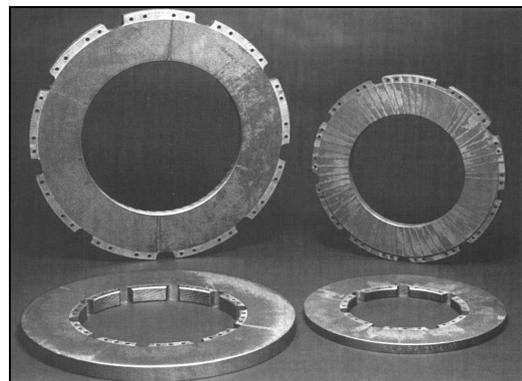


Figure 3 : Disques de frein en composite C/C (rotor et stator)

Afin de pouvoir faire face aux quantités d'énergie élevées mises en jeu sur un avion, un frein est essentiellement constitué de trois éléments (figures 1 à 3) :

- les disques (9 à 11 en général) sont empilés les uns sur les autres, constituant un "puits de chaleur", avec une alternance rotor/stator. Le freinage est assuré par le frottement des disques les uns contre les autres.
- le tube de torsion, lié à l'essieu, est un cylindre en acier sur lequel sont fixés les stators. Il supporte les efforts de torsion qui s'exercent lorsque rotors et stators sont serrés les uns contre les autres.
- la couronne hydraulique, solidaire du tube de torsion, est une pièce en alliage d'aluminium dans laquelle sont placés les pistons qui viennent serrer les disques les uns contre les autres.

Sur un avion, les freins sont sollicités de manière plus ou moins énergétique. Trois catégories de freinage peuvent ainsi être définies :

- les freinages de taxiage : il s'agit des freinages effectués au sol avant le décollage (taxiage à froid) ou après l'atterrissage (taxiage à chaud) ; le pilote donne des coups de freins brefs et répétés ; c'est au cours des taxiages que l'usure est la plus élevée,
- les freinages d'atterrissage,
- les freinages de détresse ou RTO (Rejected Take-Off) : ils ont lieu en cas de décollage interrompu, l'avion est à charge maximale et à pleine vitesse, ils correspondent aux conditions les plus extrêmes et les plus contraignantes pour les matériaux.

	Taxiage à froid	Atterrissage	Taxiage à chaud	RTO
Vitesse des rotors	2 à 5 ms ⁻¹	15 ms ⁻¹	2 à 5 ms ⁻¹	30 ms ⁻¹
Température	50 à 150°C	500 à 800°C	300 à 350°C	Jusqu'à 2000°C en surface
Energie	5 à 45 kJ kg ⁻¹	400 kJ kg ⁻¹	5 à 45 kJ kg ⁻¹	1800 kJ kg ⁻¹

Tableau 1 : Caractéristiques des différents types de freinage

Les différents types de freinage conduisent donc à des sollicitations variées des matériaux en pression et température (tableau 1). Les composites C/C répondent parfaitement aux exigences du freinage aéronautique puisqu'ils conservent des propriétés mécaniques et tribologiques satisfaisantes (usure modérée et coefficient de frottement stable) pour l'ensemble des sollicitations évoquées.

2.2. Eléments de tribologie

La tribologie est la science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire entre deux systèmes matériels en contact, immobiles ou animés de mouvements relatifs. Elle recouvre, entre autres, tous les domaines du frottement, de l'usure et de la lubrification [GEOR 2000].

2.2.1. Le frottement

Deux types de frottement sont différenciés : lubrifié et sec. Le frottement est un processus dissipatif d'énergie. Cette énergie se manifeste sous des formes variées : déformation (élastique, plastique), rupture (fissuration, formation de débris), réactions chimiques (adhésion, oxydation), échauffement, phénomènes acoustiques (bruits, vibrations)...

Le freinage correspond au frottement sec dans lequel deux corps solides sont en contact direct.

La force de frottement est la force de résistance tangentielle à l'interface entre deux corps lorsque, sous l'action d'une force extérieure, un corps se déplace relativement par rapport à un autre.

La plupart des phénomènes relatifs au frottement peuvent se comprendre sur la base des lois du frottement énoncées dès le 18^{ème} siècle par Amontons et Coulomb (mais déjà mises en évidence par Léonard de Vinci 200 ans auparavant), à partir de la notion de coefficient de frottement μ ainsi défini :

$$F_T = \mu F_N \quad \text{Équation 1}$$

F_T est la force tangentielle ou force de frottement qui s'oppose au déplacement, F_N est la force normale appliquée qui maintient les deux corps en contact.

On distingue le coefficient de frottement statique μ_s correspondant à la force nécessaire pour initier le frottement, et le coefficient de frottement dynamique μ_d associé à la force requise pour entretenir le mouvement.

Les premières tentatives d'explication des lois du frottement ont été proposées par Belidor et Coulomb au 18^{ème} siècle. Ils ont associé l'existence du frottement à la rugosité des surfaces.

Pour Bowden et al., la force de frottement est la somme de plusieurs contributions comme l'adhésion et l'abrasion [BOWD 1964], avec F_R la force nécessaire pour cisailer les microcontacts adhésifs et F_L , la force nécessaire pour labourer les aspérités (figure 4) :

$$F_T = F_R + F_L \quad \text{Équation 2}$$

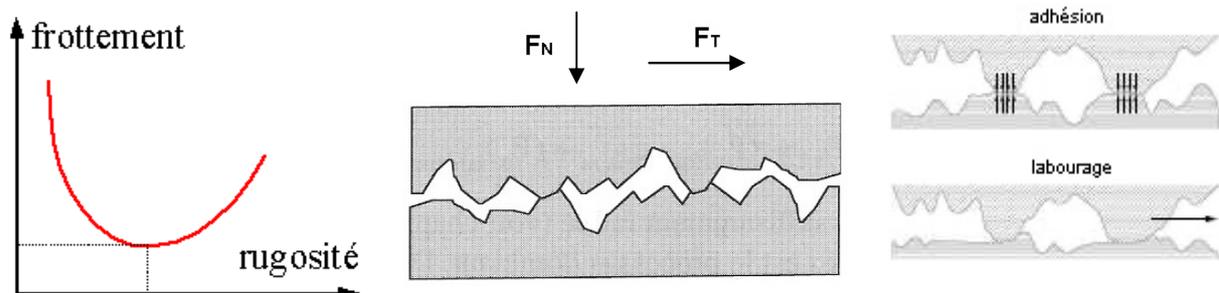


Figure 4 : Contact entre deux solides

2.2.2. Théorie du 3^{ème} corps

Les conceptions tribologiques ont beaucoup évolué, surtout depuis le milieu du 20^{ème} siècle. L'étude du frottement s'est d'abord intéressée à la tribologie des corps massifs [BOWD 1950], elle a ensuite progressé avec la prise en compte du rôle des surfaces [BUCK 1981, GEOR 1982] puis, des interfaces [GODE 1984, BERT 1988].

La tribologie des interfaces développée par Godet et Berthier s'appuie sur trois concepts : le triplet tribologique, les mécanismes d'accommodation de vitesse et le circuit tribologique.

Un contact tribologique ou tribo-système est composé de trois éléments principaux :

- les solides en contact appelés premiers corps,
- le troisième corps qui est le résultat du détachement de particules issues des premiers corps. La compréhension des mécanismes tribologiques requiert la connaissance des caractéristiques du 3^{ème} corps (composition, morphologie, quantité, cohésion, stabilité). Des études approfondies sur le 3^{ème} corps ont conduit à des résultats intéressants [STEM 2001], sa caractérisation reste cependant difficile.

- l'environnement.

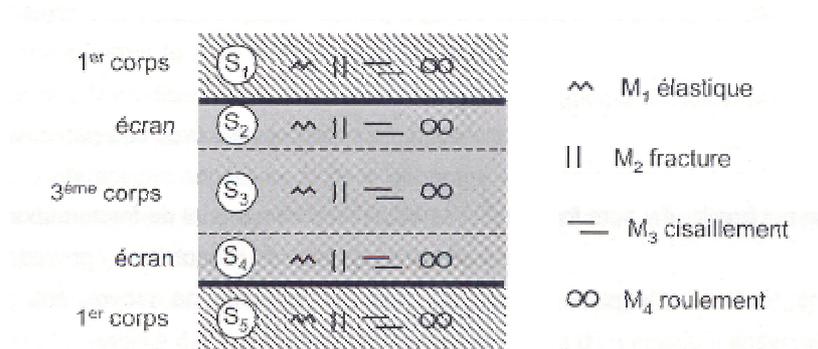


Figure 5 : Mécanismes d'accommodation de vitesse [BERT 1988]

Le 3^{ème} corps constitue un site privilégié pour l'accommodation de la différence de vitesse entre les premiers corps, il peut contribuer à protéger les premiers corps de l'usure.

Cinq sites d'accommodation (Si) peuvent ainsi être différenciés dans le contact, les deux premiers corps, le 3^{ème} corps et les écrans. Les écrans sont les zones en surface des premiers corps dont les propriétés sont différentes de celles du volume du matériau. Ces sites sont susceptibles de participer à l'accommodation des différences de vitesse selon quatre modes différents (Mj) : la déformation élastique, la rupture, le cisaillement et le roulement par formation de billes ou de rouleaux [GODE 1984, BERT 1988]. Il existe ainsi 20 mécanismes d'accommodation notés SiMj, schématisés sur la figure 5. Leur identification permet de relier les variations du frottement aux phénomènes physiques qui ont lieu dans le contact.

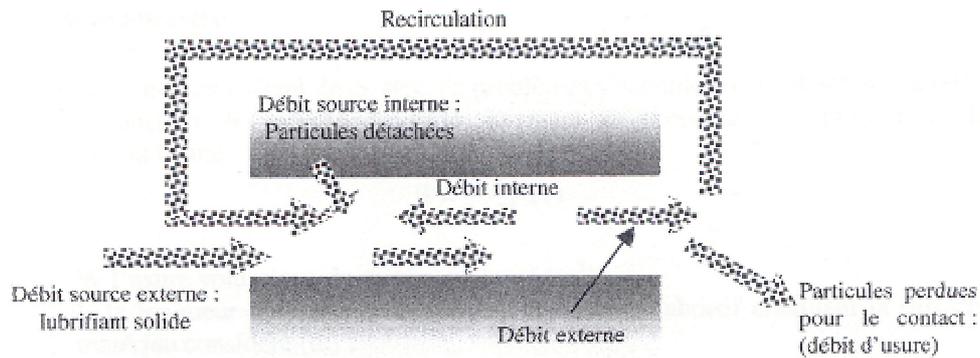


Figure 6 : Circuit tribologique [BERT 1988]

Le circuit tribologique défini par Berthier [BERT 1988] pour comprendre la relation entre le 3^{ème} corps et l'usure représente la notion de débits de 3^{ème} corps c'est-à-dire le fait que les particules circulent dans le contact sous forme de flux de matière (figure 6). Le débit source interne (ou externe dans le cas d'un 3^{ème} corps artificiel) est constitué par les particules détachées des premiers corps. Le débit interne désigne les particules piégées entre les surfaces frottantes. Le débit externe correspond au 3^{ème} corps éjecté du contact, il se divise en deux parties, le débit de recirculation et le débit d'usure.

Seules les particules définitivement perdues par le contact constituent l'usure. Une usure faible peut être obtenue si les particules restent piégées entre les surfaces frottantes. Ces débris piégés dans le contact peuvent cependant avoir une action lubrifiante et protéger les premiers corps de l'usure ou une action abrasive et augmenter le taux d'usure.

En fonction des conditions (pression, température, environnement), les débris circulant dans le contact sont plus ou moins broyés, s'agglomèrent et forment un film de transfert adhérent aux premiers corps. Ce film a un rôle prépondérant dans les mécanismes de frottement et d'usure. On distingue :

- les films continus produits lorsqu'une quantité importante de débris est piégée dans le contact,
- les films discontinus quand des agglomérats discrets sont présents à la surface des premiers corps.

2.2.3. Mécanismes d'usure

Plusieurs mécanismes de dégradation des matériaux sont différenciés [KAPS 2001]. Quelques-uns d'entre eux sont schématisés dans le tableau 2.

L'usure abrasive est un phénomène mécanique qui correspond à l'endommagement des surfaces par des aspérités (abrasion à deux corps) ou par des particules dures (abrasion à trois corps). Elle se manifeste par la présence de sillons, de rayures, d'empreintes laissées par des particules dures sur une surface ductile ou encore par des éclats et arrachements dans le cas de surfaces fragiles.

L'usure adhésive fait appel à des notions de physico-chimie. Il y a formation de liaisons intermoléculaires ou interatomiques au niveau des aspérités de contact. Les forces d'adhésion peuvent avoir de faibles énergies, type Van der Waals, ou des énergies plus élevées, de quelques centaines de kJ/mol, dans le cas de l'établissement de liaisons chimiques. Durant le frottement, les efforts nécessaires pour rompre ces liaisons contribuent à la force de frottement. L'usure est douce en cas de cisaillement de ces liaisons. L'usure sévère ou grippage apparaît lorsqu'il y a arrachement de matière d'une des surfaces.

L'usure par fatigue est associée à la formation de fissures ou à des phénomènes de délaminage, sous l'effet de gradients de contraintes cycliques d'origine thermique et/ou mécanique. Les fissures se propagent et il y a détachement de particules. Ce mécanisme est particulièrement fréquent dans le cas du frottement sec de matériaux céramiques.

L'usure tribochimique est due à l'influence de l'environnement (atmosphère oxydante...) et implique des réactions chimiques. Le carbone est particulièrement sensible à l'oxydation pour des températures supérieures à 500°C avec pour conséquences un affaiblissement des propriétés mécaniques et une usure accrue. L'attaque préférentielle des céramiques aux joints de grains facilite le détachement de particules. Dans le cas de l'alumine, du carbure ou du nitrure de silicium, un film oxyde ou hydroxyde qui agit comme lubrifiant est formé en surface.

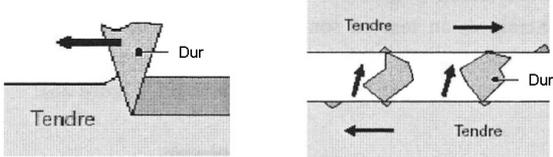
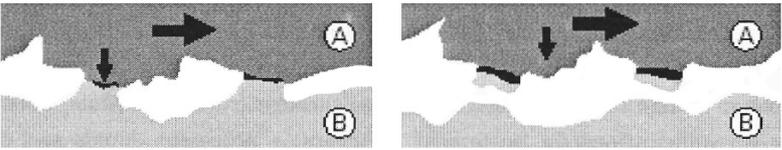
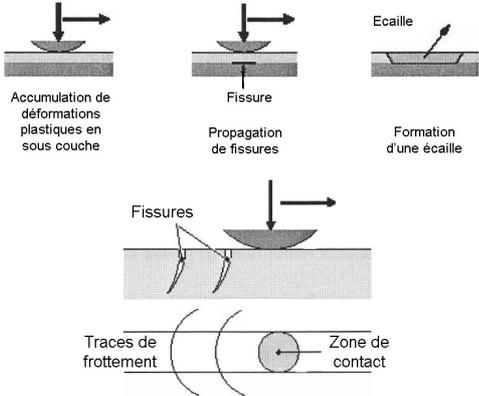
Type d'usure	Représentation schématique
Abrasive	 <p>Usure abrasive à deux corps</p> <p>Usure abrasive à trois corps</p>
Adhésive	
Fatigue	 <p>Accumulation de déformations plastiques en sous couche</p> <p>Fissure</p> <p>Propagation de fissures</p> <p>Formation d'une écaille</p> <p>Fissures</p> <p>Traces de frottement</p> <p>Zone de contact</p> <p>Fissuration d'un matériau ductile</p> <p>Fissuration d'un matériau fragile</p>

Tableau 2 : Représentation schématique des différents types d'usure [KAPS 2001]

3. Les composites C/C appliqués au freinage aéronautique

L'utilisation des composites C/C en aéronautique a permis un gain de performances considérable par rapport aux freins en acier. Les caractéristiques des C/C en font des matériaux parfaitement adaptés aux freinages hautes performances : ils sont légers, ont une bonne tenue mécanique jusqu'à des températures élevées et des propriétés thermiques qui leur permettent d'absorber et d'évacuer la chaleur dissipée par le frottement lors du freinage, leurs propriétés tribologiques sont remarquables avec une usure faible et un coefficient de frottement stable et suffisamment élevé quelles que soient les conditions de freinage.

Pour rendre les composites C/C encore plus performants, il est essentiel de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du frottement. Le comportement en friction des composites C/C, bien que plus complexe, s'apparente à celui du graphite, qui a fait l'objet de nombreux travaux. Les matériaux graphitiques seront ainsi abordés avant les composites C/C.

3.1. Les matériaux graphitiques

3.1.1. Structure des matériaux graphitiques

Le carbone possède différentes formes dont les plus connues sont le diamant et le graphite. Les constituants des composites C/C appartiennent à la famille des carbones graphitiques. Plus particulièrement, ils sont de type turbostratique, leur structure est intermédiaire entre le carbone amorphe et le graphite.

Le graphite est constitué d'un empilement de couches parallèles d'atomes de carbone organisés selon un réseau hexagonal. De part cette structure lamellaire, il se caractérise par deux types de surfaces dont l'énergie de surface et la chimie superficielle ne sont pas les mêmes : les plans de base (énergie de surface de l'ordre de 1100 mJ.m^{-2} [PIER 1993]) et les surfaces prismatiques constituées par les atomes de bord (énergie de surface évaluée à 5000 mJ.m^{-2} [BOWD 1964]). Du fait de leur énergie de surface tellement élevée, les surfaces prismatiques ne peuvent exister que sous vide parfait. Des molécules vont ainsi s'adsorber sur ces surfaces qui présentent des énergies de surface faibles (9 à 38 mJ.m^{-2}) [DONN 1986].

Les liaisons entre les atomes de carbone d'une même couche sont des liaisons covalentes fortes (524 kJ.mol^{-1}) tandis que les liaisons entre plans successifs sont faibles, de type Van der Waals (7 kJ.mol^{-1}).

La structure idéale du graphite hexagonal est représentée sur la figure 7.

Les matériaux carbonés et notamment les carbones de type turbostratique, sont en fait, dans la plupart des cas, constitués d'une multitude de cristallites formées par des paquets de plans graphitiques, avec des défauts d'empilements, des lacunes et des dislocations. Les couches graphitiques empilées sont désorientées entre elles par une série de rotations aléatoires autour de l'axe z (figure 8). La distance interplan est caractéristique du degré de graphitisation, plus elle est proche de la distance théorique ($3,34 \text{ \AA}$), plus le matériau aura un fort degré de graphitisation.

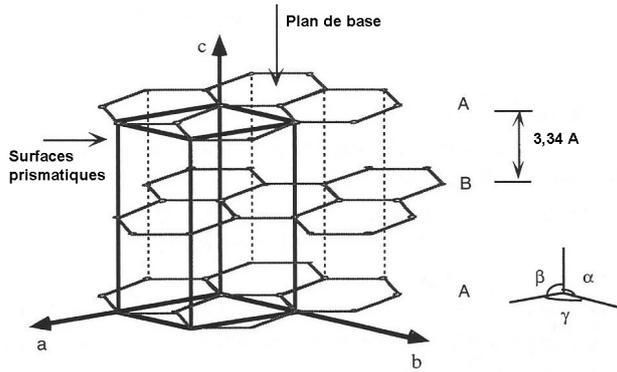


Figure 7 : Structure du graphite hexagonal [BRYA 1964]

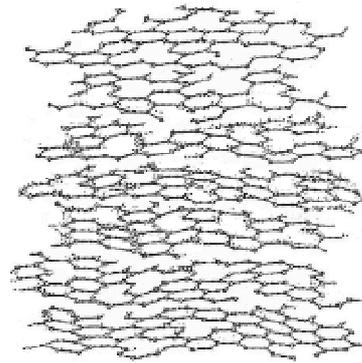


Figure 8 : Structure du carbone turbostratique [BOKR 1969]

3.1.2. Chimie superficielle des matériaux graphitiques

Toute surface solide au contact de l'atmosphère se couvre de couches moléculaires adsorbées. Ces molécules sont chimisorbées (liaisons chimiques) ou physisorbées (liaisons de Van der Waals). Dans le cas des matériaux carbonés sous atmosphère ambiante, les couches chimisorbées sont constituées de molécules oxygénées (figure 9). Lorsque la température augmente, ces espèces oxygénées se désorbent, les températures de désorption sont indiquées sur la figure 9.

Ces molécules sont polaires, elles attirent ainsi des molécules d'eau qui forment des couches physisorbées.

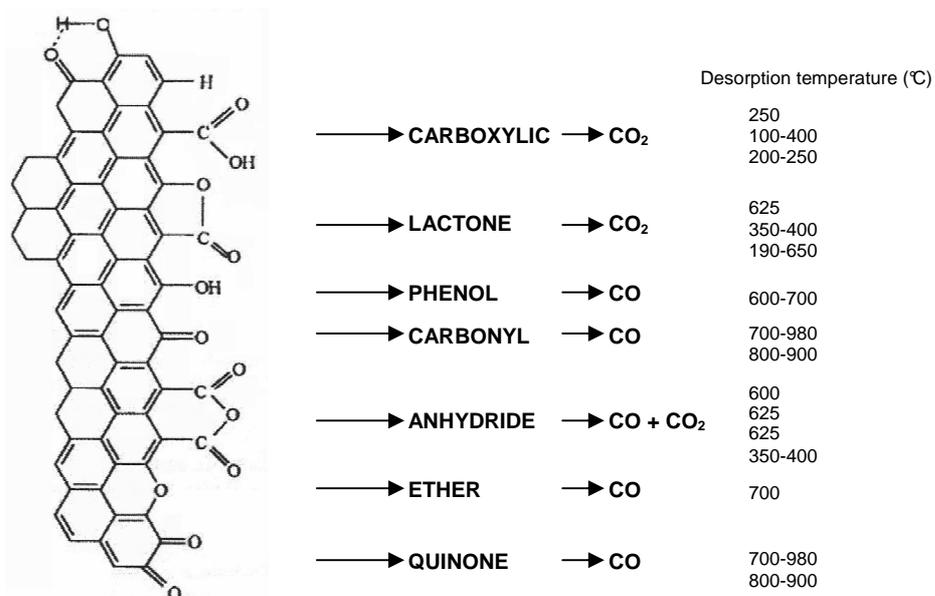


Figure 9 : Exemples de fonctions oxygénées chimisorbées sur les surfaces prismatiques [BART 1978]

Les défauts des plans de base et les surfaces prismatiques constituent des sites privilégiés de chimisorption des molécules oxygénées. Ils sont appelés sites actifs. Ces sites interviennent également lors de la gazéification du carbone à haute température (à partir de 400°C). Différents gaz peuvent interagir avec le carbone pour le gazéifier (O_2 , H_2O , CO_2).

La gazéification des matériaux carbonés dépend de plusieurs paramètres : leur texture (défauts, porosité), leur pureté (présence de catalyseurs ou d'inhibiteurs), l'environnement (température, atmosphère).

Les atomes de carbone gazéifiés laissent des liaisons libres à la surface du matériau carboné. Ces liaisons sont très énergétiques et peuvent former des liaisons C-C entre elles, chimisorber des molécules gazeuses ou rester libres. Dans ce dernier cas, elles sont appelées liaisons pendantes. Ces liaisons peuvent également être obtenues au cours du frottement lorsque des liaisons C/C sont cassées mécaniquement. Les liaisons pendantes jouent un rôle important dans le comportement tribologique des composites C/C (réaction chimique, adsorption de molécules environnantes, forces adhésives).

3.1.3. La friction des matériaux graphitiques

Des études concernant le comportement tribologique des matériaux graphitiques [SAVA 1948 et 1956, LANC 1975 et 1981, YEN 1995], il ressort essentiellement que la propriété autolubrifiante du graphite sous air (coefficient de frottement et usure faible) est due à l'adsorption de molécules d'eau et d'oxygène. Ces molécules saturent les liaisons pendantes très énergétiques et diminuent ainsi leur énergie d'adhésion. A la suite de la désorption de ces molécules, il y a transition brutale entre un régime de frottement bas et un régime de frottement élevé. Cette transition est associée à une augmentation de l'usure et à une éjection de particules fines hors du contact (régime de dusting).

Lancaster a proposé le scénario suivant pour expliquer la transition entre les deux régimes de frottement [LANC 1980]. Des surfaces prismatiques sont constamment créées par le frottement, constituant des sites potentiels de chimisorption. Les réservoirs constitués par les molécules physisorbées sur les plans de base alimentent ces sites actifs nouvellement créés et permettent le maintien du régime de frottement bas. Lorsque la température critique de contact est atteinte (150 à 185°C en fonction des paramètres de pression, vitesses), l'eau physisorbée est désorbée, les réservoirs n'alimentent plus les liaisons pendantes qui restent actives. Il en résulte l'accroissement des forces d'adhésion et l'agglomération des particules de 3^{ème} corps, d'où le passage à un régime de frottement haut.

Le 3^{ème} corps joue un rôle important dans la friction des matériaux graphitiques [BREN 1999, STEM 2001]. Dans la plupart des cas, il constitue un film discontinu formé par l'agglomération de particules élémentaires autour d'îlots fixes. Ces agglomérats peuvent être assimilés à des aspérités et contribuer à la résistance au frottement. La cohésion des agglomérats est liée à l'état des liaisons pendantes. Plus elles sont abondantes, plus la cohésion entre les particules augmente (formation de liaisons covalentes rigides).

Les propriétés tribologiques des matériaux graphitiques et le rôle joué par le 3^{ème} corps dépendent fortement de leurs interactions avec l'environnement donc essentiellement de phénomènes physico-chimiques.

3.2. Elaboration des composites C/C

Les composites C/C sont constitués d'un renfort fibreux en carbone et d'une matrice en carbone. Leur structure est totalement différente.

3.2.1. Les fibres carbone

Les fibres carbone sont élaborées à partir de précurseurs organiques (polyacrylonitrile, brai, cellulose). Les fibres de polyacrylonitrile (PAN) sont les précurseurs les plus répandus actuellement.

Préalablement filées, les fibres organiques subissent une succession d'opérations : stabilisation sous atmosphère oxydante pour les rendre infusibles, carbonisation sous atmosphère inerte afin de les transformer en fibres de carbone et éventuellement graphitisation à très haute température [SAVA 1993].

En fonction du module d'élasticité qui augmente avec la température de traitement, il est possible de distinguer plusieurs types de fibres ex-PAN :

- les fibres haute résistance et bas module (module inférieur à 200 GPa),
- les fibres à module intermédiaire (compris entre 250 et 400 GPa),
- les fibres à haut module (400 à 600 GPa),
- les fibres à très haut module (qui dépasse 600 GPa).

Les fibres sont agencées entre elles, formant le renfort fibreux (ou la préforme). La complexité de leur arrangement dépend des applications. Il existe ainsi des composites 1D, 2D, 3D, 4D ou multidirectionnels. Les fibres peuvent être tissées, empilées par strates ou aiguilletées.

3.2.2. La matrice carbone

La matrice des composites C/C peut être obtenue à partir de la pyrolyse d'hydrocarbures légers ou CVI (Chemical Vapor Infiltration). Cette technique de dépôt chimique en phase vapeur permet d'obtenir, à partir d'une phase gazeuse, un dépôt solide. La matrice carbone est déposée par craquage d'un hydrocarbure à haute température (1000-1100°C). Le carbone ainsi obtenu est appelé pyrocarbone. Il possède une structure turbostratique et se dépose de manière concentrique autour des fibres [SAVA 1993].

La densification des préformes fibreuses par CVI demande plusieurs jours, les vitesses de dépôt étant très faibles (de l'ordre du μm par jour) afin d'éviter une obturation trop rapide des pores d'entrée. Des étapes d'écrouissage (usinage de la surface) sont également nécessaires pour conserver l'accessibilité de la porosité interne. Les composites C/C élaborés par CVI possèdent ainsi des taux de porosité importants (15% environ).

L'observation des pyrocarbones est couramment effectuée en microscopie optique en lumière polarisée. Ils se caractérisent alors par des croix de Malte de différents aspects selon leur degré d'anisotropie.

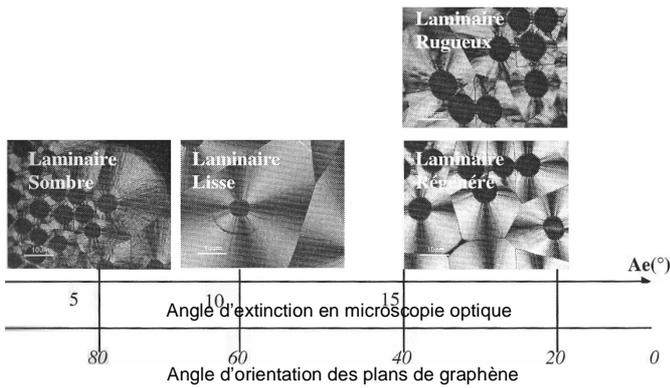


Figure 10 : Types de pyrocarbones répartis en fonction de leur anisotropie de texture

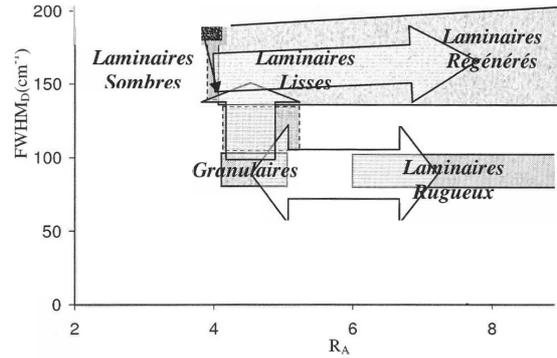


Figure 11 : Diagramme structure/texture (Largeur à mi-hauteur des bandes Raman en fonction du rapport d'anisotropie Raman)

Les pyrocarbones peuvent en effet être plus ou moins anisotropes, ils sont ainsi classés en plusieurs catégories : laminaire sombre, laminaire lisse, laminaire rugueux et laminaire régénéré (figure 10). L'anisotropie de texture s'avère cependant insuffisante pour différencier les pyrocarbones, il est nécessaire de prendre en compte les défauts structuraux, ce qui a débouché sur la classification de la figure 11 [VALL 2004].

Le pyrocarbone laminaire rugueux se caractérise par une forte anisotropie, une importante aptitude à la graphitisation et des propriétés proches de celles du graphite.

Après la densification, une graphitisation partielle de la matrice peut être obtenue avec un traitement thermique haute température.

D'autres précurseurs tels que les résines ou les brais peuvent être utilisés pour obtenir des matrices carbonées.

3.3. Oxydation des composites C/C [SAVA 1993, LABR 1998, DUVI 1997]

Lors de l'oxydation, les réactions principales qui ont lieu sont les suivantes:



La réactivité des composites C/C est fonction de la microtexture (orientation des cristallites) et de la structure de leurs constituants ainsi que du taux d'impuretés catalytiques qu'ils contiennent.

Certaines caractéristiques de l'oxydation des composites C/C sont données ci-après.

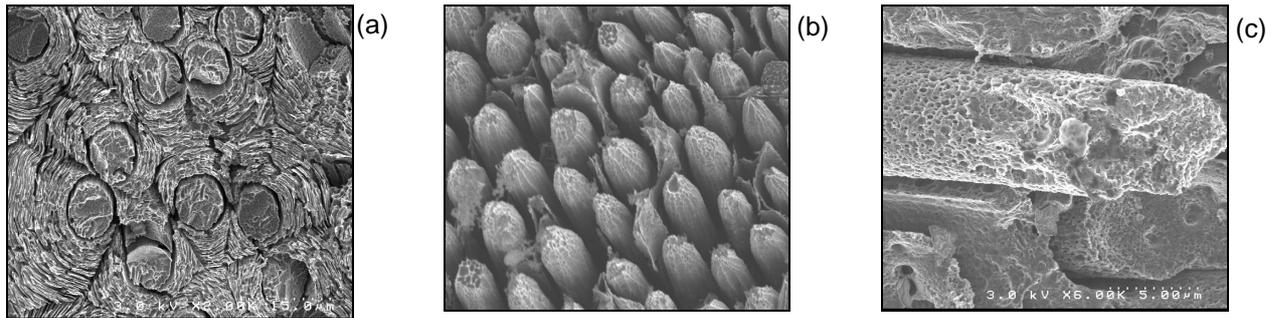


Figure 12: Clichés MEB – Composite C/C oxydé 1 h (a) et 4 h (b) et (c) à 650°C

L'oxydation se fait préférentiellement à l'interface fibre/matrice, ceci s'explique par la décohésion entre la fibre et la matrice qui favorise la diffusion de l'oxygène. Le second site d'attaque préférentiel des composites C/C correspond aux joints de croissance des gaines de pyrocarbone (figure 12 a).

Au fur et à mesure de la progression de l'oxydation, le diamètre des fibres diminue, puis l'extrémité des fibres prend progressivement une forme de pointe. La disparition du pyrocarbone est due à une différence de réactivité entre la fibre et la matrice (figure 12 b).

L'oxydation des matériaux carbonés se caractérise également par des attaques catalytiques, sous air humide notamment (présence de calcium ou de sodium), attaques qui se traduisent par la présence de cratères sur la matrice PyC ou sur les fibres (figure 12 c). Les cinétiques d'oxydation sont cependant plus rapides sous air sec que sous air humide, la vapeur d'eau jouant un rôle d'inhibiteur en saturant les sites actifs.

Un traitement thermique à haute température améliore globalement la résistance à l'oxydation des composites C/C, grâce à une meilleure organisation cristalline du pyrocarbone.

3.4. Comportement tribologique des composites C/C

Le comportement tribologique des composites C/C est plus complexe que celui du graphite. Il est régi à la fois par des paramètres thermiques, mécaniques et physico-chimiques qui sont interdépendants les uns des autres, d'où la difficulté d'identifier quels sont les plus significatifs. Par ailleurs, l'addition de nouveaux paramètres liés à l'hétérogénéité du matériau (nature des fibres et de la matrice, porosité, interface fibre/matrice) rend plus difficile la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du frottement.

Les propriétés tribologiques des composites C/C ont souvent été étudiées à partir d'essais en frottement continu sur tribomètre pion-disque [LOCH 1998, GOUI 2004] ou disque-disque. Les études sur le comportement des C/C en simulation de freinage (en configuration disque/disque), rarement publiées, ont l'avantage de se rapprocher le plus possible des conditions réelles de fonctionnement d'un frein [FRAN 2003].

3.4.1. Comportement en usure et en frottement

Transitions de frottement

Deux régimes de frottement sont observés :

- un régime de frottement bas,
- un régime de frottement haut.

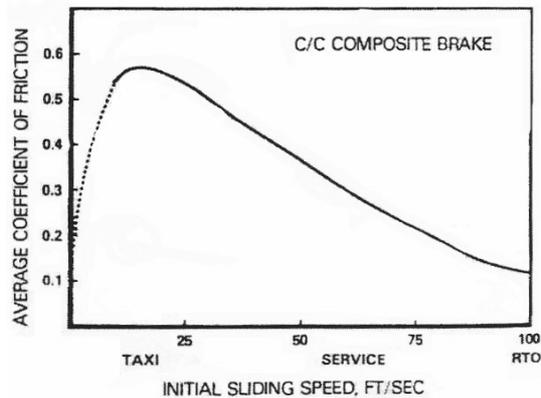


Figure 13 : Coefficient de frottement moyen des composites C/C [AWAS 1988]

La figure 13 a été obtenue à partir d'essais de simulation de freinage. Elle représente la variation du μ moyen en fonction de la vitesse initiale (liée à l'énergie du freinage) et permet de balayer les énergies de l'ensemble des freinages aéronautiques (taxiage, atterrissage, RTO).

A faible énergie, le coefficient de frottement se situe entre une valeur de 0,1 et 0,2, c'est le régime de frottement bas.

La transition vers le régime de frottement haut a ensuite lieu, la valeur élevée du μ (0,4-0,5) est due à l'action abrasive du 3^{ème} corps pulvérulent.

Avec l'augmentation de la vitesse ou de l'énergie, le coefficient de frottement chute.

Les essais tribologiques réalisés en frottement continu rendent compte de la transition frottement bas / frottement haut (figure 14). Au moment de la transition, la température est de l'ordre de 150-200°C [YEN 1996b].

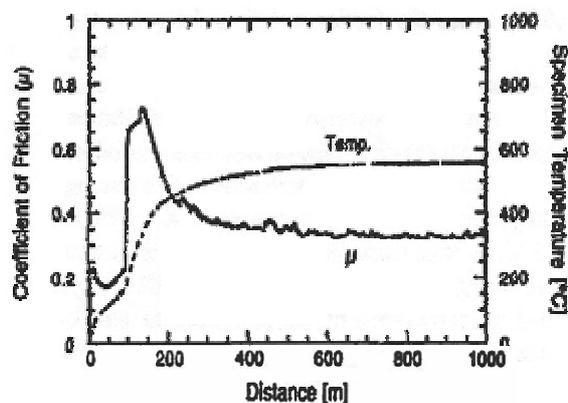


Figure 14 : Coefficient de frottement dynamique– Essai disque/disque sur un composite brai/résine phénolique [YEN 1996b]

Comportement en usure

La figure 15 représente le comportement en usure caractéristique des composites C/C.

L'usure faible associée au régime de frottement bas des freinages de très basse énergie n'apparaît pas sur la courbe. Les freinages de basse énergie correspondant aux freinages de taxiage se caractérisent par une usure élevée. Les surfaces frottantes ont alors une apparence mate et grise due à la présence de débris d'usure sous forme de particules pulvérulentes. Ces énergies de freinage coïncident avec la transition frottement bas/frottement haut. Pour des valeurs d'énergie intermédiaire, l'usure se stabilise à un niveau faible, ce qui coïncide avec la mise en place d'un film de particules. De par la présence de ce film stable et cohésif avec les premiers corps, l'aspect visuel de la surface est lisse et noir. Pour les freinages d'énergie élevée, le taux d'usure augmente, en relation avec l'oxydation du carbone à haute température (dès 450-500°C). La surface frottante se distingue là encore par la présence de débris pulvérulents.

La courbe d'usure des composites C/C se caractérise ainsi par une bosse d'usure à basse énergie, puis par une stabilisation de l'usure pour les freinages d'énergie intermédiaire, enfin, l'usure augmente linéairement à partir de 450-500°C, pour les freinages d'énergie élevée.

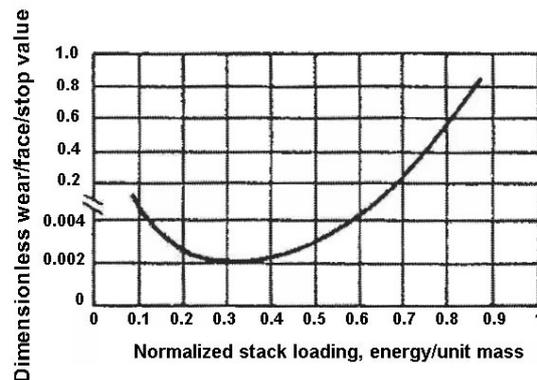


Figure 15 : Comportement en usure des composites C/C [TATA 1989]

Les régimes de frottement et l'usure des composites C/C dépendent cependant de plusieurs paramètres :

- physico-chimiques : l'atmosphère est un paramètre déterminant du comportement en frottement des composites C/C. Des taux d'humidité relative (> 90%) conduisent systématiquement à l'obtention de régimes de frottement bas [CHEN 1996a]. Sous argon, seul le régime de frottement haut est observé. L'influence de la physico-chimie est explicitée dans la suite. La friction des composites C/C dépend aussi de la nature et de la microstructure des constituants du composite [CHEN 1994, OZCA 2005], de la porosité, des propriétés thermomécaniques [BYRN 2001].
- mécaniques : l'augmentation de la pression et/ou de la vitesse favorise l'apparition de la transition frottement bas/frottement haut [CHEN 1995 et 1996b, GILM 1994]. Le troisième corps est également impliqué dans le comportement tribologique des composites C/C, son action sera détaillée au paragraphe 3.4.3.

3.4.2. Rôle de la chimie superficielle

Comme pour le graphite, la chimie superficielle des surfaces frottantes joue un rôle important dans la friction des composites C/C.

Le frottement induit une élévation de la température. Le déclenchement de la transition vers 150-200°C est le résultat d'une désorption des molécules d'eau, les liaisons pendantes très énergétiques sont ainsi actives et entraînent l'augmentation des interactions adhésives entre surfaces frottantes et ainsi la hausse du coefficient de frottement.

Un régime stable s'installe si les conditions critiques sont dépassées, sinon des pics transitoires peuvent se manifester. Gilmore les explique ainsi : le passage en frottement haut est provoqué par l'épuisement des réservoirs locaux, l'usure de la zone concernée transfère la portance de la charge vers d'autres zones, où des réservoirs sont encore disponibles. Le frottement bas reprend, faisant apparaître un pic transitoire [GILM 1994].

Yen et al. notent une seconde transition de frottement vers 650-700°C correspondant à la désorption de l'oxygène (figure 16). Le départ des fonctions oxygénées à haute température additionné aux phénomènes d'oxydation seraient à l'origine de l'augmentation de l'usure au-delà de 500°C.

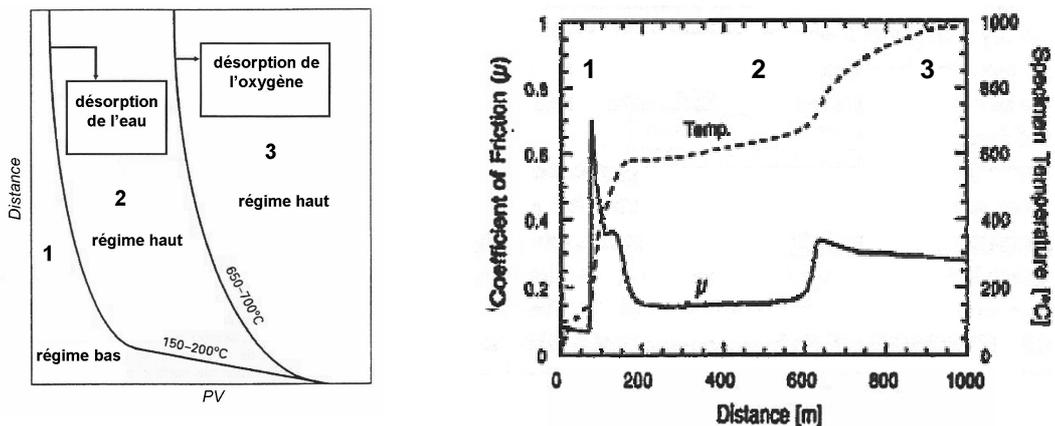


Figure 16 : Régimes de frottement et d'usure en fonction de la sévérité du contact [YEN 1996b et 1997]

3.4.3. Le 3^{ème} corps

Les propriétés tribologiques des composites C/C sont également régies par le 3^{ème} corps.

Les taux d'usure sont les plus élevés lors des freinages de taxiage à froid, l'usure observée au moment de l'atterrissage est plus faible [FRAN 2003]. Awasthi et Wood [AWAS 1988] ont étudié le comportement tribologique des composites C/C en fonction des différentes conditions de freinage (taxiage, freinage de service et RTO). Ils ont proposé un mécanisme d'usure à partir des observations des surfaces usées qui tient compte de la formation, de la délamination et de la régénération du 3^{ème} corps. Ainsi, ils attribuent l'usure faible des matériaux observée lors des freinages d'atterrissage à la formation d'un film protecteur.

La morphologie du 3^{ème} corps a fait l'objet de nombreuses études et a ainsi été corrélée avec le frottement et l'usure.

Un 3^{ème} corps constitué de particules fines et compactées formant un film fin lisse et réfléchissant (type I) est favorable à l'obtention d'un frottement bas. Au passage de la transition vers le régime de frottement élevé, des particules plus grosses, pulvérulentes et non-cohésives, formant des bandes concentriques noires, favorisent un coefficient de frottement élevé et une usure importante par abrasion (type II). La compaction de ce 3^{ème} corps et sa transformation en un film cohésif, dense, plus épais que le premier et adhérent aux premiers corps, donnant des bandes concentriques claires (type III) permet de protéger les surfaces, diminuant l'usure et le frottement [MURD 1991, CHEN 1994, LEE 1996, 1997 et 1999, JU 2000, YEN 1994].

Le comportement des C/C en simulation de freinage dépend des caractéristiques du 3^{ème} corps formé, elles-mêmes dépendantes de l'environnement et de la sévérité du contact.

Ainsi, au cours des taxiages à froid, deux types de films coexistent (alternance de bandes concentriques mates et brillantes), mais le film mince de particules agglomérées (film type I) n'est pas assez épais et l'action abrasive des gros débris (film type II) prédomine. Le coefficient de frottement est élevé, mais ce sont dans ces conditions que l'usure des disques est la plus importante.

Lors des freinages d'atterrissage, un film de transfert lisse, fortement adhésif protège les surfaces (type III). L'usure est faible, le coefficient de frottement reste élevé.

A partir de 450°C, l'usure par oxydation s'ajoute à l'usure mécanique (abrasive ou adhésive). Par ailleurs la désorption des molécules d'oxygène favorise la perte de la cohésion du film de transfert.

Après un freinage de détresse, les disques présentent des bandes sombres et brillantes, un état de surface attribué aux différences de pression à l'échelle locale.

4. Les composites à matrice céramique appliqués au freinage aéronautique

Les composites C/C constituent une solution adéquate pour le freinage aéronautique depuis plus de 30 ans. Ils présentent cependant quelques inconvénients : un coût de fabrication élevé, des taux d'usure importants au cours des freinages de taxiage, une faible résistance à l'oxydation au delà de 450°C et des coefficients de frottement variable en fonction des énergies. La bosse d'usure observée à basse température représente près de 60% de l'usure totale du frein [FRAN 2003]. La diminution de l'usure aux basses énergies constitue donc un enjeu important dans le milieu industriel. De nombreuses études ont eu pour but d'améliorer les propriétés de friction des C/C. La substitution d'une partie de la matrice de carbone par une céramique peut être une solution pour lisser ce pic d'usure.

L'utilisation des céramiques en frottement ne repose que sur des critères subjectifs, par exemple, leur dureté est souvent considérée comme synonyme de bonne résistance à l'usure. De

plus, les céramiques se caractérisent souvent par des propriétés chimiques et mécaniques stables jusqu'à des températures élevées. Par ailleurs, l'oxydation des céramiques joue certainement un grand rôle dans le frottement.

Le frottement céramique sur céramique est mis à profit pour les problèmes d'abrasion, de température élevée, d'ambiance chimique agressive : joints à glace de robinets mélangeurs, systèmes d'étanchéité sur fours de calcination, joints et paliers pour l'industrie chimique, prothèses articulaires...

Les céramiques sont utilisées contre d'autres matériaux surtout pour lutter contre l'usure : outils, filières, guide-fils, appareils de sablage, pistons ou têtes de pistons automobiles, butées, coussinets, ...

Reste que l'utilisation de ces matériaux plus ou moins fragiles est toujours contrariée en frottement par une tendance à la fissuration.

Les premières tentatives qui visaient à utiliser des céramiques dans le freinage aéronautique étaient basées sur les céramiques monolithiques et les cermets. Cependant, des propriétés mécaniques inadéquates souvent liées à leur fragilité ont rendu ces tentatives infructueuses. La recherche s'est ainsi orientée vers les composites à matrice céramique qui offrent l'avantage de conserver les propriétés des céramiques tout en possédant de bonnes propriétés mécaniques.

Les deux premiers candidats proposés, eu égard à des critères thermo-mécaniques, ont été le carbure de bore B_4C et le carbure de silicium SiC .

4.1. Composites à matrice borée

B_4C a l'avantage de faire partie des matériaux les plus durs derrière le diamant et le nitrure de bore cubique. Par ailleurs, sa capacité calorifique est plus importante que celle du carbone et du SiC . Quelques brevets mentionnent l'intérêt des matrices à base de B_4C en tant que matériaux de friction.

Des composites C/B_4C ont été étudiés pour des applications en freinage aéronautique (la matrice est déposée par CVI) [SHIN 2005]. Testés en configuration disque/disque, ils se caractérisent par des propriétés tribologiques excellentes pour les freinages de basse énergie puisque les coefficients de frottement moyens sont élevés (0,64 pour les taxiages, entre 0,45 et 0,5 pour l'atterrissage et 0,42 pour le RTO) et les taux d'usure sont faibles par rapport aux composites C/C pour les freinages d'énergie égale ou inférieure à 50% de l'énergie des freinages d'atterrissage (figure 17). Cependant, les coefficients de frottement dynamiques varient fortement au cours d'un freinage, commençant à 0,2 pour finir en fin de freinage à 0,6. Par ailleurs, pour des énergies correspondant aux freinages d'atterrissage, le taux d'usure augmente de façon importante.

B_4C n'a cependant jamais conduit à des applications de freinage aéronautique, notamment en raison d'une mise en œuvre difficile.

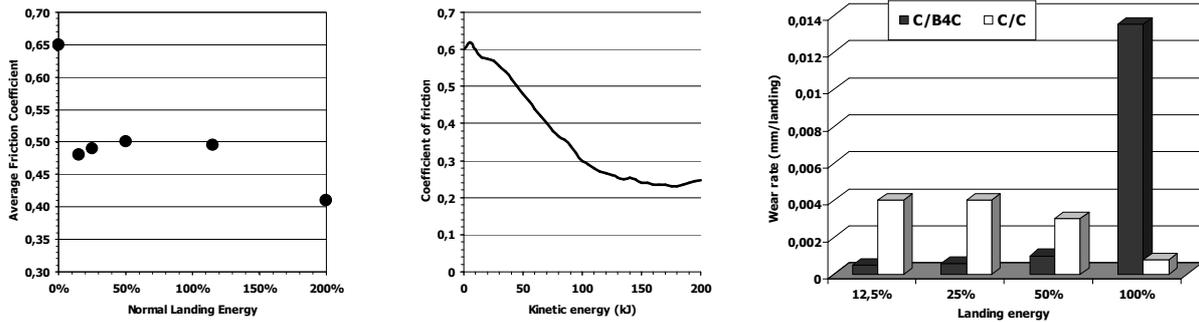


Figure 17 : μ moyens, μ dynamique en RTO et taux d'usure de composites C/B4C [SHIN 2005]

Le nitrure de bore, introduit par voie liquide dans la matrice, a également été proposé comme candidat possible pour améliorer les propriétés tribologiques des composites C/C [SEGH 2004]. Le comportement des composites C/C-BN a été évalué via un dispositif de simulation de freinage en configuration disque/disque et comparé à celui des composites C/C (figure 18). L'usure est plus faible quel que soit le niveau d'énergie considéré. La formation d'un film stable de particules se fait à plus basse énergie (200 kJ mol⁻¹ pour les C/C-BN contre 300 kJ mol⁻¹ pour les C/C). La diminution de l'usure à haute température est attribuée au nitrure de bore qui présente une forte résistance à l'oxydation jusqu'à 800°C. Le coefficient de frottement moyen est plus faible (entre 0,2 et 0,3) mais moins sensible à la température que les composites C/C, il a une valeur stable sur tout le domaine énergétique testé, ce qui est une propriété intéressante vis à vis de l'application de ces matériaux au freinage aéronautique. Les auteurs affirment observer un coefficient de frottement élevé en freinage de détresse. Cependant, aucune remarque relative à la stabilité du μ dynamique n'est faite. En effet, l'utilisation du bore dans la matrice des composites de friction doit conduire à la formation de B₂O₃, un oxyde qui est liquide dès 450°C. Sa présence dans le contact ne serait donc pas compatible avec un comportement stable du μ en RTO.

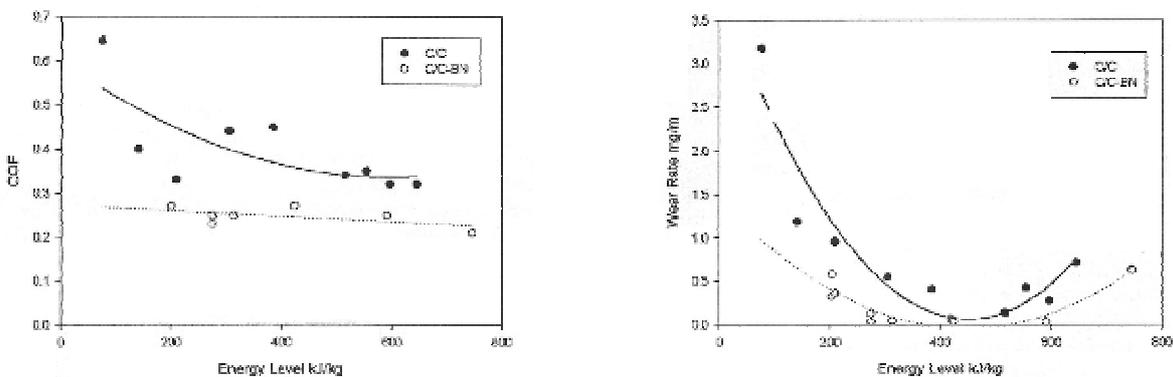


Figure 18 : μ moyens et taux d'usure de composites C/C-BN

4.2. Composites à matrice SiC

La majorité des études relatives à la friction des composites fibreux à matrice céramique concerne les composites à matrice SiC. La présence de SiC dans la matrice conduit en effet à des propriétés tribologiques intéressantes, ce qui a fait l'objet de plusieurs brevets [FROB 1987, LACO 1991, KREN 1994, 2000 et 2002, HANZ 2003]. Des composites à matrice SiC ont d'ailleurs fait leurs preuves en freinage automobile, des modèles de sport ou haut de gamme en sont équipés. Dans le domaine aéronautique, leur utilisation n'a pas été validée.

La matrice SiC est essentiellement introduite de deux façons : par CVI (Chemical Vapor Infiltration) [LACO 1991] ou par RMI (reactive melt infiltration) [KREN 1994]. Le procédé RMI implique la présence de silicium libre.

Fillon s'est intéressé à l'ajout de faibles quantités de SiC dans la matrice (0,5 à 6% en volume), Fouquet a étendu l'étude à des quantités plus importantes (jusqu'à 60%) [FILL 1999, FOUQ 2003]. L'association d'essais sur tribomètre pion-disque et de tests en simulation de freinage a permis d'acquérir des éléments de compréhension concernant l'action du carbure de silicium sur les propriétés tribologiques des composites.

La valeur élevée du μ est un atout pour une application de ces matériaux en freinage aéronautique. Les coefficients de frottement obtenus avec l'ajout de SiC sont supérieurs à ceux des composites C/C, avec une valeur moyenne entre 0,5 et 0,7 (figure 19). Deux mécanismes peuvent expliquer ce résultat :

- l'action abrasive des particules de SiC présentes aux niveaux des aspérités des premiers corps et dans les débris de 3^{ème} corps circulant dans le contact,
- des énergies de rupture élevées des liaisons Si-C.

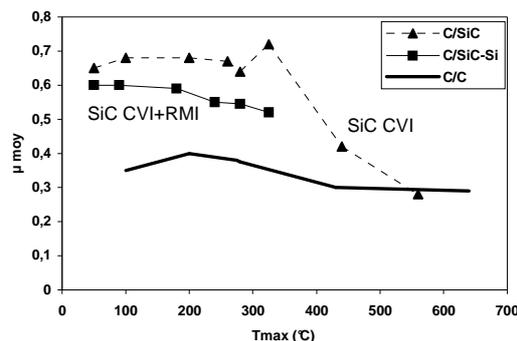


Figure 19 : Composites à matrice SiC - Coefficient de frottement moyen – Essais en simulation de freinage [FOUQ 2003]

Par ailleurs, les durées de vie des composites à matrice SiC testés en simulation de freinage sont généralement plus élevées dès lors que la cohésion des phases au sein du matériau est

assurée. Dans le cas des composites élaborés par RMI, le silicium libre assure la liaison entre les différents grains de SiC. Une diminution de l'usure est observée, notamment au niveau des freinages de basse énergie correspondant aux freinages de taxiage. L'introduction du carbure de silicium dans la matrice des composites de friction permet de lisser la bosse d'usure caractéristique des composites C/C [LACO 1991, KREN 2002, HANZ 2003].

La réalisation d'essais sur tribomètre pion-disque fournit des éléments de compréhension de ce phénomène [FOUQ 2003]. Les composites C/C présentent deux régimes de frottement, bas et haut, et la transition entre les deux, résulte de la désorption des molécules d'eau vers 150-200°C. Cette transition de frottement est également observée avec les composites à matrice SiC mais à une température inférieure (30-40°C).

Dans le cas des composites étudiés par Fouquet, contenant de grandes quantités de SiC par rapport au carbone, l'abaissement de la température de transition frottement bas/frottement haut pourrait s'expliquer par la capacité moindre, qu'a le carbure de silicium, à fixer des fonctions oxygénées et donc des molécules d'eau.

Pour des taux volumiques de SiC nettement moins prépondérants par rapport aux taux de carbone, cette explication n'est plus valable. Le départ des molécules d'eau présentes au sein du matériau carboné serait alors lié à des échauffements locaux dans le contact, provoqués par le frottement du SiC.

Dans les deux cas, un film stable formé de fines particules cohésives de SiC et de carbone se mettrait en place à très basse énergie, protégeant ainsi les premiers corps. La bosse d'usure, résultat du changement de régime, n'est alors plus présente.

Cependant, alors que ces matériaux se caractérisent par des taux d'usure faibles pour les freinages de basse énergie, l'usure à haute énergie est plus importante que celle des composites C/C.

De plus, la réalisation d'essais en simulation de freinage sur les composites à base de SiC montre que ces matériaux ont des inconvénients majeurs en freinage de détresse où les températures peuvent atteindre 2000°C. En effet, en RTO, le coefficient de frottement chute jusqu'à devenir insuffisant (0,1) et remonte brutalement en fin de freinage (figure 20). Ces variations sont typiques des composites à matrice SiC.

La diminution du coefficient de frottement au début du freinage est la conséquence de la formation, sur une fraction importante de la surface de contact, d'un film aux propriétés lubrifiantes, constitués de nanoparticules agglomérées et liées entre elles par de la silice. La silice deviendrait visqueuse et jouerait le rôle de lubrifiant. Des phénomènes de recristallisation dus à la réaction de la silice avec le carbone expliqueraient la remontée abrupte du μ en fin de freinage.

La présence de silicium libre dans la matrice, résultant de l'utilisation du procédé de siliciuration, engendre un coefficient de frottement globalement élevé et irrégulier (entre 0,2 et 0,7) ainsi que des phénomènes acoustiques (vibrations, bruits), en relation avec un mécanisme de frottement de type adhésif. Il y a également des risques de fusion du silicium ($T_{\text{fusion Si}} = 1410^\circ\text{C}$), ce qui favorise l'occurrence de réactions chimiques et l'instabilité du freinage.

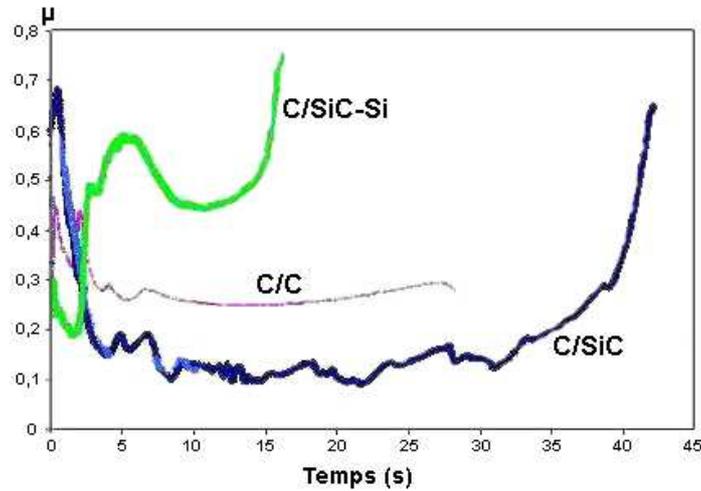


Figure 20 : Composite à matrice SiC - Coefficient de frottement dynamique en RTO – Essai en simulation de freinage [FOUQ 2003]

L'observation des disques C/SiC-Si révèle la formation de bandes concentriques, reflets des différences morphologiques des différentes zones (figure 21). Cette hétérogénéité de surface résulte de la multiplicité des réactions chimiques qui ont eu lieu au cours du freinage de détresse.

Le comportement tribologique des composites à matrice SiC se distingue ainsi :

- à basse énergie (taxiage), des coefficients de frottements élevés et un lissage de la bosse d'usure,
- à haute énergie (atterrissage), une augmentation de l'usure,
- en RTO, une chute du coefficient de frottement et une remontée brutale en fin de freinage. Par ailleurs, la présence de silicium libre engendre des phénomènes de fusion-solidification.

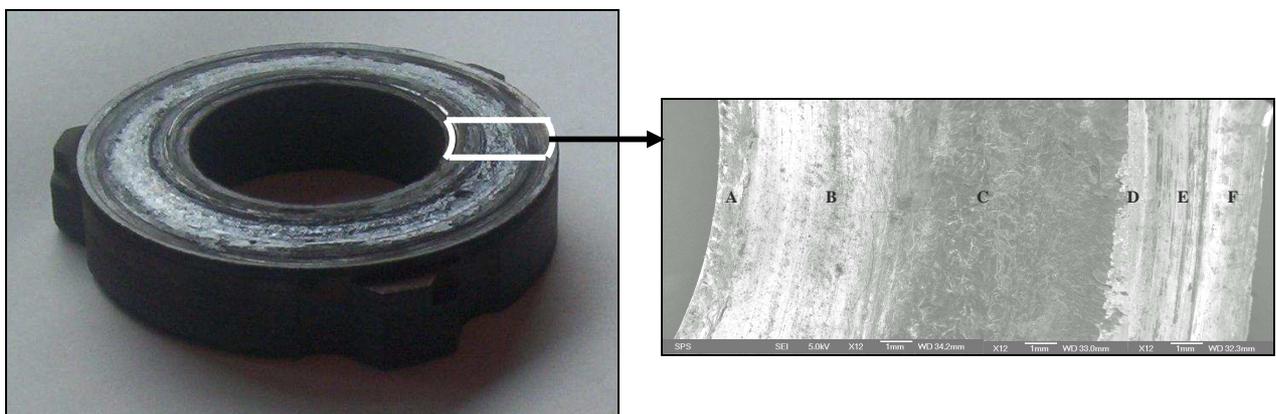


Figure 21 : Epreuves C/SiC-Si après un essai de freinage de détresse [FOUQ 2003]

4.3. Composites à matrice SiC et B₄C

Dans le cas de composites siliciurés, des études ont montré que la taille importante des grains de SiC noyés dans la phase silicium (> 20 µm) était responsable des taux d'usure élevés à haute température [LAU 2003]. Il s'agissait alors de réduire la taille des grains de SiC afin de réduire l'usure des matériaux lors des freinages d'énergie élevée.

La figure 22 compare les taux d'usure et les coefficients de frottement moyens pour des composites C/C, C/C-SiC-Si et C/C-B₄C-SiC-Si [LAU 2003]. Les composites sont élaborés via des techniques voie liquide à partir de barbotines de poudres et d'imprégnations par du silicium liquide. D'après les auteurs, les taux d'usure élevés observés sur les composites C/C-SiC à haute énergie seraient liés à la taille trop importante des grains de SiC. La présence du carbure de bore limiterait la croissance des grains de SiC. Les composites dont la matrice contient du B₄C présente une usure beaucoup moins élevée que les C/C tout en maintenant des coefficients de frottement élevés autour de 0,4 sur toute la gamme de sollicitations. L'uniformité des μ en fonction de la pression appliquée est un point positif qui pourrait satisfaire des applications en freinage aéronautique mais aussi pour les trains ou les camions.

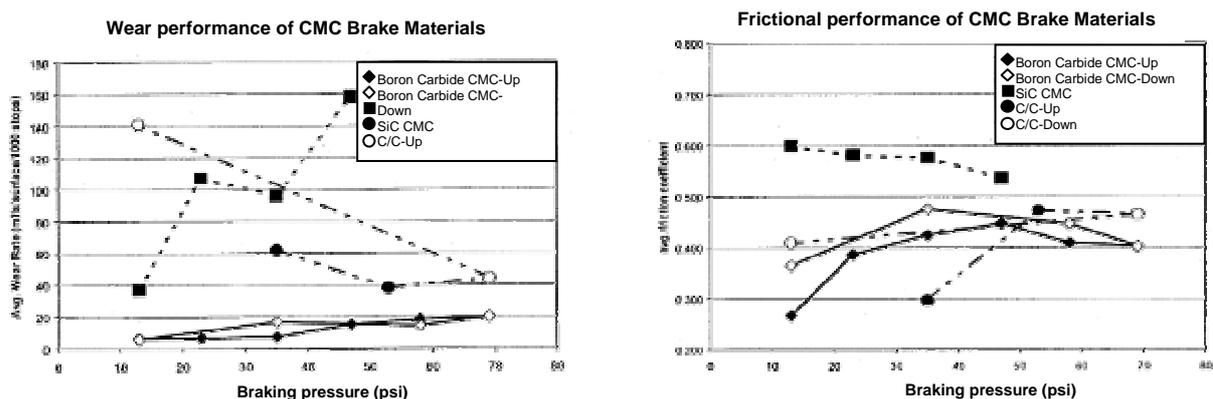


Figure 22 : Comportement en usure et en frottement de composites à matrice B₄C et SiC [LAU 2003]

4.4. Choix d'un autre carbure

L'objectif est d'améliorer la durée de vie des composites C/C en freinage aéronautique. Il s'agit d'associer les propriétés des composites à renfort fibreux et matrice carbone à celles des céramiques.

Le lissage de la bosse d'usure obtenu avec les composites C/C-SiC est encourageant et justifie de s'intéresser à un ajout de carbure dans la matrice des composites de friction.

Une étude préliminaire a permis de définir les carbures à introduire dans la matrice des composites ainsi qu'un procédé d'élaboration.

4.4.1. Critères de choix

Les carbures peuvent être classés selon quatre catégories [OYAM 1996, PIER 1996]:

- les carbures interstitiels formés par les métaux de transition des colonnes IV, V et VI,
- les carbures covalents B_4C et SiC ,
- les carbures intermédiaires formés par les métaux de transition des groupes VII et VIII,
- les carbures ioniques formés par les éléments des colonnes I, II et III et le carbure d'aluminium Al_4C_3 .

Les trois paramètres que sont la différence d'électronégativité entre le carbone et le métal, les rayons atomiques et les caractéristiques des liaisons entre les atomes, jouent un rôle essentiel dans la formation des carbures.

L'application au freinage aéronautique nécessite la sélection d'un carbure réfractaire en raison des hautes températures générées par le frottement des disques les uns contre les autres, jusqu'à 2000°C en freinage de détresse. Le choix des carbures réfractaires exclut les carbures intermédiaires et les carbures ioniques qui se caractérisent par des températures de fusion inférieures à 1800°C et/ou par une instabilité chimique. Témoin en est le carbure d'aluminium Al_4C_3 qui présente une forte tendance à absorber l'humidité, formant du méthane selon la réaction :



La cinétique de cette réaction est faible à température ambiante mais augmente avec la température. Al_4C_3 ne convient donc pas à une utilisation en freinage aéronautique.

Le tableau 3 répertorie quelques caractéristiques des principaux carbures réfractaires (interstitiels et covalents) et de leurs oxydes. Les valeurs données dans le tableau sont à prendre avec précaution, elles peuvent en effet varier en fonction des conditions dans lesquelles elles ont été déterminées.

Le carbure de silicium est écarté du fait de son effet non voulu sur le coefficient de frottement en freinage de détresse.

Un frein fonctionne en atmosphère oxydante et les températures peuvent atteindre 2000°C en RTO. En admettant que ce soit la silice formée lors du freinage qui entraîne l'instabilité du coefficient de frottement, le principal critère de choix parmi les carbures étudiés est la température de fusion des oxydes associés aux carbures. Les carbures de B, Nb, Cr, Mo, V, ont ainsi été éliminés en raison des températures de fusion des oxydes trop faibles.

Les carbures de tantale et de tungstène se caractérisent par des densités trop élevées (14,5 et 15,8) étant donné l'utilisation en aéronautique.

Restent les carbures des métaux de transition de la colonne IV A, TiC, ZrC et HfC. Les carbures de zirconium et d'hafnium conduisent à des oxydes dont la température de fusion est

supérieure à 2000°C (2700 et 2800°C respectivement) . La densité de ZrC (6,56), la moitié de celle de HfC (12,5), ainsi qu'une mise en œuvre plus facile et d'un coût moins élevé permettent d'orienter le choix vers le carbure de zirconium. L'introduction de ZrC conduira toutefois à une augmentation de la densité puisque les composites C/C ont une densité de 1,8 g cm⁻³ environ. En considérant l'argument densité, le carbure de titane est le plus intéressant des trois avec une densité de 4,9. Son oxydation peut conduire à la formation de plusieurs oxydes (TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₂O₅, Ti₃O₅) qui pourraient être instables et réagir au sein du contact entre les disques. De ce point de vue, ZrC et HfC, qui sont associés à un seul oxyde, sont plus intéressants.

En tenant compte de ces remarques et de la nécessité de s'orienter vers un nombre limité de matériaux, deux carbures ont été sélectionnés, TiC et ZrC. Leurs propriétés sont très similaires (tableau 4).

Carbure	T°fusion (°C)	Densité	T°oxydation (°C)	Oxyde	T°fusion (°C)
B ₄ C	2470	2,52	800	B ₂ O ₃	450
SiC	2700	3,21	800	SiO ₂	1700
TiC	3160	4,92	400	TiO TiO ₂ Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O ₅ Ti ₃ O ₅	1750 1825 1850 1780 2150
VC V ₂ C	2700 2165	5,48 5,6		VO V ₂ O ₃ V ₂ O ₄ V ₂ O ₅	1790 2070 1545 670
Cr ₃ C ₂ Cr ₇ C ₃ Cr ₂₃ C ₆	1800 1755 1500	6,68 6,9	750 900	Cr ₂ O ₃ CrO ₂ CrO ₃	2265 300 190
ZrC	3540	6,56	400	ZrO ₂	2700
NbC	3500	7,82	250	NbO Nb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ NbO ₂	1500 2000
MoC Mo ₂ C Mo ₃ C ₂	2690 2500	8,7 9,12	400	Mo ₂ O ₃ MoO ₂ MoO ₃ Mo ₂ O ₅	800 1155
HfC	3928	12,67		HfO ₂	2800
TaC Ta ₂ C	4000 3400	14,50 15,2	500	Ta ₂ O ₅	1877
WC W ₂ C	2800 2785	15,8 17,3	400	WO ₂ WO ₃ W ₄ O ₁₁	1500 1472 800
ThC ThC ₂	2625 2655	10,7 9,6		ThO ₂	3050

Tableau 3 : Densités et températures de fusion des carbures et de leurs oxydes associés [WEIM 1997, ROBI 2004]

	Densité	Température de fusion (°C)	Conductivité thermique (W/mK)	Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/K$)	Module Young (GPa)	Microdureté (GPa)	Résistance compression (MPa)	Tenacité K_{1C} (Mpa.m ^{1/2})
ZrC	6,5	3540	25-30	7	500	20	830	2,8
TiC	4,9	3000	17-20	8	500	30	1380	2
SiC	3,2	2700	30-40	5-5,5	400-450	30	4600	4,6

Tableau 4 : Comparaison des propriétés des carbures ZrC, TiC et SiC [WEIM 1997]

4.4.2. Propriétés du ZrC et du TiC

Le zirconium et le titane font partie des métaux de transition de la colonne IV A. Leur masse volumique est respectivement de $6,51 \text{ g cm}^{-3}$ et $4,5 \text{ g cm}^{-3}$ à température ambiante. Leur point de fusion respectif est donné à 1852°C et 1668°C .

ZrC et TiC sont des carbures réfractaires de grande dureté ayant une température de fusion de 3540°C et 3160°C . Quelques unes de leurs propriétés sont données dans le tableau 4.

Les diagrammes de phases Zr-C et Ti-C sont similaires (figures 23 et 24) et mettent en évidence la particularité du ZrC et du TiC à présenter une large gamme de compositions sous-stœchiométriques stables différentes (ZrC_{1-x} et TiC_{1-x}). La composition et l'arrangement des lacunes résultant de la sous-stœchiométrie influencent les propriétés du carbure.

La structure des deux carbures est de type NaCl : les atomes de Zr (ou de Ti) forment un réseau fcc, les atomes de carbone occupent les sites octaédriques. ZrC et TiC sont donc des carbures interstitiels. Zr et Ti sont deux fois plus gros qu'un atome de carbone ($1,55$ et $1,47$ contre $0,7 \text{ \AA}$), les atomes de carbone s'insèrent donc dans le réseau fcc de Zr ou Ti sans changement important du volume total. Le paramètre de maille de ZrC est de $4,70 \text{ \AA}$, celui du TiC de $4,33 \text{ \AA}$.

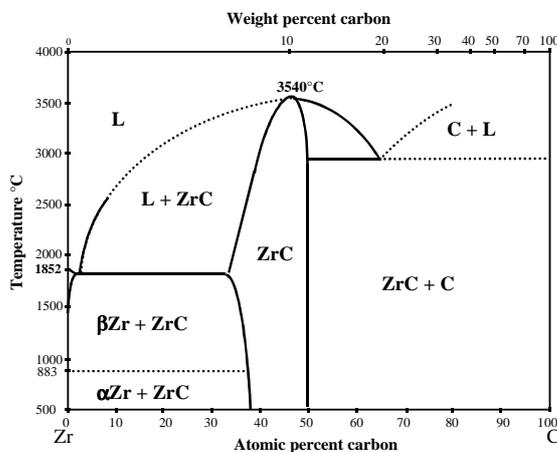


Figure 23 : Diagramme de phases Zr-C

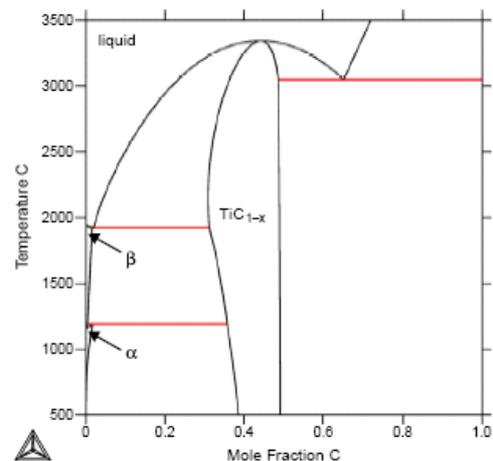


Figure 24 : Diagramme de phases Ti-C

4.4.3. Comportement à l'oxydation du ZrC et du TiC

Un frein d'avion fonctionne en milieu oxydant et à haute température. Ce paragraphe a pour but de faire un rappel du comportement du ZrC et du TiC sous atmosphère oxydante.

Le caractère protecteur ou non de la couche d'oxyde formée dépend de l'évolution des réactions d'oxydation au cours du temps. Il existe deux modèles cinétiques qui dépendent de la nature du revêtement produit par oxydation. S'il n'est pas protecteur (oxydation active), l'accès de l'oxygène au matériau n'est pas gêné et la cinétique est régie par une loi linéaire.

$$\frac{\Delta m}{S} = k_1 * t \quad \text{Équation 6}$$

Si la couche d'oxyde formée est protectrice (oxydation passive), la réaction d'oxydation est limitée par la diffusion des espèces gazeuses à travers cette couche suivant une loi parabolique.

$$\frac{\Delta m}{S} = k_2 \sqrt{t} \quad \text{Équation 7}$$

Avec Δm l'augmentation de masse due à l'oxydation, S la surface réactive, k_1 et k_2 des constantes de vitesse et t le temps d'oxydation.

Toutefois, les cinétiques d'oxydation sont parfois plus complexes, intermédiaires entre ces deux cas limites. Ceci peut s'expliquer par une modification de la composition chimique ou de la microstructure de la couche protectrice qui entraîne une variation de la vitesse de diffusion des espèces et par l'existence de régimes mixtes (diffusion + réaction).

Oxydation du ZrC

La littérature fait état de plusieurs articles concernant l'oxydation de poudres ou de cristaux de ZrC à différentes températures et pressions d'oxygène.

Shimada et al. ont étudié le comportement à l'oxydation de poudres de ZrC (diamètre moyen de 3,3 μm) entre 380 et 550°C et à différentes pressions d'oxygène [SHIM 1990]. Le carbure de zirconium se caractérise par une faible résistance à l'oxydation, s'oxydant à basse température, dès 380°C, quelle que soit P_{O_2} (figure 25a) [SHIM 1990 et 2002]. L'oxydation finit en revanche à différentes températures. Pour des P_{O_2} supérieures à 7,9 kPa, elle se termine à 600°C. En tre 2,6 et 4 kPa, le degré d'oxydation α , défini par le rapport entre le gain de masse et le gain de masse total théorique calculé en supposant la totale transformation du ZrC en ZrO_2 (équation 12), dépasse 100%. α se stabilise ensuite à 100%, la réaction étant fini à 700°C. Pour des P_{O_2} plus faibles, les cinétiques d'oxydation sont très lentes.

Les figures 25b et 25c donnent le comportement en oxydation des échantillons de poudres à P_{O_2} fixée et à différentes températures. Les courbes ont été tracées selon l'équation de Jander qui repose sur un régime diffusif (avec t , le temps et k , une constante) :

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = kt \quad \text{Équation 8}$$

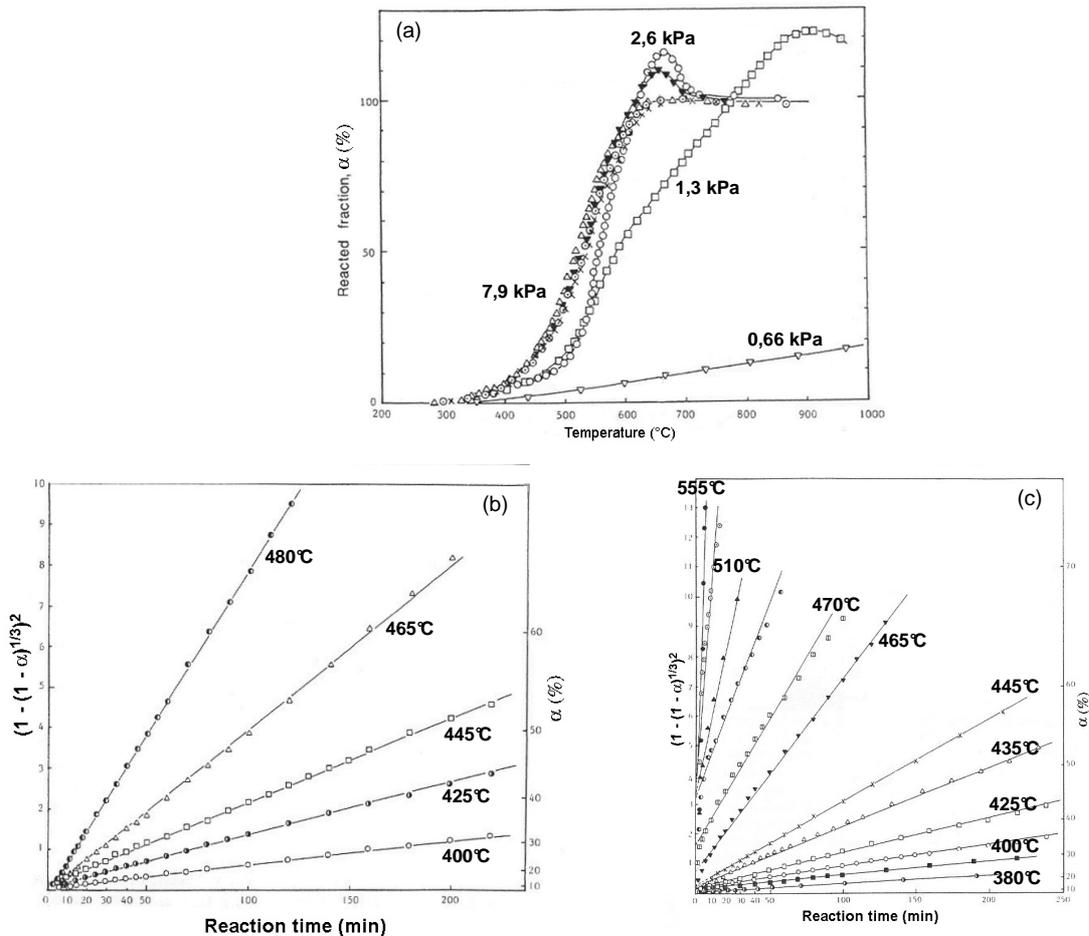


Figure 25 : Oxydation de poudres de ZrC (50 mg) – (a) Oxydation non-isotherme pour des pressions partielles en oxygène allant de 0,66 à 39,5 kPa (5°C/min) – (b) Oxydation isotherme à 1,3 kPa de 400 à 480°C – (c) Oxydation isotherme à 7,9 kPa de 380 à 555°C [SHIM 1990]

Des énergies d'activation ont pu être déduites. Corréliées à des observations microscopiques, à des analyses chimiques et structurales, elles permettent de différencier deux types de mécanismes en fonction de la température :

- $380^{\circ}\text{C} < T < 470^{\circ}\text{C}$: l'oxydation commence par la formation d'un oxycarbure $\text{ZrC}_x\text{O}_{1-x}$, résultant de la diffusion de l'oxygène dans le réseau de ZrC [SHIM 1990, RAMA 1994]. Le taux de substitution du carbone par l'oxygène peut atteindre 40%. La réaction d'oxydation est ensuite contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers une couche de ZrO_2 amorphe et dense qui se compose de nucléi de ZrO_2 cubique et de carbone. L'énergie d'activation est égale à 138 kJ/mol, compatible avec celle correspondant à l'oxydation du zirconium en dessous de 500°C (77 à 125 kJ/mol). Ainsi la gazéification du carbone se fait lentement, ce qui implique la présence de carbone au sein de la structure oxydée et des degrés d'oxydation qui dépassent 100% (figure 25a) [BARN 1988, SHIM 1990, RAMA 1994].

- $470^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$: la température facilite la cristallisation de ZrO_2 cubique, ce qui engendre la fissuration de la couche oxyde. Rama Rao et al. insistent sur le rôle essentiel du carbone libre

présent au sein de la structure oxyde, pour la stabilisation de la phase ZrO_2 cubique [RAMA 1994]. L'énergie d'activation est de 180 kJ/mol. La diffusion à travers la couche oxyde amorphe a lieu mais la diffusion, plus rapide, le long des joints des cristallites de ZrO_2 prédomine.

L'oxydation de cristaux de ZrC permet de préciser les mécanismes d'oxydation du carbure de zirconium, notamment par des observations MEB et TEM [SHIM 1995, 1996, 1998 et 2001]. Du ZrO_2 se forme en surface des monocristaux. La forme cubique apparaît notamment aux faibles températures (en dessous de $650^\circ C$) et pour des temps d'oxydation relativement courts (1 h). En augmentant la température et le temps (jusqu'à $1500^\circ C$), la forme monoclinique est observée, parfois coexistant avec la forme tétragonale [BARN 1988, SHIM 1998]. La stabilisation des formes tétragonale et cubique se ferait grâce à l'existence, respectivement, de contraintes et de carbone libre.

L'oxyde se compose de deux zones, les zones 1 et 2, qui conservent du carbone non oxydé dans leur structure, contenant ainsi respectivement 20 à 25 % at. et 7 à 10% at. de carbone (figure 26).

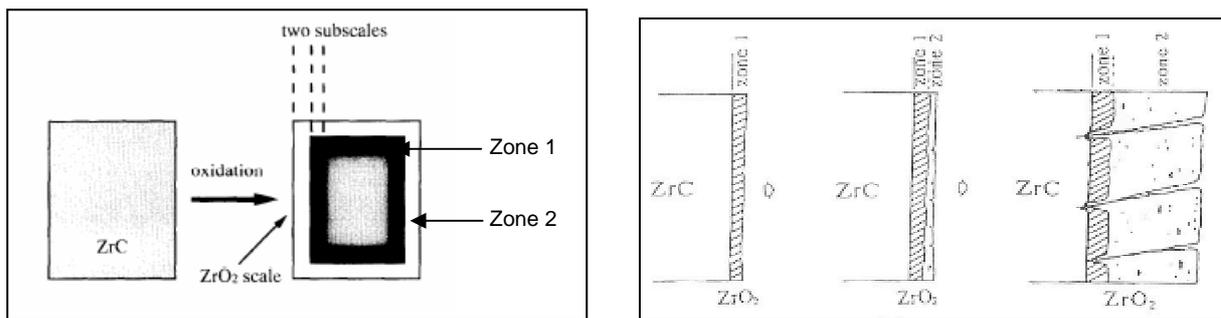


Figure 26 : Schéma de l'oxydation du ZrC [SHIM 1995 et 1998]

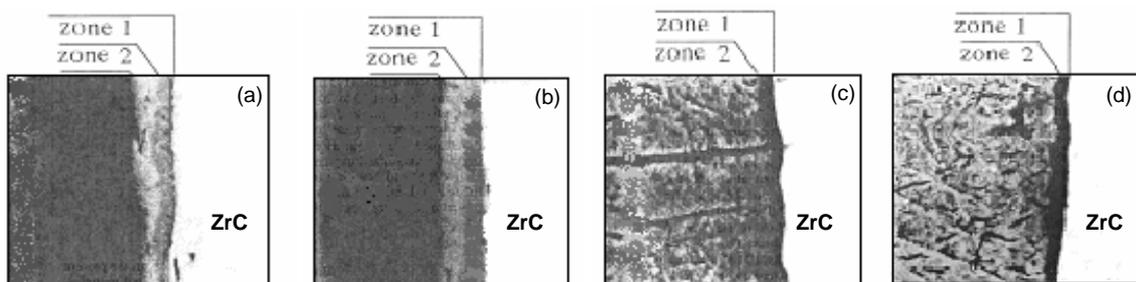


Figure 27 : Oxydation d'un monocristal de ZrC à $600^\circ C$ et $P_{O_2} = 2,6 \text{ kPa}$ – (a) 1 h – (b) 5 h – (c) 20 h – (d) 80 h [SHIM 1996]

La zone 1, adjacente au ZrC, apparaît noire et dense (figure 27). Elle se caractérise par une croissance parabolique, son épaisseur reste ensuite constante (2 à 3 μm), indépendante du temps d'oxydation (figure 28c). L'oxygène diffuse dans le réseau du ZrC, formant un oxycarbure ZrC_xO_{1-x} de

même structure que le carbure, à l'interface entre le ZrC et la zone 1. La diffusion de l'oxygène dans l'oxyde est compatible avec la croissance parabolique de la zone 1. La zone 1 est relativement dense et joue le rôle de barrière de diffusion pour l'oxygène. La détection de quantités importantes de carbone dans la zone 1 s'expliquerait par le fait que le zirconium s'oxyde plus facilement que le carbone (figure 29). Ainsi l'activité de l'oxygène serait trop basse pour oxyder l'élément carbone dans ZrC. D'après les valeurs des énergies libres et les réactions (11) et (12), on peut montrer que l'équation (11) a lieu en dessous de $P_{O_2} = 1,3 * 10^{-12}$ atm. Ainsi à l'interface entre le ZrC et la zone 1, la réaction qui aurait lieu serait la réaction (11).

A la différence de la zone 1, la zone 2 laisse apparaître de nombreux pores et fissures (figure 27), empêchant la limitation de la diffusion de l'oxygène. Son épaisseur augmente de façon quasi-linéaire avec le temps (figure 28b) en corrélation avec les gains de masse linéaires de la figure 28a. Elle se caractérise par la croissance et l'agrégation de particules de ZrO_2 ainsi que par une quantité de carbone comprise entre 7 et 10%. Bellucci et al. attribuent la fissuration de la couche d'oxyde à une différence de coefficient de dilatation entre ZrC et ZrO_2 [BELL 2005]. Les fissures facilitent la diffusion de l'oxygène dans cette zone, ce qui explique la gazéification du carbone et des quantités moins importantes comparées à la zone 1. Le départ de carbone sous forme de CO_2 conduirait à la formation de porosités mais pourrait également induire des contraintes et engendrer des fissures [SHIM 2001].

Des cristallinité, quantité de carbone et taille de particules d'oxyde différentes permettent de différencier nettement les zones 1 et 2. La figure 29 schématise le mécanisme d'oxydation du carbure de zirconium. La zone 1, formée de ZrO_2 amorphe et de carbone, joue le rôle de barrière de diffusion pour l'oxygène. Quand elle atteint une épaisseur de 2 à 4 μm , la zone 2 s'initie, contenant des fissures, elle permet le transport facile de l'oxygène et sa croissance implique un gain de masse linéaire en fonction du temps.

Sur la figure 25, le mécanisme d'oxydation est diffusif (le degré d'oxydation augmente de façon parabolique avec le temps), ce qui peut s'expliquer par les faibles températures (inférieure à 550°C) et par l'utilisation de poudres de ZrC dont les grains ont des diamètres moyens de 3,3 μm , de l'ordre de la largeur de la zone 1. L'oxydation de monocristaux à des températures supérieures à 600°C met en évidence le fait que l'oxydation du Zr C est linéaire.

Le processus d'oxydation du ZrC à des températures supérieures à 600°C serait le suivant [BELL 2005] :

- le carbure de zirconium réagit avec O_2 conduisant à la formation de ZrO_2 et de carbone qui reste au sein du matériau sous forme amorphe,
- la couche d'oxyde formée se divise en deux zones 1 et 2,
- la zone 1 est dense alors que la zone 2 est fissurée et poreuse,
- les trois formes de zircone, monoclinique, cubique et parfois tétragonale sont observées.

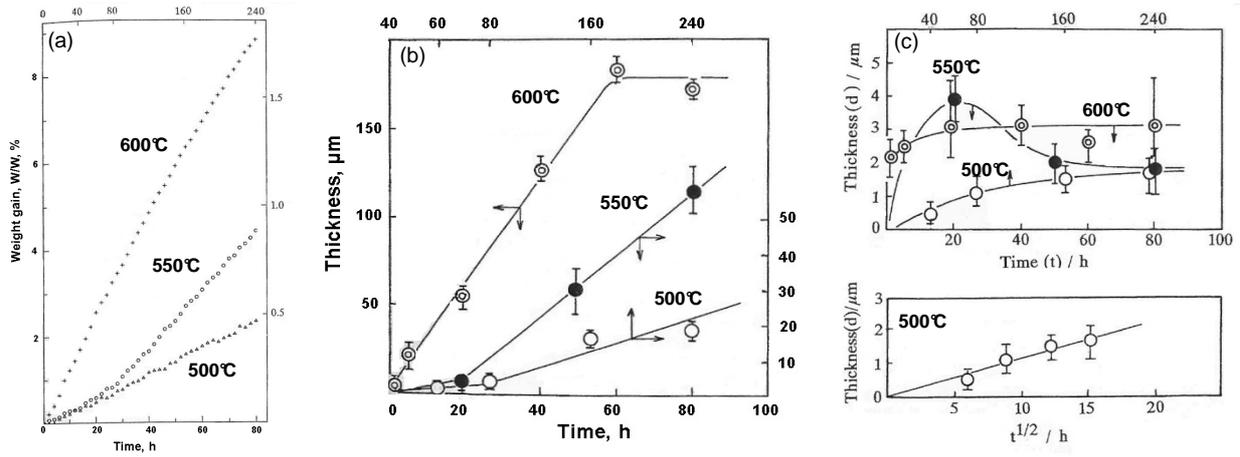


Figure 28 : Cinétiques d'oxydation de monocristaux de ZrC - $P_{O_2} = 2,6 \text{ kPa}$ – (a) Oxydation isotherme à 500, 550 et 600°C – (b) Croissance de la zone 2 à 500, 550 et 600°C – (c) Croissance de la zone 1 à 500, 550 et 600°C [SHIM 1995]

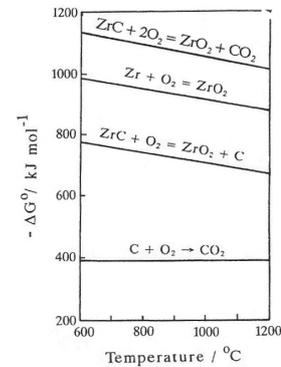
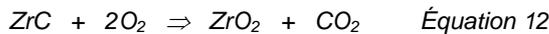


Figure 29 : Valeurs des énergies libres pour les réactions 9 à 12 [SHIM 1995]

Oxydation du TiC

Dans la littérature, l'oxydation du TiC est présentée de façon tout à fait semblable à celle du ZrC [SHIM 2000, 2001]. Des études ont été réalisées sur des poudres et des monocristaux, à différentes températures et pressions partielles d'oxygène.

Les articles mentionnent l'existence de deux zones distinctes dans la couche d'oxyde TiO_2 ; la zone 1 est dense et contient des quantités plus importantes de carbone (figure 30). Un oxycarbure se formerait à l'interface entre le carbure et la zone 1. L'oxygène se substitue au carbone, produisant une lacune d'oxygène et déplaçant le carbone sur un site interstitiel (figure 31). Les auteurs ont par ailleurs observé la formation d'oxydes de degré inférieur (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO) au niveau de cette zone 1 [GOZZ 1997 et 1999b, SHIM 2000]. Gozzi et al. ont montré que TiC interagit avec l'oxygène sans produire d'espèces gazeuses du type CO ou CO_2 . Le carbone est donc retenu dans le matériau selon l'équation (13).

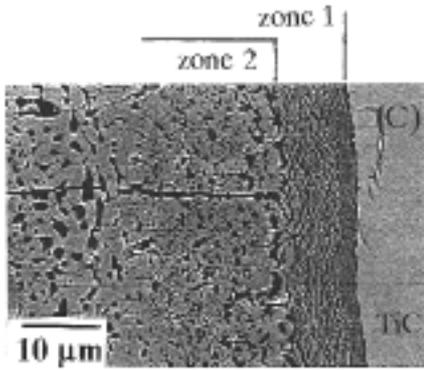


Figure 30 : Oxydation d'un monocristal de TiC à 1500°C et $P_{O_2} = 0,08$ kPa [SHIM 2001]

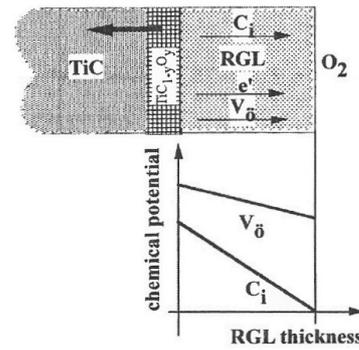


Figure 31 : Schéma de l'oxydation du TiC – RGL : rutile growing-layer [BELL 2004]

La porosité de la zone 2 (figure 30) serait liée au départ du carbone selon la réaction (14).



La figure 32a représente les cinétiques d'oxydation de poudres de TiC sous air sec et sous air humide, à basse température. Les vitesses d'oxydation sont plus rapides sous air humide. Elles ont un profil parabolique.

A haute température (entre 700 et 1500°C), les courbes d'oxydation de monocristaux de TiC sont quasi linéaires (figure 32b), en relation avec la formation de la couche 2 et la progression plus facile de l'oxygène à travers cette zone.

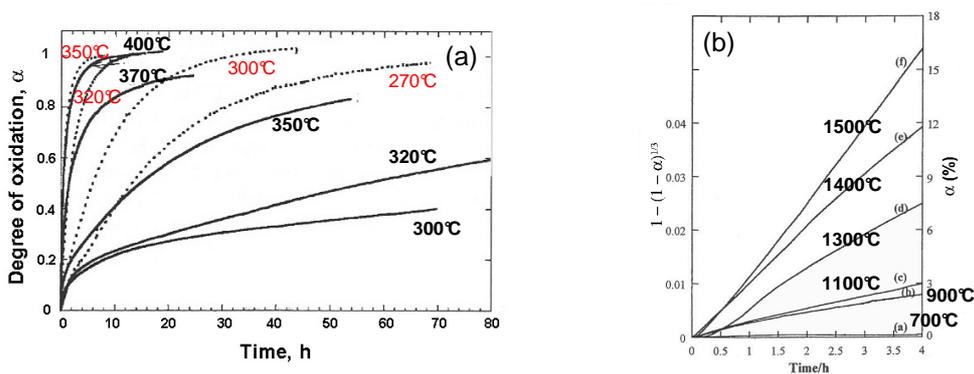


Figure 32 : Evolution des cinétiques d'oxydation du TiC – (a) Poudres de TiC (2 μm) à $P_{O_2} = 5$ kPa (en pointillés, sous air humide avec $P_{H_2O} = 5$ kPa) [SHIM 2004] – (b) Monocristal de TiC à $P_{O_2} = 0,08$ kPa [SHIM 2000]

Il est difficile d'évaluer les différences de comportement à l'oxydation entre ZrC et TiC, les conditions utilisées n'étant pas toujours comparables. A 800°C, à très faible pression partielle d'oxygène, il semble cependant que TiC soit moins réactif que ZrC (figure 33).

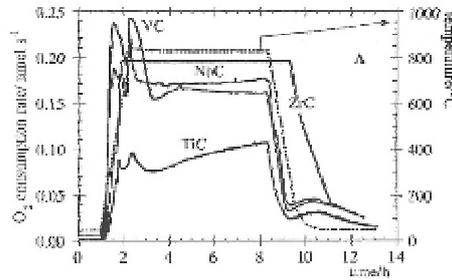


Figure 33 : Réactivité du ZrC, NbC, VC et TiC sous $P_{O_2} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ kPa [GOZZ 1999a]

4.5. Définition d'un procédé d'élaboration

Après avoir ciblé l'étude sur le carbure de zirconium et le carbure de titane, il s'agissait de sélectionner une technique d'élaboration. Trois grandes familles de procédés sont principalement utilisées pour l'élaboration des composites à matrice céramique [NASL 1979]. L'élaboration en phase solide (compression/frittage) étant limitée aux composites à fibres courtes, elle n'a pas été envisagée ici.

4.5.1. Elaboration en phase vapeur

La CVI (Chemical Vapor Infiltration) permet de densifier un substrat poreux avec un solide qui se forme par réaction chimique à partir d'un précurseur gazeux. Des couches continues dont l'épaisseur peut être contrôlée, de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns, sont déposées. La CVI isotherme / isobare ou I-CVI est la plus commune et la plus flexible. Les CVI à gradient thermique (TG-CVI), à flux forcé isotherme, à flux forcé à gradient thermique (F-CVI), à flux pulsé (P-CVI) ont également été développées. Un des intérêts de ce procédé est que la mise en œuvre se fait à des températures très inférieures à la température de fusion ou de décomposition du solide considéré (entre 900 et 1200°C suivant la nature du gaz). Cependant, cette technique reste très lente en raison des vitesses de dépôt très faibles utilisées afin d'éviter une obturation trop rapide des pores d'entrée.

La CVI est utilisée pour le dépôt de matrices carbure (SiC, TiC, B₄C), nitrure (BN, Si₃N₄) ou oxyde (Al₂O₃). Les dépôts peuvent éventuellement être alternés avec des dépôts de pyrocarbone [FILL 1999].

Les études sur la CVI du ZrC sont peu nombreuses dans la littérature. Il semble que la chloruration du ZrC ne soit pas facile à mettre au point.

En ce qui concerne la CVI du TiC, la littérature est plus fournie. Le précurseur de titane est le TiCl_4 , la mise au point d'un procédé de dépôt de TiC par CVI serait beaucoup plus rapide comparée au ZrC.

Ces techniques d'obtention des carbures par voie gazeuse ont finalement été écartées du fait de la difficulté de la mise au point en considérant un objectif de mise en œuvre rapide afin de pouvoir réaliser des éprouvettes pour des essais tribologiques.

4.5.2. Elaboration par voie liquide

PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis)

Le procédé PIP permet l'imprégnation de préformes fibreuses à partir de précurseurs organométalliques ou minéraux en solution. La technique est relativement aisée à mettre en œuvre. Le précurseur doit mouiller le matériau poreux et permettre d'obtenir après pyrolyse un rendement en matière élevé.

Malgré de fortes potentialités en raison de la variété de molécules organométalliques et de l'expérience acquise dans le domaine des C/C, cette technique a été peu développée pour l'élaboration de CMC.

Voie sol-gel

Le principe du procédé sol-gel consiste, à partir de précurseurs à l'état liquide, à obtenir à basse température des matériaux solides via une étape de gélification. Les oxydes TiO_2 et ZrO_2 peuvent ainsi être obtenus. Un traitement thermique à haute température permet ensuite de former un carbure, par carboréduction de l'oxyde par le carbone.

Un phénomène de retrait durant la pyrolyse est inhérent à la technique, un nombre important de séquences imprégnation/pyrolyse sont nécessaires pour obtenir un matériau présentant une porosité résiduelle voisine de celle obtenue en CVI. Cette succession d'étapes rend le procédé long et coûteux.

Une amélioration du procédé consiste à charger le précurseur avec des poudres céramiques de manière à limiter le retrait de la matrice après pyrolyse. La viscosité de la solution est alors augmentée et rend plus difficile l'accès au cœur du matériau.

Ainsi, l'obtention du carbure in-situ par carboréduction à partir de ZrO_2 ou TiO_2 n'a pas été la voie choisie, d'autant qu'elle implique une consommation de carbone deux fois plus importante et conduit généralement non pas à une matrice continue mais plutôt à des grains de carbures.

RMI (Reactive Melt Infiltration)

C'est finalement la technique d'imprégnation réactive par un métal fondu qui a été choisie. Elle met en jeu l'utilisation de zirconium et de titane dont le prix est relativement peu élevé : de 20 à 50 euros le kilo pour 1 tonne de matière.

La technique d'imprégnation par un métal liquide ou RMI (Reactive Melt Infiltration) conduit à des composites ayant une porosité très faible (< 5% en général). L'imprégnation est dite réactive car elle met en jeu une réaction chimique entre le métal fondu et le carbone de la matrice poreuse. La plupart des études relatives à ce procédé concernent le silicium et la siliciuration aussi appelée Liquid Silicon Infiltration (LSI) [KREN 1994, EINS 1996, FAVR 1999, ICHA 2002]. Un brevet américain mentionne la RMI du zirconium [WILL 2004].

Le métal est porté à une température supérieure à sa température de fusion. Faiblement visqueux et présentant un comportement mouillant vis à vis du carbone, il progresse alors au sein de la porosité de la matrice. Dans le procédé RMI, aucune force extérieure n'est appliquée, c'est la capillarité qui est à l'origine de la pénétration du métal liquide dans le réseau poreux. Le métal fondu réagit ensuite avec une partie de la matrice de carbone pour former un carbure par des mécanismes de diffusion-réaction et de dissolution-reprécipitation.

A l'issue du processus, la matrice est constituée de carbone, de carbure et de métal résiduel. La durée de l'imprégnation varie de quelques minutes à quelques heures.

Les principaux inconvénients de la technique sont l'agressivité du métal fondu vis à vis des fibres ou des revêtements de fibres et le métal résiduel qui ne réagit pas avec le carbone.

5. Conclusion

Les courbes d'usure des composites C/C montrent un **taux d'usure accru lors des freinages à basse énergie**. Les composites à matrice SiC se distinguent par une **absence** de cette bosse d'usure. Cependant, ces matériaux ne satisfont pas à toutes les exigences du freinage aéronautique : en RTO, **leur coefficient de frottement chute** et devient insuffisant en début de freinage, puis il se caractérise par une grande instabilité et par une remontée en fin de freinage. Ce comportement ne convient pas à une utilisation en tant que matériau pour freins étant donné les spécifications des avionneurs et la nécessité de temps de freinage courts.

Ce qui est recherché, c'est un **coefficient de frottement stable supérieur à 0,2** pour des raisons de confort et de sécurité et un **taux d'usure faible** pour des raisons économiques.

Ce travail de thèse a pour but d'introduire, dans la matrice des composites de friction, un autre carbure que le carbure de silicium. Il s'agit de conserver les améliorations apportées par le SiC tout en s'affranchissant des problèmes rencontrés à haute énergie (chute et instabilité du μ). Le choix s'est porté sur **les carbures de zirconium ZrC et de titane TiC**, les températures de fusion du zirconium, du titane et de leurs oxydes associés étant plus élevées que celles relatives au silicium.

La matrice carbure sera élaborée via **le procédé RMI** qui semble être le plus simple à mettre en œuvre en considérant la nécessité de réaliser des échantillons de grandes dimensions pour les essais tribologiques. Par ailleurs, l'utilisation de cette technique permettra la comparaison des matériaux élaborés avec les composites siliciurés, tant au niveau de l'élaboration que du comportement tribologique.

Chapitre 2

*Composites C/C- ZrC
et C/C- TiC*

1. Introduction

Compte tenu, d'une part, des excellentes propriétés tribologiques des composites à matrice SiC (un coefficient de frottement élevé et une usure faible pour les freinages basse température), et d'autre part de l'effet néfaste du SiC sur le frottement en freinage de détresse (chute et instabilité), la thèse a consisté à explorer le comportement d'autres carbures pour une application en freinage aéronautique.

L'étude bibliographique sur les carbures susceptibles de convenir a permis de s'orienter vers le ZrC et le TiC. Il s'agit notamment de valider l'hypothèse faite concernant le comportement des composites à matrice SiC en RTO, qui consistait à relier la chute et les instabilités de frottement à la formation de phases à bas point de fusion. Dans ce chapitre sont exposés les résultats relatifs à l'introduction des carbures de zirconium et de titane dans la matrice des composites de friction. Les matériaux élaborés via le procédé RMI seront comparés aux composites C/C de départ ainsi qu'aux composites C/C-SiC-Si obtenus par siliciuration.

2. Elaboration

2.1. Composite C/C utilisé

Les composites C/C utilisés pour la densification par RMI et pour les différentes caractérisations sont issus d'un disque de frein d'avion. Celui-ci a été réalisé à partir d'une préforme Aiguilletex® traitée à haute température qui consiste en un empilement xy de nappes de fibres PAN orientées à 60° les unes par rapport aux autres. Le maintien de la texture est assuré par le transfert d'une partie des fibres dans la direction z, par aiguilletage. La préforme 3D obtenue est pyrolysée pour transformer les fibres PAN en fibres de carbone. La porosité est de 75%, la densité de 0,4.

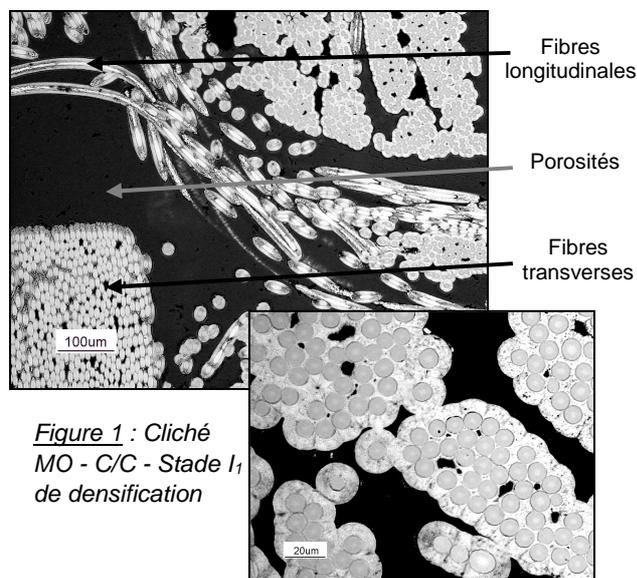


Figure 1 : Cliché MO - C/C - Stade 1₁ de densification

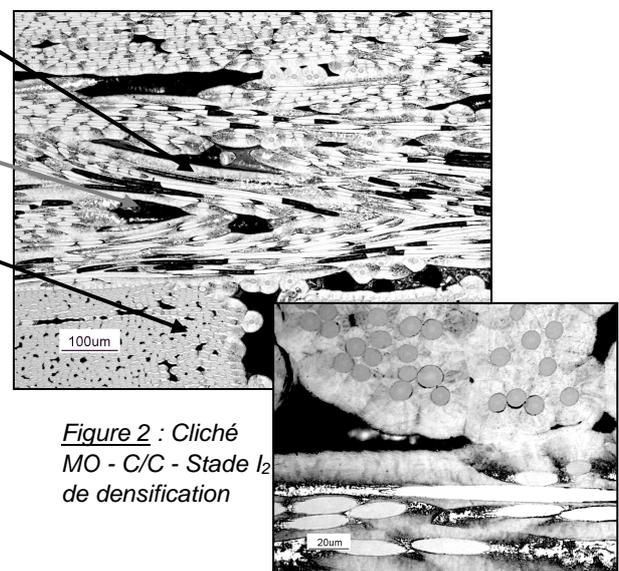


Figure 2 : Cliché MO - C/C - Stade 1₂ de densification

La préforme est ensuite densifiée par infiltration chimique en phase vapeur isotherme – isobare (CVI) pendant plusieurs semaines. Le précurseur utilisé est le gaz naturel. La matrice déposée est un pyrocarbone de type laminaire rugueux.

La densification se fait en deux étapes (stades I_1 et I_2) entre lesquelles les disques subissent une opération d'écroûtage. Des clichés réalisés en microscopie optique (MO) et en microscopie électronique à balayage (MEB) mettent en évidence l'organisation du matériau (fibres normales ou parallèles à la surface, matrice pyrocarbone et porosités). Ils permettent également de se faire une idée de la répartition et de la morphologie de la porosité après les stades I_1 et I_2 de densification (figures 1 à 4).

Les épaisseurs de pyrocarbone déposées au stade I_1 et I_2 sont très différentes (5-8 μm pour I_1 contre 16-20 μm environ pour I_2). Ceci se traduit par des tailles différentes des gros pores entre les fils.

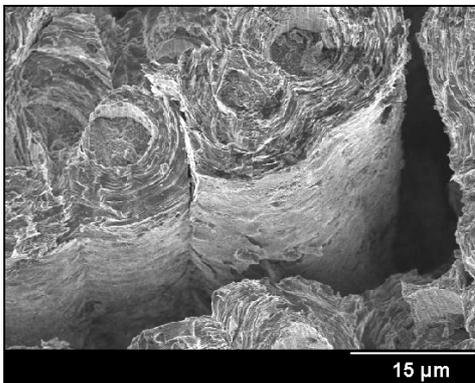


Figure 3 : Cliché MEB – C/C – Stade I_1

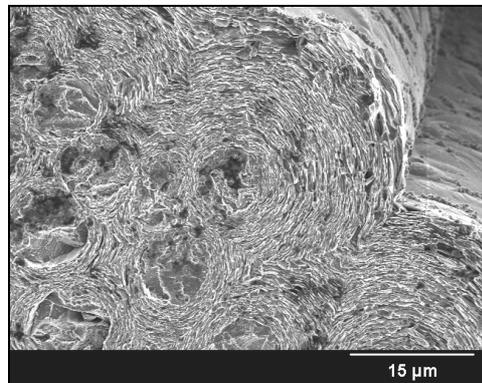


Figure 4 : Cliché MEB – C/C – Stade I_2

Les spectres de pores obtenus par porosimétrie mercure sont présentés sur la figure 7. Ils font apparaître une différence notable concernant le volume poreux global (passage de 35% de porosité au stade I_1 à 12-15% au stade I_2). L'allure des courbes est semblable, une seule famille de pores apparaît mais avec une gamme de porosité étendue (10 à 120 μm). Il faut noter que les calculs effectués en porosimétrie mercure pour déterminer le diamètre des pores considèrent des pores cylindriques et de section constante, ce qui diffère de la réalité. Le diamètre porté sur l'axe des abscisses correspond en fait à celui de l'entrée des pores.

Le taux de porosité et les densités vraie et apparente ont été évalués à partir de la pycnométrie à hélium, les valeurs ont été croisées avec celles obtenues par porosité à l'eau. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau 1.

La densité finale du composite au stade I_2 est de 1,75.

2.2. Procédé d'élaboration des composites à matrice carbure

Le procédé RMI (reactive melt infiltration) est le procédé d'élaboration qui a été sélectionné pour obtenir des composites à matrice carbure.

La densification par RMI pourrait différer selon les stades I_1 ou I_2 , au plan de la capillarité mais aussi de la diffusion et de la réaction, avec une possibilité d'attaque des fibres au stade I_1 , compte tenu de la forte réactivité d'un métal liquide.

2.2.1. Composites C/C –ZrC

Le zirconium utilisé est de qualité nucléaire (Cezus - pureté 99,5 % avec 0,06 % d'oxygène) avec une granulométrie comprise entre 5 et 35 μm .

Les morceaux de zirconium sont disposés sur le dessus du composite C/C. La quantité de métal est calculée de façon à remplir la totalité de la porosité, avec un léger excès de façon à tenir compte de la consommation du carbone. Le tout est porté à une température supérieure à la température de fusion du zirconium qui est de 1852°C.

Le chauffage est assuré par couplage inductif. Les échantillons à imprégner sont placés à l'intérieur d'un suscepteur en graphite. Le système de pompage est composé d'une pompe à vide primaire et d'une pompe turbomoléculaire pour le vide secondaire. Un courant de gaz neutre (argon) permet de travailler à pression atmosphérique et d'accélérer le refroidissement (figure 5).

A 1900°C, faiblement visqueux et présentant un comportement mouillant vis-à-vis du carbone, le zirconium fondu va progresser par capillarité dans la porosité du composite et réagir avec une partie de la matrice de carbone pour former du carbure de zirconium. La température est maintenue à 1900°C pendant 15 minutes. Les rampes de montée et descente en température sont fixées à 25°C/min.

La température est mesurée avec un pyromètre optique bichromatique. Il est placé de façon à viser un morceau de graphite situé à l'intérieur du suscepteur, au même niveau que les échantillons. L'utilisation du pyromètre induit cependant des erreurs de mesure de température.

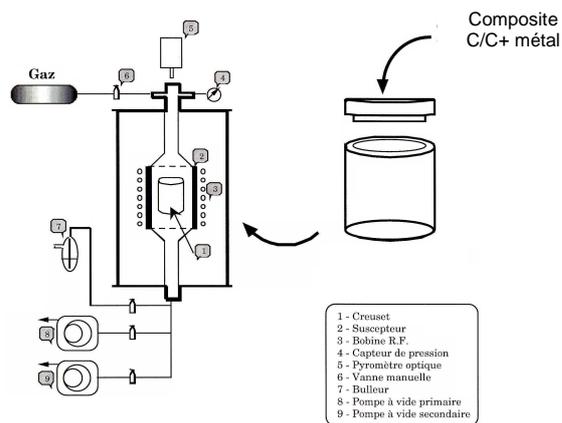


Figure 5 : Schéma du four d'élaboration

2.2.2. Composites C/C –TiC

Les composites C/C-TiC sont obtenus de la même façon, seule la température du palier varie, le titane fond à 1668°C, l'élaboration se fait à 1700°C. Le titane utilisé est sous forme de barre (Ac nis - pureté T40 grade 2 avec 0,25 % d'oxygène).

3. Caractérisation physico-chimique

3.1. Observations microscopie optique

Les clichés réalisés en microscopie optique permettent de constater une bonne imprégnation du composite autant au stade I_1 qu'au stade I_2 de densification, en utilisant une quantité suffisante de métal. De larges plages blanches sont venues napper les parois des pores voire les remplir (figure 6).

Cependant, des porosités subsistent au sein du matériau. Certains pores sont totalement remplis, d'autres non, et il apparaît que les porosités existent surtout à l'intérieur des pores de plus grande taille. L'augmentation des quantités de métal ne permet pas d'obtenir un meilleur remplissage du composite. En diminuant la quantité de zirconium ou de titane, seule une partie de l'échantillon est imprégnée et les zones remplies ont le même aspect que dans les essais effectués avec du métal en excès. Une deuxième infiltration ne permet pas non plus de remplir les porosités résiduelles. Ainsi, la quantité de zirconium ou de titane qui vient remplir un pore est difficilement maîtrisable.

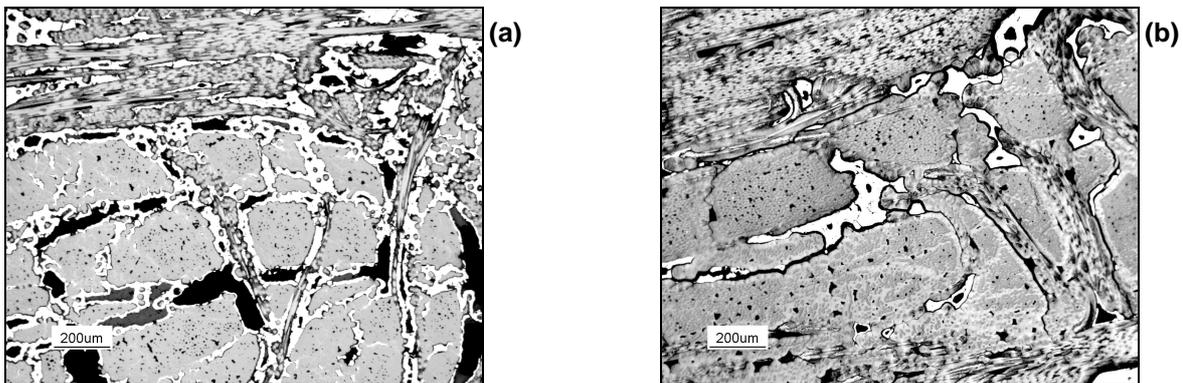


Figure 6 : Clichés MO - Composites C/C-ZrC stade I_1 (a) et C/C-TiC stade I_2 (b)

Influence des conditions de traitement thermique

En ce qui concerne les conditions atmosphériques, des essais ont été conduits sous argon à pression atmosphérique et sous vide (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ mbar). Le fait d'effectuer les imprégnations sous vide permet, de façon générale, de mieux remplir les porosités. Signalons toutefois une évaporation du métal plus importante sous vide, dans le cas du titane notamment (à 1700°C, la pression de vapeur saturante du titane est de $6,8 \cdot 10^{-3}$ mbar, à 1900°C, celle du zirconium est de $7 \cdot 10^{-5}$ mbar).

Différentes durées et températures de palier ont été testées, dans le cas du zirconium notamment, de 5 à 60 minutes et de 1860 à 2000°C, sans modification notable de l'aspect du composite après densification.

Des essais ont également été effectués en aménageant des paliers sous vide, à une température inférieure à la température de fusion, ceci dans le but d'évacuer des gaz éventuellement présents dans la porosité et qui empêcheraient le remplissage des pores par le métal. Ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès.

3.2. Mesures de densité et de porosité

Comme le montrent les clichés de microscopie optique pris après densification par le métal liquide, des pores sont encore présents. La porosité du composite a cependant évolué. On observe deux familles de pores : des pores de taille importante restent présents mais la majorité de la porosité se situe entre 1 et 10 μm (figure 7). Notons la similitude des spectres de pores des composites C/C-ZrC et C/C-TiC.

Les valeurs de densités et de porosité obtenues à l'issue de l'imprégnation sont indiquées dans le tableau 1.

Une augmentation de la densité était prévisible en introduisant du titane et plus encore du zirconium dans la matrice des composites C/C (la masse volumique du titane est de $4,51 \text{ g cm}^{-3}$, celle du zirconium est de $6,49 \text{ g cm}^{-3}$). Il faut cependant garder à l'esprit l'application des matériaux en freinage aéronautique et la nécessité de limiter cette augmentation. L'imprégnation des composites au stade I₁ conduit à une augmentation assez conséquente de la densité. L'augmentation moindre obtenue à partir des matériaux I₂ est préférable.

En se référant aux valeurs obtenues pour le composite C/C, le taux de porosité reste assez important après densification par le métal liquide : 8 à 10% pour les composites après RMI au stade I₂ contre 12 à 15% pour les composites C/C.

	Densité apparente	Densité vraie	Porosité	Fibres carbone	Matrice pyrocarbone	Matrice carbure
C/C stade I ₁	1,4	2	35 – 40 %	25 %	35 - 40 %	-
C/C stade I ₂	1,75	2	15 %	25 %	60 %	-
C/C-ZrC I ₁	3 - 3,1	3,7 - 3,8	20 %	25 %	35 - 40 %	15 – 20 %
C/C-ZrC I ₂	2,4 - 2,5	2,6 - 2,7	8 – 10 %	25 %	60 %	5 - 7 %
C/C-TiC I ₂	2,3 - 2,4	2,4 - 2,5	8 – 10 %	25 %	60 %	5 - 7 %

Tableau 1 : Valeurs des densités, porosités et % volumiques des constituants des composites C/C, C/C-ZrC et C/C-TiC

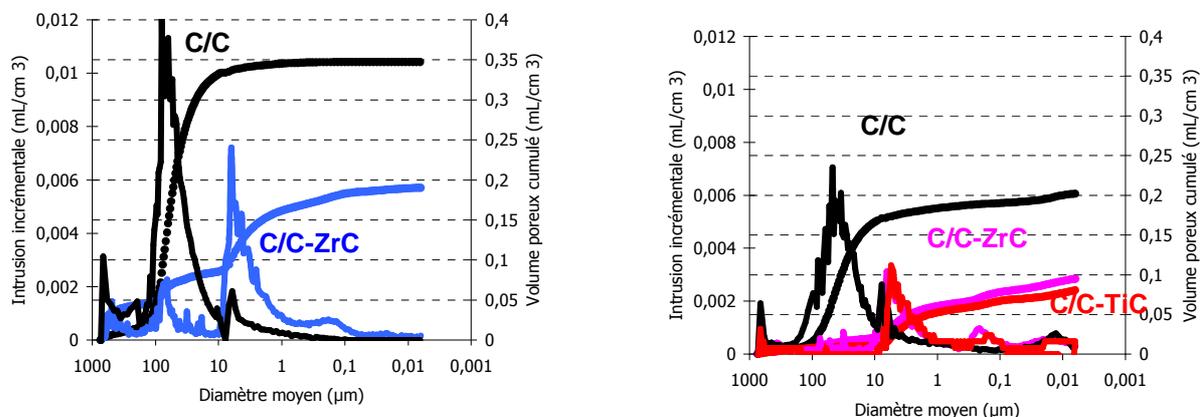


Figure 7 : Porosimétrie mercure - Spectres des pores - Composites stade I₁ (a) et stade I₂ (b)

3.3. Identification des phases présentes

3.3.1. Composites C/C-ZrC

L'analyse par diffraction des RX (figure 8) d'un échantillon imprégné par du zirconium met en évidence l'existence de deux phases : du carbone (pics larges) et du carbure de zirconium (pics effilés). Il semble donc que le matériau ne contienne pas de zirconium à l'état libre qui n'aurait pas réagi avec le carbone. Toutes les zones blanches observées sur les clichés de microscopie optique correspondraient ainsi à du ZrC.

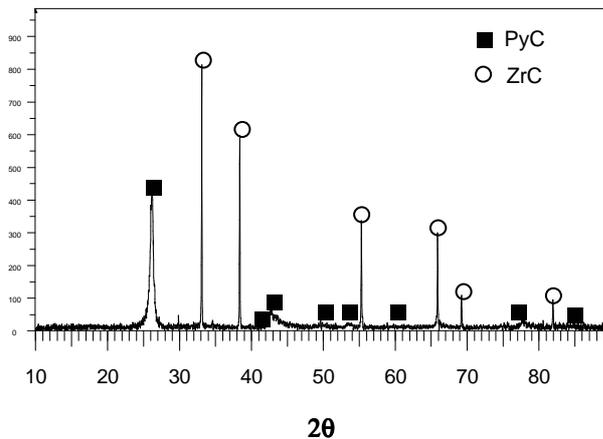


Figure 8 : Diagramme de diffraction C/C-ZrC

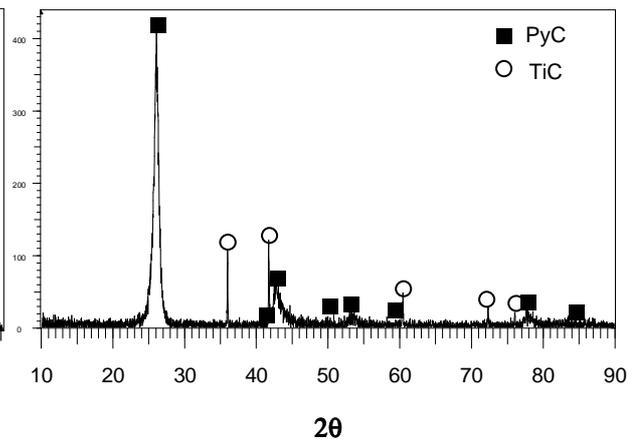


Figure 9 : Diagramme de diffraction C/C-TiC

Des profils en ligne réalisés à partir de la spectrométrie d'électrons Auger et de la microsonde à spectrométrie de RX (ou microsonde de Castaing) apportent une confirmation supplémentaire (figure 10 et 11). Par ailleurs, les profils montrent que le ZrC obtenu est sous-stoechiométrique en carbone, en accord avec le diagramme de phases (Chapitre 1 § 4.4.2).

La figure 11 correspond à des spectres du carbone obtenus en spectrométrie Auger.

La courbe rouge représente le spectre d'un point pris dans la zone du pyrocarbone (figure 11a). Sa forme arrondie est caractéristique du carbone seul. La courbe verte correspond à un point mesuré dans la zone qui correspondrait au ZrC. Sa forme pointue indique qu'il s'agit d'un carbure.

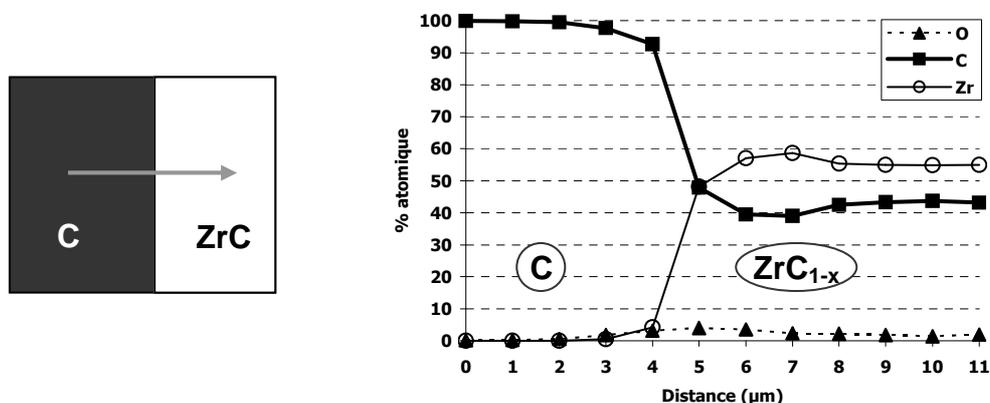


Figure 10 : Microsonde à spectrométrie de RX – Profil en ligne - Composite C/C-ZrC

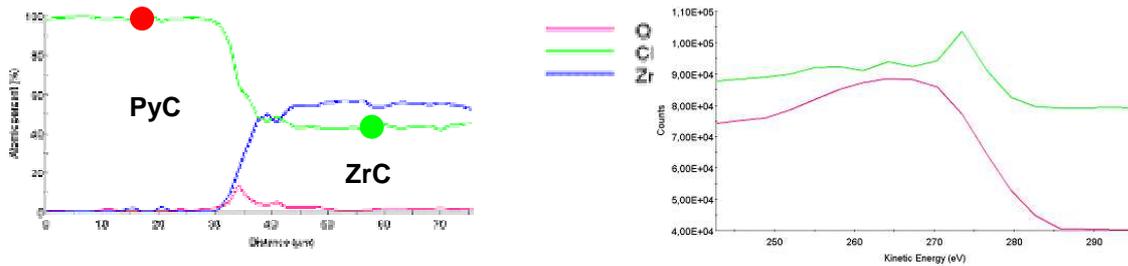


Figure 11 : Spectrométrie d'électrons Auger – Profil en ligne (a) - Spectres du carbone (b)

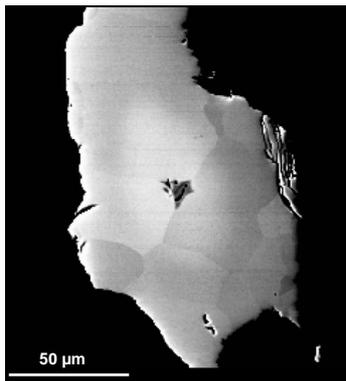


Figure 12 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés – C/C-ZrC

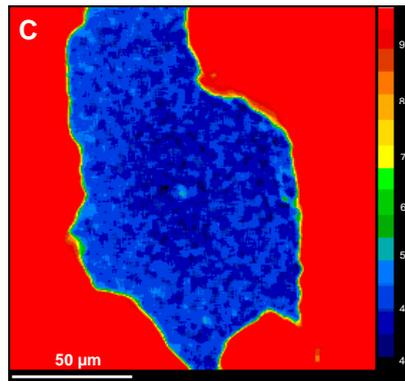


Figure 13 : Microsonde X – Image quantifiée (% at) - Carbone

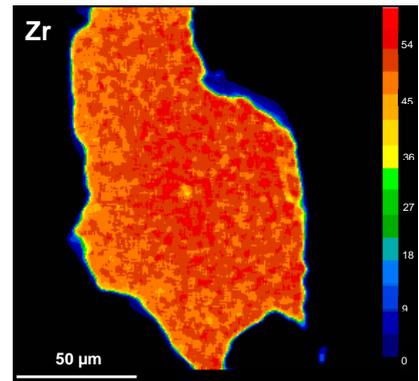


Figure 14 : Microsonde X – Image quantifiée (% at) - Zirconium

La visualisation de l'échantillon au MEB en électrons rétrodiffusés fait apparaître des contrastes de niveaux de gris au niveau des plages de ZrC (figure 12), contrastes qui représenteraient une variation de composition chimique ou une différence d'orientation des cristaux de ZrC. Des images quantifiées ont alors été réalisées grâce à la microsonde de Castaing (figures 13 et 14). Elles permettent de lever toute ambiguïté : à l'exception d'une zone centrale légèrement moins riche en carbone qui apparaît plus claire en électrons rétrodiffusés, les autres contrastes proviennent des différences d'orientation des cristaux de ZrC.

3.3.2. Composites C/C-TiC

L'analyse structurale des composites densifiés par le titane liquide à 1700°C révèle la présence de deux phases, du carbone et du carbure de titane (figure 9). De la même façon que le zirconium, la totalité du titane introduit a réagi pour former un carbure donnant un composite C/C-TiC.

Aucun contraste de phase n'est mis en évidence par le cliché MEB pris en électrons rétrodiffusés et la réalisation d'un profil en ligne en microsonde de Castaing montre la formation de carbure de titane sous-stœchiométrique en carbone (figures 15 et 16).

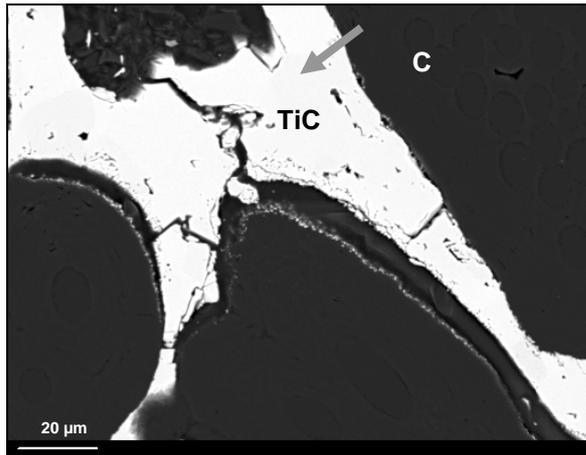


Figure 15 : C/C-TiC - Cliché MEB en électrons rétrodiffusés

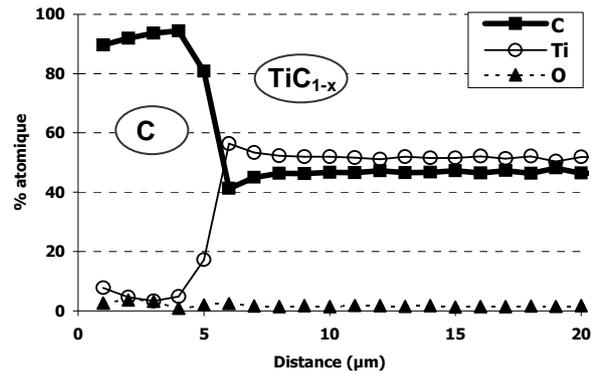


Figure 16 : C/C-TiC - Microsonde X - Profil en ligne schématisé sur la figure 15

3.4. Etude des phénomènes mis en jeu lors de l'élaboration

3.4.1. Procédé d'élaboration - Mouillabilité

Un des paramètres nécessaire à la réussite du procédé RMI est le mouillage. Il faut que l'angle de contact du métal sur le substrat soit inférieur à 90° et le plus faible possible pour favoriser la mouillabilité. La réussite de l'obtention des composites à matrice mixte carbone/carbure implique que le zirconium et le titane présente un comportement mouillant vis-à-vis du carbone.

Dans le cadre de la thèse, ce sont des systèmes réactifs carbone/métal qui sont concernés. La mouillabilité et l'infiltration s'accompagnent d'une réaction chimique entre le solide et le liquide : il se forme une nouvelle phase solide à l'interface carbone/métal liquide. Ces systèmes se caractérisent par d'importantes variations de l'angle de contact θ avec le temps et la température [EUST 1999].

La plupart des études réalisées sur le mouillage réactif des métaux formant des carbures traitent de l'aluminium et du silicium. Les valeurs de mouillage relatives au zirconium et au titane sont plus rares, mais le mécanisme est le même.

Le métal réagit avec le carbone quasi instantanément pour former un carbure à l'interface solide/liquide. Les énergies de formation des carbures ZrC, TiC et SiC sont indiquées dans le tableau 2. La réaction est exothermique et l'énergie produite contribue à un meilleur mouillage. La formation de la phase carbure est un facteur clé qui va gouverner le phénomène de mouillage : elle favorise le mouillage du carbone par les métaux formant des carbures [EUST 1999, FRAG 2005].

	Enthalpie de formation $-\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ/mol)
ZrC	196,1
TiC	183,1
SiC	72,5

Tableau 2 : Energies de formation des carbures ZrC, TiC et SiC [WEIM 1997]

L'étude du mouillage de substrats carbonés par du silicium montre que l'angle de contact diminue avec le temps de contact silicium-carbone [LI 1996]. Cette diminution est attribuée à la réaction du silicium liquide avec le carbone et à la formation de SiC. Une fois la couche de SiC formée, il faut prendre en compte le mouillage du SiC par le silicium : le silicium mouille bien le SiC avec un angle de contact de 30 à 40° quelle que soit l'atmosphère du four, sous vide ou sous gaz neutre à pression atmosphérique.

A 1740°C sous argon, il a été montré que le titane mouillait bien le graphite avec un angle de contact de 60°. L'angle de contact diminue ensuite vers une valeur correspondant au mouillage du titane sur le TiC ou TiC_{1-x} . TiC présente en effet un large domaine d'existence, Frage a, à ce sujet, montré que le TiC sous-stoechiométrique en carbone favorisait le mouillage par les métaux.

Aucune valeur n'a été trouvée concernant le mouillage du carbone par le zirconium. La réussite de la densification par RMI du zirconium implique que le zirconium mouille bien le carbone et le carbure de zirconium à 1900°C.

La qualité du mouillage dépend ainsi de plusieurs paramètres étroitement liés les uns aux autres :

- la valeur de l'angle de contact initial θ_0 entre le métal et le carbone (la nature, la porosité et la rugosité du substrat ont une influence),
- la vitesse de diminution de l'angle de contact θ ,
- la rapidité de la diffusion du carbone dans le métal pour former le carbure à l'interface solide/liquide,
- l'exothermicité de la réaction $M + C \rightarrow MC$ (M : métal).

3.4.2. Discussion sur la porosité résiduelle

Les taux de porosité obtenus à partir de la densification par le zirconium ou le titane se situent autour de 8-10%. La siliciuration permet d'atteindre des taux de porosité plus faibles, de l'ordre de 4 à 5% [KREN 1994].

La présence de porosités a été mise en évidence par plusieurs auteurs, dans le cas de la siliciuration. Cette porosité résiduelle est attribuée à la présence d'espèces gazeuses au sein du matériau lors de l'infiltration par le métal liquide. Afin d'obtenir des taux de porosité les plus faibles possibles, le métal ne doit pas être mis en contact direct avec le matériau poreux à imprégner. Le confinement des espèces gazeuses dépend de la vitesse d'imprégnation par le métal liquide. Il faut ainsi ralentir l'infiltration pour permettre l'évacuation des gaz, une solution est d'apporter le métal de façon indirecte en utilisant un drain par exemple.

C'est ainsi que la siliciuration implique souvent un apport indirect du métal en utilisant des drains en carbone, ce qui est rendu possible grâce au dépôt d'une couche de nitrure de bore, anti-mouillant du silicium, qui empêche toute réaction entre le graphite et le silicium. Il n'est pas possible d'appliquer cette méthode notamment dans le cas du zirconium, à moins de trouver un anti-mouillant

(BN n'en est pas un) qui résiste jusqu'à 1900°C. Le composite C/C a donc été alimenté de façon directe en titane et en zirconium, en plaçant le métal sur le dessus du matériau.

On peut ainsi expliquer les taux importants de porosité résiduelle : les gaz sont piégés en raison d'une vitesse trop rapide d'imprégnation des pores. Le liquide migre plus rapidement par les parois de pores que par le centre. Les plages de ZrC ou de TiC sont en effet observées en périphérie des pores. Les gaz présents sont emprisonnés par l'obstruction prématurée de l'extrémité opposée à celle de l'entrée du métal liquide (figure 17). Un ralentissement de la vitesse de progression du métal favoriserait l'évacuation des gaz et donc le remplissage total de la porosité (figure 18). Le fait que les matériaux obtenus sont mieux densifiés lorsque les traitements thermiques s'effectuent sous vide plutôt que sous argon à pression atmosphérique, conforte cette interprétation.

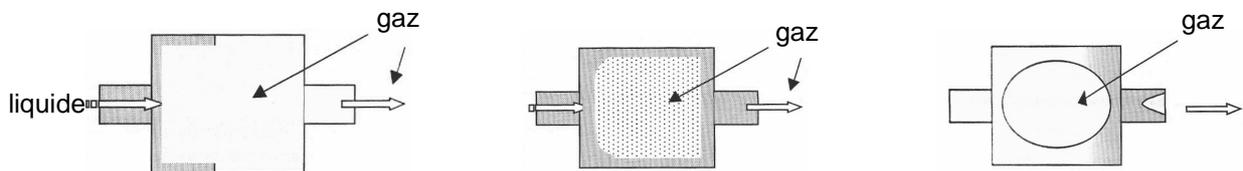


Figure 17 : Mécanisme de piégeage des espèces gazeuses à l'intérieur des pores (vitesse d'imprégnation rapide) [ICHA 2002]

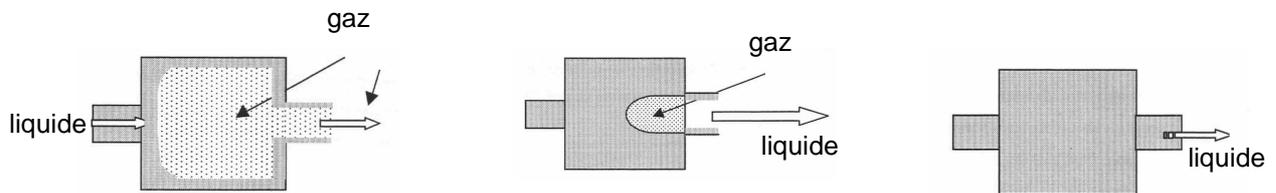


Figure 18 : Mécanisme de colonisation totale du volume des pores (vitesse d'imprégnation lente) [ICHA 2002]

Le diamètre d'entrée des pores joue également un rôle dans la densification par un métal liquide. Une diminution de la taille d'entrée des pores entraîne un débit volumique de métal liquide plus faible. Le colmatage des extrémités est par conséquent plus lent. Un diamètre d'entrée plus faible permet de ralentir la vitesse de pénétration du métal liquide dans la porosité et améliore la densification des pores (figure 19). Ceci peut justifier les différences observées dans le remplissage total ou partiel des porosités.

Par ailleurs, dans le cadre de la siliciuration, Ichard a montré que l'utilisation d'un bloc de métal était favorable à une bonne densification de la porosité, ce qui n'est pas cas avec des poudres [ICHA 2002]. Par ailleurs, les blocs de métal présentent l'avantage de faciliter l'expérimentation. Dans notre cas, ce point a été respecté avec l'utilisation de morceaux de zirconium ou de barreaux de titane.

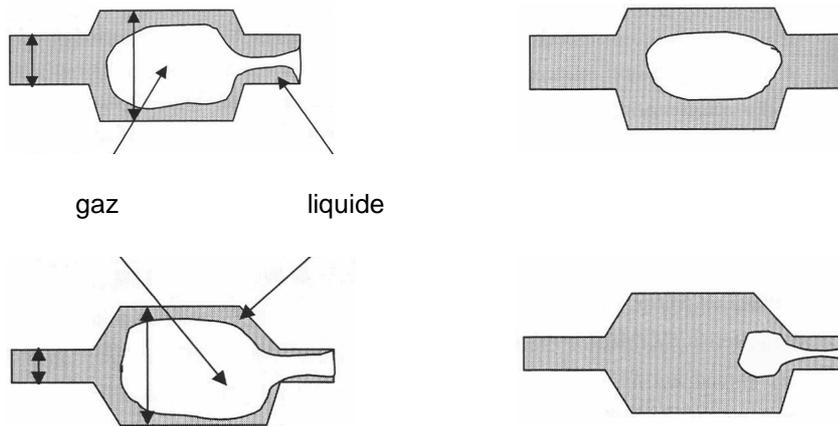


Figure 19 : Influence de la taille d'entrée des pores sur le piégeage des espèces gazeuses [ICHA 2002]

3.4.3. Etude des cinétiques de formation du carbure

Les densifications par le zirconium ou le titane effectuées avec un temps de palier d'au moins quinze minutes, conduisent à des composites C/C-ZrC et C/C-TiC exempts de métal résiduel. Les plages de carbures étant d'épaisseurs conséquentes (jusqu'à 100 μm sur des observations en coupe), il est intéressant d'étudier la réaction qui conduit à la formation de ce carbure et plus particulièrement la cinétique de cette réaction. Le cas du zirconium est étudié.

Réaction du zirconium avec le pyrocarbone du composite C/C

Les figures 20 et 21 correspondent à un essai de densification par le zirconium réalisé sans palier en température. Le zirconium a cependant fondu et pénétré dans la porosité. Des niveaux de gris différents sont visibles en électrons rétrodiffusés. L'hypothèse qui s'impose est la non-carburation de la totalité du zirconium : les zones blanches correspondraient ainsi à du zirconium qui n'a pas réagi avec le pyrocarbone de la matrice, les zones grises seraient du carbure de zirconium.

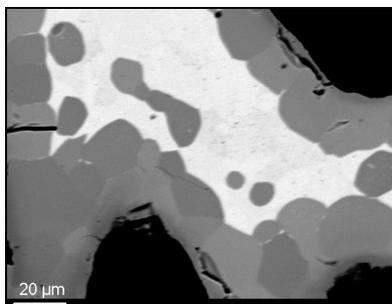


Figure 20 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés - Composite C/C-ZrC stade I₂

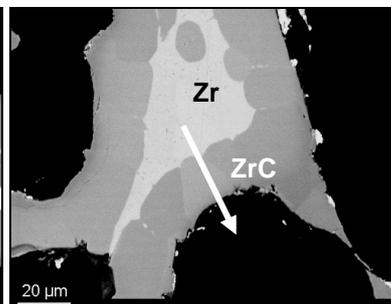


Figure 21 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés - Composite C/C-ZrC - stade I₂

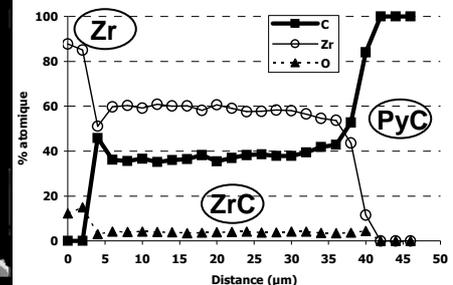


Figure 22 : Profil en ligne - Microsonde X - Tracé matérialisé sur la figure 21

Cette hypothèse a été confirmée par une analyse de l'échantillon en microsonde à spectrométrie de RX (figure 22). La réalisation de pointés révèle une phase zirconium et une phase carbure de zirconium. Les différences de gris observées dans la phase carbure proviennent, comme montré au § 3.3.1, d'une différence d'orientation des cristaux de ZrC. Un profil en ligne a également été effectué. La phase ZrC apparaît là aussi sous-stœchiométrique en carbone. Par ailleurs, une légère diminution de la concentration du carbone dans la composition de ZrC est observée lorsqu'on se rapproche de la phase zirconium.

Réaction du zirconium avec un creuset graphite

Fort de ces observations, il a semblé intéressant d'étudier la cinétique de la réaction $Zr + C \rightarrow ZrC$ en faisant fondre du zirconium dans des creusets graphite.

Adelsberg et al. ont étudié cette réaction à différentes températures à partir de 2000°C [ADEL 1966]. Ils ont considéré un système carbone/zirconium liquide. Les épaisseurs de ZrC qu'ils ont mesurées sont reproduites en fonction de la racine carrée du temps. Nous avons réalisé la même expérience à la température à laquelle les composites C/C sont densifiés par le zirconium (1900°C), ceci, avec différentes durées de palier (figure 24).

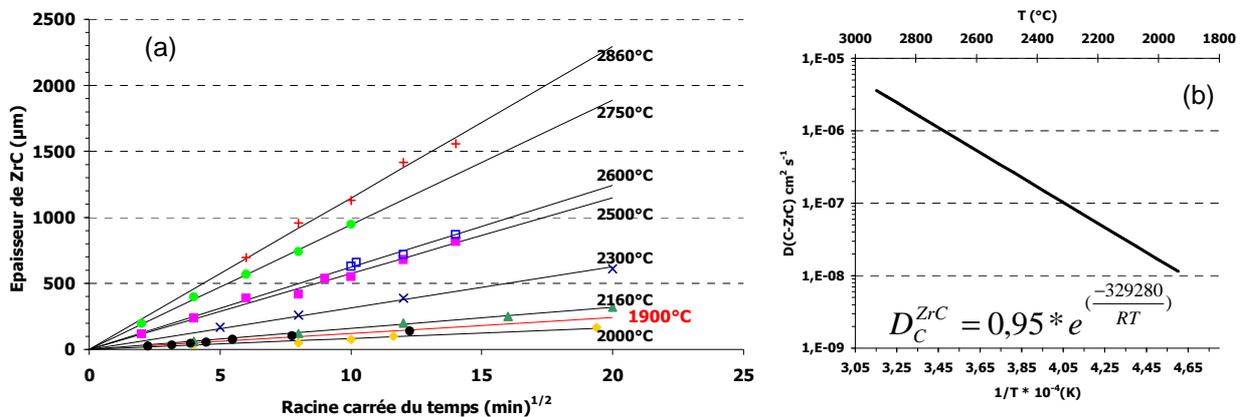


Figure 23 : (a) Epaisseurs de ZrC en fonction du temps de carburation et de la température – (b) Courbe d'Arrhénius présentant la diffusion du carbone dans ZrC [ADEL 1966]

Les épaisseurs de ZrC sont déterminées à partir de la moyenne des mesures faites à différents endroits le long de la zone de diffusion. Les effets du chauffage et du refroidissement sur les épaisseurs de ZrC obtenues sont pris en compte en réalisant une expérience avec un temps de palier nul. Après 30 minutes à 1900°C, l'épaisseur de la couche de ZrC est supérieure à 50 µm, ce qui explique l'absence de zirconium résiduel dans le composite C/C au bout de 15 minutes.

Les épaisseurs moyennes de ZrC mesurées à 1900°C sont comparées aux résultats d'Adelsberg (tracé à 1900°C sur la figure 23a). Les résultats obtenus sont plutôt cohérents. La croissance parabolique de la couche de ZrC, proportionnelle à la racine carrée du temps, indique que

la réaction est contrôlée par un phénomène de diffusion. Cependant, la courbe obtenue à 1900°C se situe au dessus de celle qui correspond à 2000°C. Ceci peut être attribué à la difficulté de définir précisément les épaisseurs de ZrC (les limites de phases ne sont pas parfaitement planes). La précision du pyromètre peut être un autre facteur d'erreur.

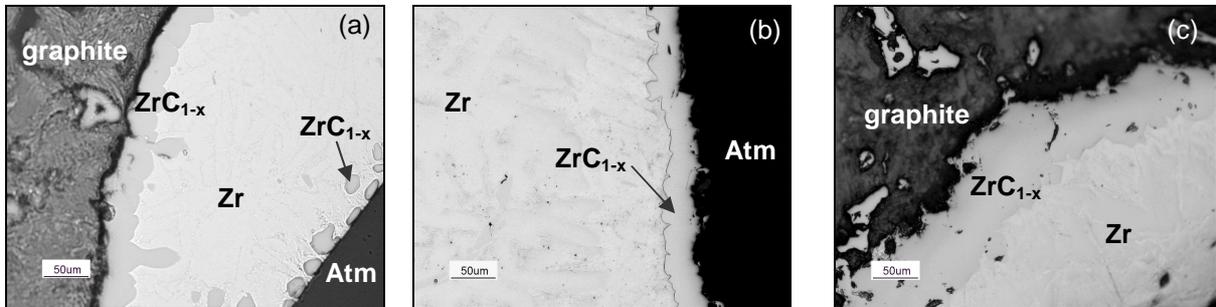


Figure 24 : Clichés MO - Couche de ZrC obtenue à 1900°C, pendant 5 min (a), 15 min (b), 30 min (c) (creuset graphite)

L'analyse des échantillons avec la microsonde de Castaing permet d'accéder à la composition chimique des phases observées (figures 25 et 26). Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec le composite C/C : une phase ZrC sous-stœchiométrique en carbone et une légère diminution de la concentration en carbone en allant vers la phase zirconium.

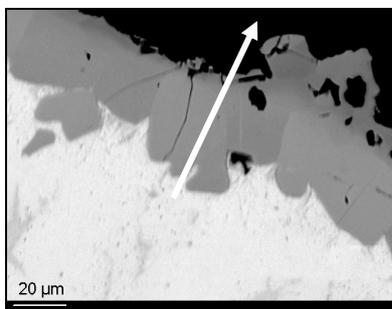


Figure 25 : Cliché MEB de la couche de ZrC obtenue à 1900°C pendant 5 min (creuset graphite)

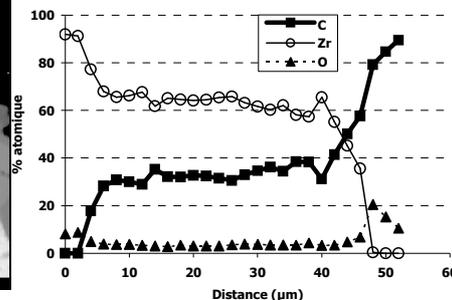


Figure 26 : Profil en ligne – Microsonde X - Tracé de la figure 25

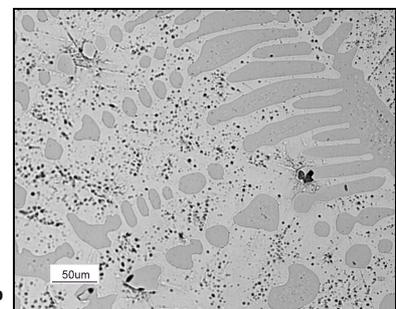


Figure 27 : Cliché MO des dendrites de ZrC dans la phase Zr

Certaines caractéristiques de la réaction entre le carbone et le zirconium liquide ont pu être mises en évidence :

- Comme le prouve la croissance parabolique de la couche de ZrC, à l'interface entre le carbone et le zirconium liquide, à 1900°C, la réaction $Zr + C \rightarrow ZrC$ est contrôlée par la diffusion. Le carbone est l'espèce qui diffuse majoritairement (la diffusion du zirconium à travers ZrC est négligée), il va rapidement saturer le métal liquide. A partir de là, la réaction peut se définir de la façon suivante :

- $C_{(graphite)} + c(ZrC) \rightarrow C_{(ZrC)}$, réaction qui a lieu à l'interface carbone/carbure et qui représente le transfert du carbone du graphite dans la zone carbure,

- Diffusion de $C_{(ZrC)}$ vers l'interface liquide/carbure ou diffusion d'une lacune de carbone vers l'interface carbone/carbure qui constitue l'étape qui contrôle la cinétique de la réaction,
 - $ZrC_{1-x} + y Zr_{liq} \rightarrow Zr_{1+y}C_{1-x} + y C$, réaction qui se produit à l'interface liquide/carbure et qui représente la formation de ZrC déficitaire en carbone.
- Sur les différents clichés MO et MEB présentés ci-dessus, des précipités ou dendrites de ZrC sont observés au sein de la phase zirconium (figures 20 et 27). Adelsberg rend compte du même phénomène.
 - Dans le cas de la réaction avec le creuset graphite, des cristaux de ZrC sont présents à l'interface entre l'atmosphère et le métal liquide (figure 24a) ; pour des temps plus longs, une couche formée de cristaux de ZrC se forme (figure 24b). Dans le cadre de la réaction du silicium avec des substrats carbonés, Favre a également constaté la présence d'une couche de SiC en contact avec l'atmosphère et l'explique par une réaction du silicium liquide avec le carbone du réacteur transporté par voie gazeuse.
 - Les clichés de la figure 28 ont été pris au niveau de certaines zones de carbure de zirconium. Ils renseignent sur le mode de croissance des cristaux de ZrC : la morphologie révélée évoque une croissance cristalline par marche.

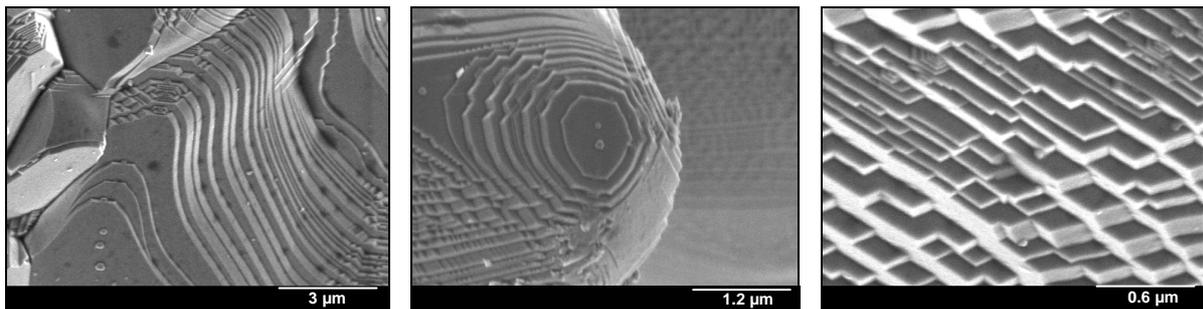


Figure 28 : C/C-ZrC – Clichés MEB – Croissance par marche des cristaux de ZrC

In fine, la réaction entre le zirconium liquide et le carbone (qui provient du creuset graphite ou de la matrice pyrocarbone du composite), conduit à la formation :

- à l'interface carbone/liquide, d'une couche de ZrC dont l'épaisseur augmente avec le temps de réaction (et avec la température).
- de phases ZrC isolées au sein de la phase liquide, qui précipitent au moment du refroidissement dans la phase zirconium saturée en carbone, ou qui sont issues de la dissolution et de la reprécipitation de cristaux de ZrC détachés de la couche carbure.
- à l'interface zirconium/atmosphère, d'une couche de cristaux de ZrC, l'apport du carbone proviendrait du susceptible en graphite et le transport se ferait par voie gazeuse.

La rapide croissance de la couche de ZrC avec des temps relativement court explique la totale transformation de Zr en ZrC à l'intérieur de la porosité du composite C/C.

Les résultats obtenus se rapprochent de ceux d'Adelsberg et sa définition du coefficient de diffusion du carbone dans ZrC peut être appliquée (figure 23b) :

$$\text{A } 1900^{\circ}\text{C}, D = 1,15.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Ainsi, pour les plus gros pores (en considérant des pores cylindriques de longueur infinie et de diamètre 100 μm) et dans les cas extrêmes où ils sont totalement remplis, entre 13 et 14 minutes sont nécessaires pour que la totalité du zirconium se transforme en ZrC.

3.4.4. Interface PyC/carbure

Composites C/C-ZrC

Les clichés de microscopie optique mettent en évidence une zone intermédiaire à l'interface entre le pyrocarbone et le ZrC. L'épaisseur de cette zone peut varier entre 0 et 15 μm selon les pores dans un même échantillon. La figure 29 correspond à quelques cas de figures représentatifs. Au niveau d'un pore, la zone est parfois d'égale épaisseur sur tout le pourtour, elle peut aussi présenter des épaisseurs très différentes entre deux parois opposées d'un même pore.

Le profil en ligne obtenu avec la microsonde de Castaing au niveau d'une zone intermédiaire assez large fait apparaître de l'oxygène (figure 30). Le spectre perturbé du carbone tendrait à identifier cette zone comme un trou.

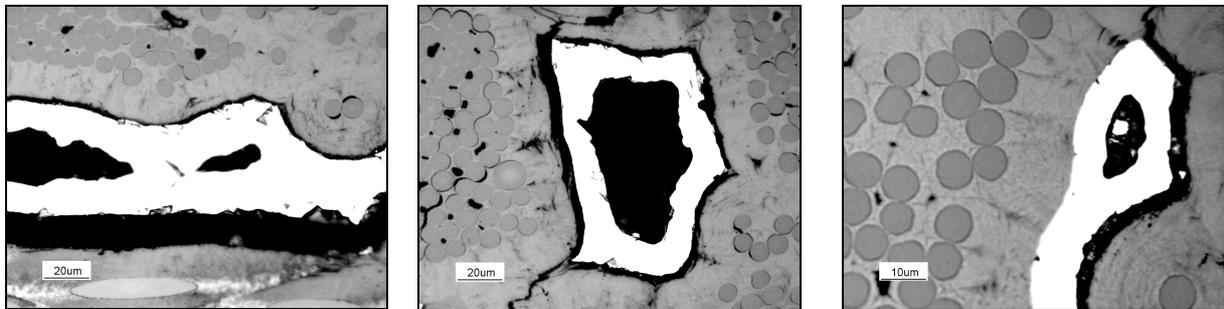


Figure 29 : Clichés MO – Décohésion à l'interface PyC/ZrC

Des clichés MEB renseignent sur la nature de cette zone intermédiaire : il s'agit d'un phénomène de décohésion, le ZrC est détaché du pyrocarbone (figures 31 et 32).

Ainsi, le zirconium liquide réagit avec le pyrocarbone pour donner du ZrC, puis au refroidissement, les deux phases ZrC et PyC se désolidarisent. Il semble qu'une différence de coefficient de dilatation entre en jeu. La littérature donne des valeurs de 7 à $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le coefficient de dilatation du ZrC. Concernant le composite C/C, les valeurs bibliographiques diffèrent.

Les figures 33 et 34 correspondent à la surface du pyrocarbone à l'intérieur d'un pore avant l'introduction du zirconium dans le composite. Après zirconisation, l'état de surface du pyrocarbone a

évolué, le pyrocarbène apparaît attaqué et poreux à la suite de la réaction avec le zirconium. L'adhésion entre les deux phases ZrC et PyC est peut-être fragilisée par cet état de surface.

Pour essayer de limiter le phénomène de décohésion, les paramètres d'élaboration ont été modifiés. Le ralentissement des vitesses de montée ou de descente en température (de 1 à 25° C min⁻¹) et la variation de la durée du palier n'ont aucune influence.

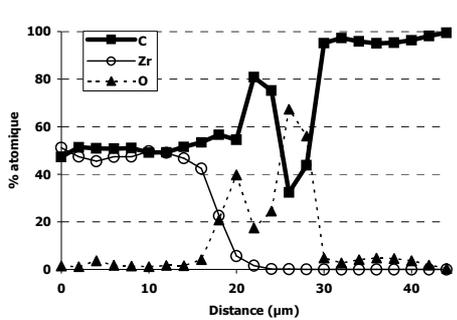


Figure 30 : Microsonde X - Profil en ligne - Interface PyC/ZrC

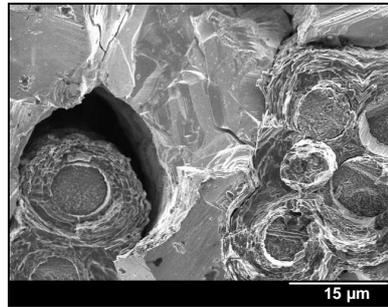


Figure 31 : Cliché MEB - C/C-ZrC stade I₁ (a) et stade I₂ (b)

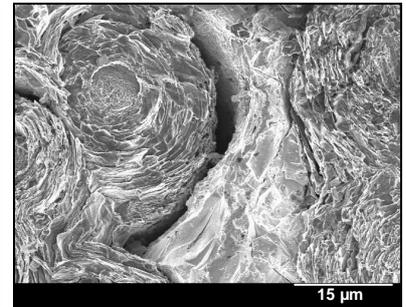


Figure 32 : Cliché MEB - C/C-ZrC stade I₂

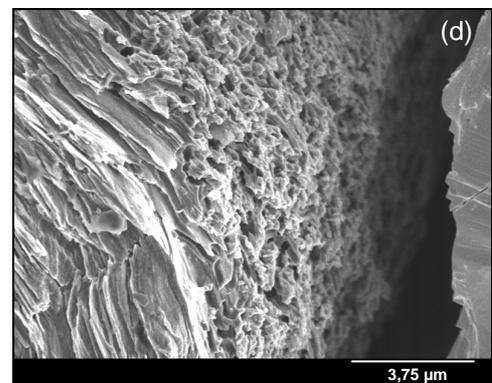
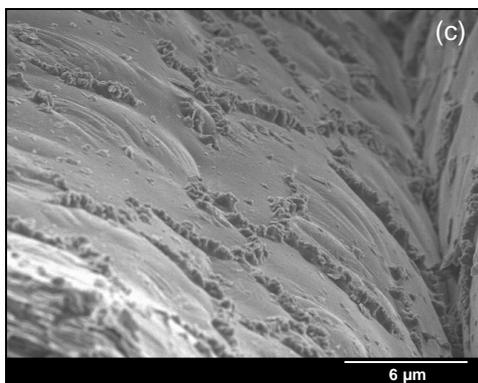
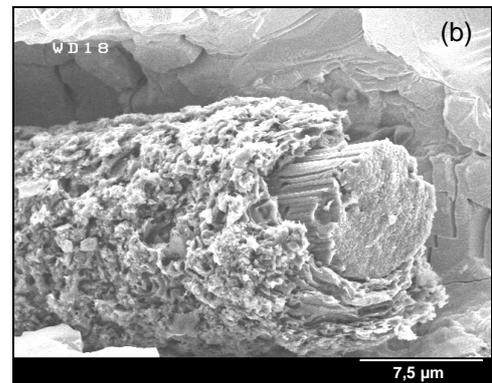
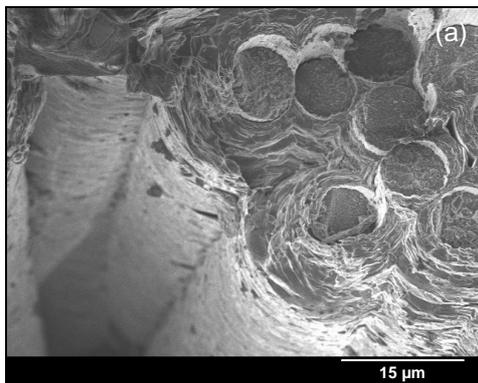


Figure 33 : Clichés MEB – Etat de surface du pyrocarbène - Stade I₁ avant (a) et après (b) zirconisation - Stade I₂ avant (c) et après (d) zirconisation

Composites C/C-TiC

Les clichés MO et MEB des composites C/C-TiC montrent également l'existence d'une décohésion (figure 34). L'observation de la surface du TiC normalement en contact avec le pyrocarbone est différente de celle du ZrC qui était lisse (notamment pour les essais réalisés sous vide). Cet aspect de surface s'apparente à celui de la surface du PyC. Il semble que des cristaux de TiC sont présents à la surface du pyrocarbone, ils pourraient être issus d'une réaction du carbone avec du titane transporté par voie gazeuse (cf pression de vapeur saturante - § 3.1). Le cliché de microscopie optique de la figure 34 le laisse aussi supposer puisque des zones blanches sont observées en contact avec la matrice carbone. La réalisation de pointés en microsonde à spectrométrie de RX confirme qu'il s'agit de carbure de titane.

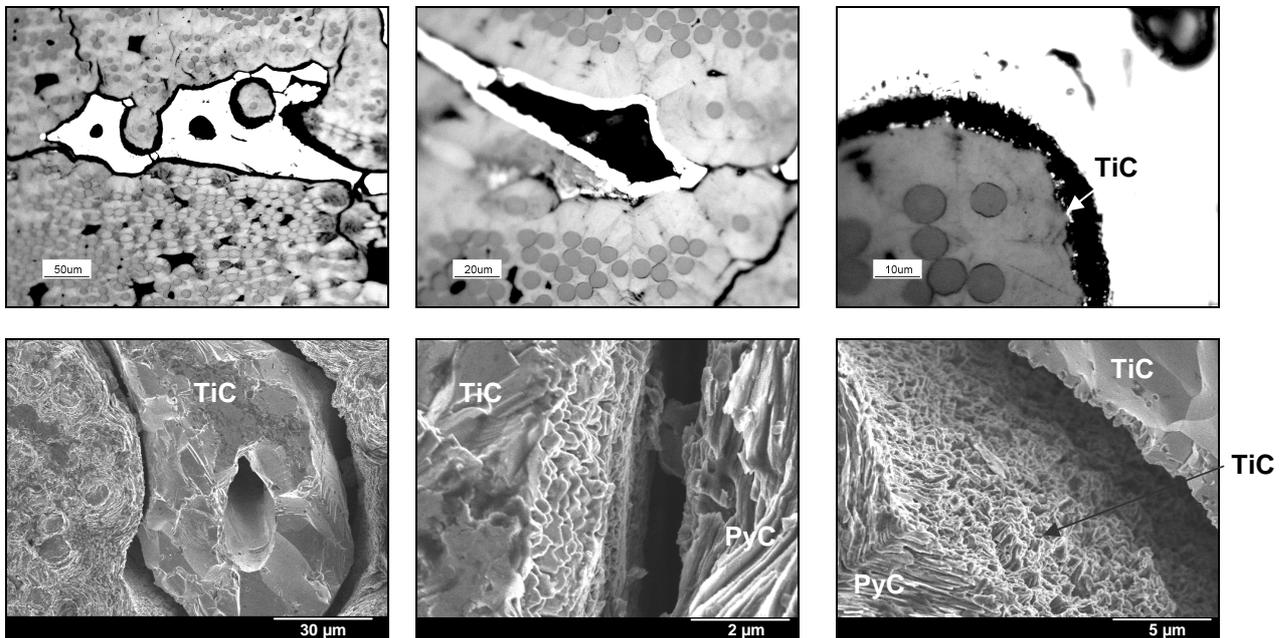


Figure 34 : Clichés MO et MEB – Décohésion à l'interface PyC/TiC

Décohésion à l'interface carbone/carbure

Les composites C/C-ZrC et C/C-TiC élaborés par RMI ont un comportement similaire face au procédé RMI : la totalité du métal réagit avec le carbone et une décohésion se forme à l'interface carbone/carbure. A la différence, les composites C/C-SiC-Si contiennent du silicium résiduel et présentent une bonne cohésion des phases entre elles.

La décohésion peut atteindre des épaisseurs de l'ordre de 15 μm . Ainsi, même si des paramètres thermomécaniques participent à l'établissement de cette décohésion (tableau 3), une autre origine peut être trouvée en considérant les mécanismes de diffusion. La décohésion peut alors être accentuée par un effet Kirkendall. L'effet Kirkendall est dû à une différence de mobilité entre les atomes concernés. La diffusion de matière dans un sens entraîne la diffusion de lacunes dans l'autre. Pratiquement, cela se manifeste par l'apparition d'une porosité. Les valeurs des coefficients de

diffusion trouvées dans la littérature diffèrent, dépendant des procédés et de la composition des carbures [VANL 1989]. Celles indiquées dans le tableau 4 donnent cependant une idée pour chaque carbure. De façon générale, le métal (Zr, Ti, Si) diffuse beaucoup plus lentement dans le carbure que ne le fait le carbone, ce qui conduit souvent à négliger la diffusion du métal. Les valeurs données pour le silicium correspondent à une température de 2100°C, supérieure à la température d'élaboration (autour de 1500°C). La diffusion du carbone à travers SiC est plus lente qu'à travers ZrC et TiC, ce qui est en accord avec la totale carburation du métal liquide pour les composites C/C-ZrC et C/C-TiC et le silicium résiduel pour les composites C/C-SiC-Si. Le carbone diffuse 100 fois plus vite que le silicium dans SiC. Pour le TiC, l'écart est beaucoup plus élevé, ZrC est supposé avoir la même tendance.

Dans le cas du zirconium et du titane, un processus de diffusion de matière quasi unidirectionnel s'établit conduisant à la formation d'une décohésion et à la dégradation de la matrice carbone (figure 35). L'existence de cette décohésion est alors en accord avec la sous-stoechiométrie des carbures obtenus. A un moment donné, la source de carbone est tarie, ce qui empêche d'atteindre la stoechiométrie.

La formation de la décohésion est favorisée lorsque de vastes plages de métal sont carburées. Une façon de la supprimer serait de diminuer la température d'élaboration et de limiter l'épaisseur de carbure formée. Les coefficients de dilatation auraient moins d'influence et la quantité d'atomes de carbone nécessaire serait plus faible, réduisant la diffusion des lacunes en sens inverse et la décohésion.

	Coefficient de dilatation (K^{-1})
ZrC	$7 - 8 \cdot 10^{-6}$
TiC	$7 - 8 \cdot 10^{-6}$
SiC	$4 - 5 \cdot 10^{-6}$
C/C	$10 \cdot 10^{-6}$

Tableau 3 : Valeurs des coefficients de dilatation des carbures

	T (°C)	Coefficient de diffusion ($cm^2 s^{-1}$)
D de C dans ZrC	1900	$1,2 \cdot 10^{-8}$ [ADEL 1966]
D de C dans TiC	1700	$3,3 \cdot 10^{-8}$ [ADEL 1967]
D de C dans SiC	2100	$7,2 \cdot 10^{-11}$ [HON 1979]
D de Ti dans TiC	1700	$2,0 \cdot 10^{-17}$ [SARI 1969]
D de Si dans SiC	2100	$5,8 \cdot 10^{-13}$ [HON 1980]

Tableau 4 : Valeurs des coefficients de diffusion du carbone et du métal dans le carbure



Figure 35 : Schéma de la diffusion du carbone et du métal dans le carbure

4. Etude du comportement à l'oxydation

Les freins fonctionnant en atmosphère oxydante, notre attention s'est donc portée sur le comportement à l'oxydation des composites C/C-ZrC et C/C-TiC.

4.1. Composites C/C-ZrC

Des éprouvettes densifiées par du zirconium (dimensions $25 \times 20 \times 8 \text{ mm}^3$) ont été testées en oxydation. La montée en température s'effectue sous azote et lorsque la température de l'échantillon atteint 650°C , de l'air sec est introduit dans le four. Le composite est alors maintenu sous air à 650°C pendant 17h. Le refroidissement se déroule sous azote.

Le composite C/C de référence se caractérise par un taux d'oxydation de 1,6 % par heure. Dans les mêmes conditions, le matériau C/C-ZrC conduit à un tas de poudre de couleur blanche. Après analyse par DRX, il s'agit de zircone. La durée d'oxydation a alors été abaissée à 4 h. Le résultat est toujours aussi catastrophique : un mélange de poudre blanche et de morceaux de fibres de carbone non gazéifiées. Afin de récupérer un matériau cohérent pour pouvoir l'observer, le four a été laissé une heure sous air à 650°C . L'oxydation se traduit par une couche grise qui correspond à ZrO_2 en périphérie des phases de ZrC (figure 36).

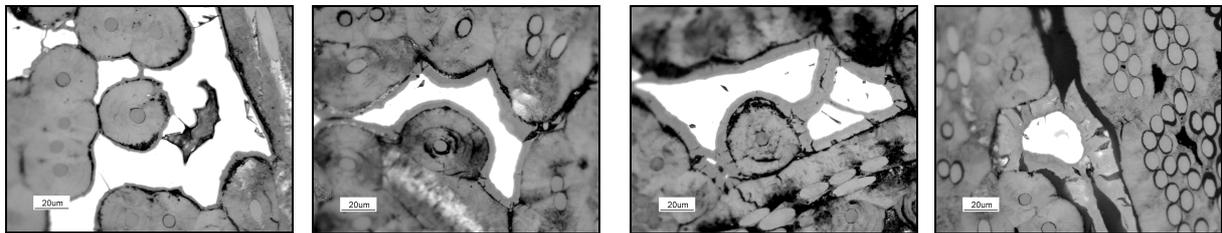


Figure 36 : Clichés MO - C/C-ZrC oxydé à 650°C sous air ambi ant - 5 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d)

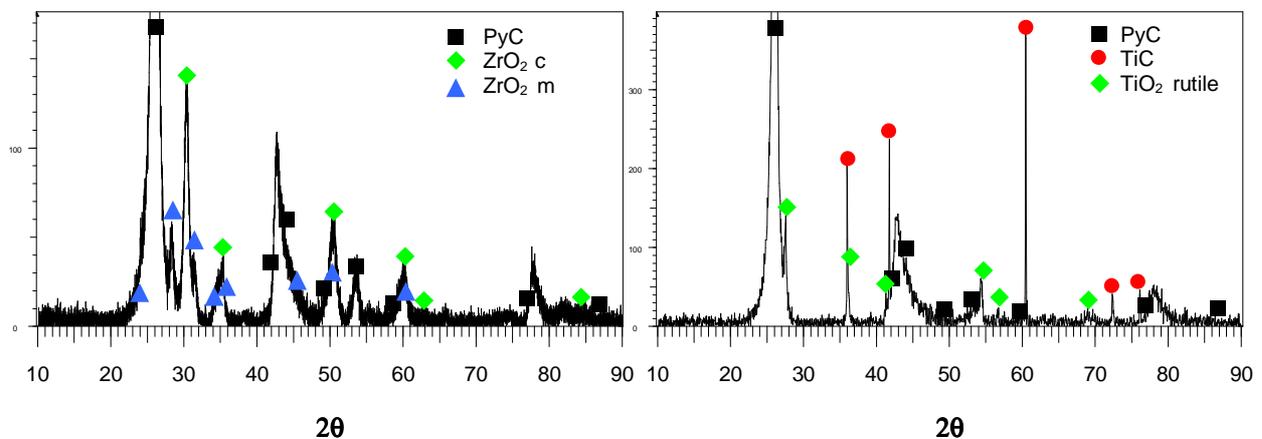


Figure 37 : Diagramme de diffraction C/C-ZrC oxydé – 650°C – 1h

Figure 38 : Diagramme de diffraction C/C-TiC oxydé – 650°C – 8 h

On retrouve les caractéristiques de l'oxydation du ZrC évoquées dans la littérature (Chapitre 1 - § 4.4.3).

La diffraction des rayons X a permis d'identifier les différentes phases présentes au sein du matériau (figure 37). Les formes monoclinique et cubique de la zirconite apparaissent. De plus, l'observation en électrons rétrodiffusés de l'échantillon oxydé pendant 15 min à 650°C a mis en évidence les zones 1 et 2 de l'oxyde et la fissuration de la couche d'oxyde extérieure (figure 38).

D'après l'aspect des matériaux à l'issue de différents temps d'oxydation, le mécanisme d'oxydation des composites C/C-ZrC semble être le suivant : l'épaisseur de la couche de zirconite augmente très rapidement avec la durée d'oxydation, le volume de la zirconite est supérieur à celui du ZrC (multiplié par 1,4), ce qui provoque l'apparition de forces qui vont s'exercer à l'intérieur du composite conduisant à la rupture des fils en z. En effet, on observe des nappes de fibres xy qui ne sont plus liées entre elles. La diffusion de l'oxygène et l'oxydation du carbone sont alors facilitées. L'obtention de la poudre de ZrO_2 après 17h à 650°C s'expliquerait ainsi.

L'observation d'un échantillon C/C-ZrC au MEB équipé d'une platine chauffante permet de valider ce scénario en permettant la visualisation en direct de l'oxydation du ZrC (figures 40 et 41). Les clichés de la figure 40 ont été réalisés sous 2 mbar d'azote, ceux de la figure 41 sous 2 mbar d'air, avec une rampe de montée en température de $30^\circ\text{C min}^{-1}$. Les résultats obtenus sont comparables, si ce n'est que sous air, les phénomènes observés ont lieu à une température inférieure. La phase ZrC augmente rapidement de volume jusqu'à occuper l'espace laissé vide par la décohésion, d'autant plus rapidement que la température augmente. Elle se fissure ensuite très rapidement. L'oxydation du ZrC sous azote révèle à quel point le carbure de zirconium est sensible à l'oxygène. En effet, l'oxygène peut provenir de l'azote ou du dégazage de certaines surfaces sous l'effet de la température.

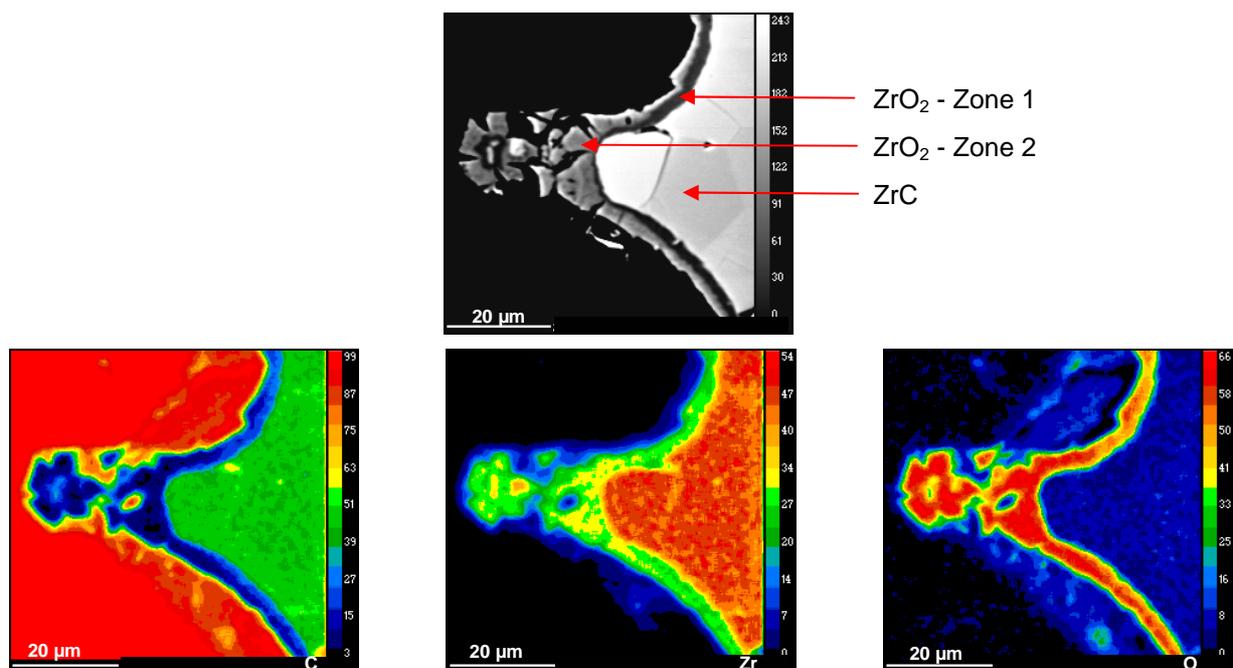


Figure 39 : C/C-ZrC oxydé - 650°C – 15 min - Cliché MEB électrons rétrodiffusés et images quantifiées (microsonde X)

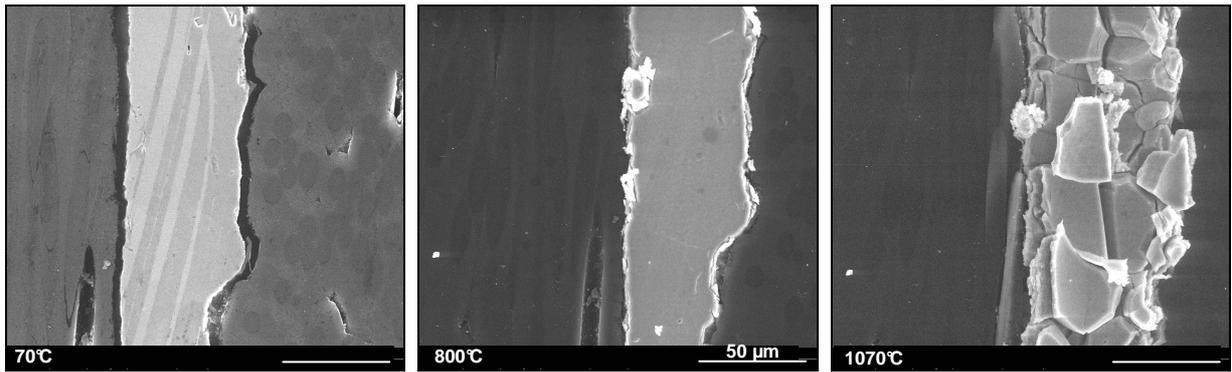


Figure 40 : Composite C/C-ZrC – Evolution du matériau sous 2 mbar d'azote de 70 à 1100°C

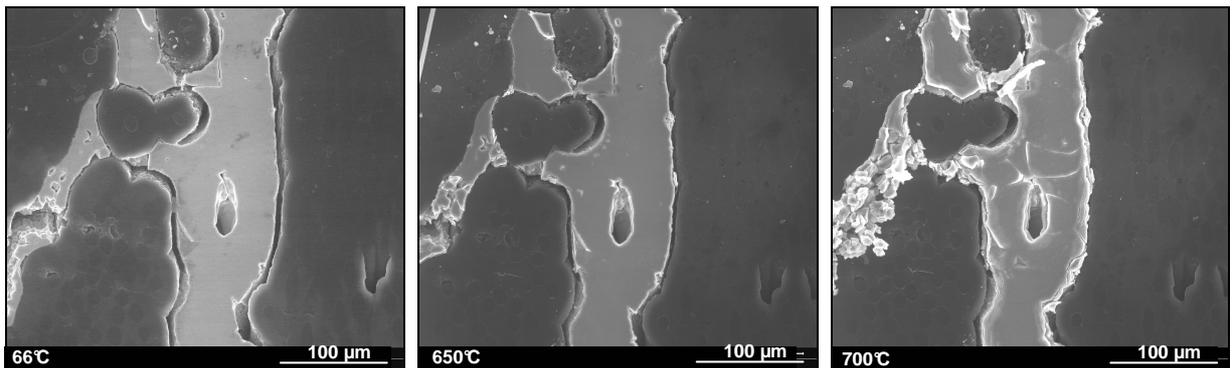


Figure 41 : Composite C/C-ZrC – Evolution du matériau sous 2 mbar d'air de 70 à 700°C

4.2. Composites C/C-TiC

L'oxydation des composites C/C-TiC ne conduit pas au délaminage du matériau comme dans le cas des composites C/C-ZrC. Les cinétiques d'oxydation du carbure de titane formé par RMI sont nettement moins rapides que celles du ZrC. Témoins en sont les clichés MO de la figure 42 : au bout d'une heure à 650°C, les composites C/C-ZrC ne sont plus du tout massifs et sont difficiles à observer. Ce n'est pas le cas pour les composites C/C-TiC sur lesquels on observe la formation d'une couche de TiO_2 relativement fine (inférieure au micromètre). De plus l'évolution d'un échantillon C/C-TiC sous azote et en température, dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'observation du ZrC (figure 40), ne conduit pas à la fissuration des phases carbure (figure 44).

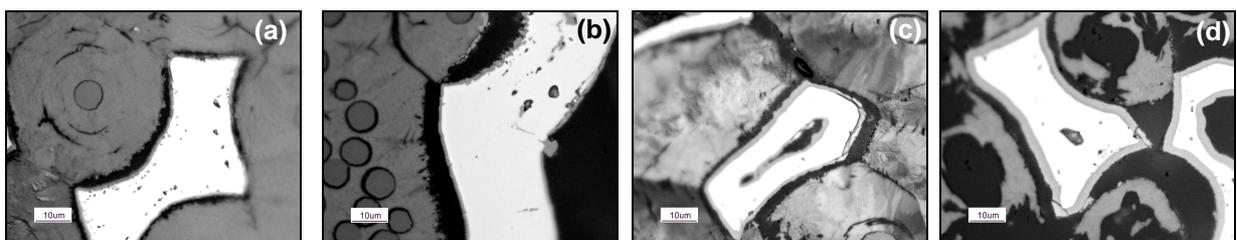


Figure 42 : Clichés MO - C/C-TiC oxydé à 650°C sous air ambi ant - 1 h (a), 4 h (b), 8 h (c), 24 h (d)

L'analyse structurale (figure 38) et chimique (figure 43) de la couche grise observée en microscopie optique montre qu'il s'agit de l'oxyde de titane TiO_2 sous forme rutile.

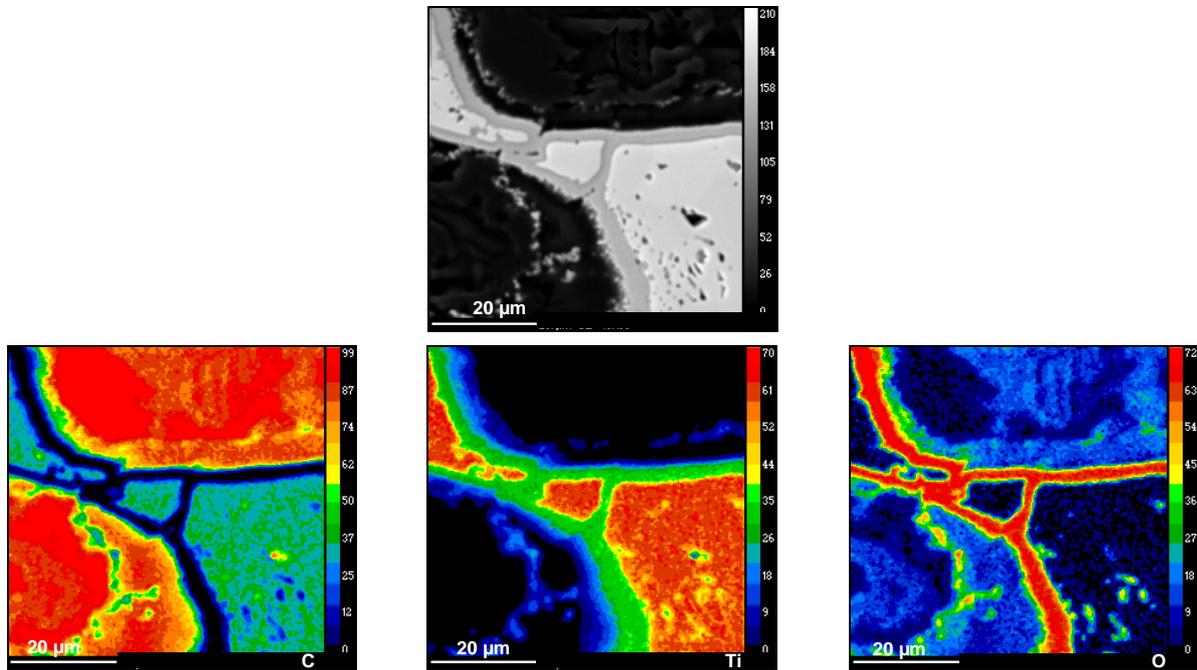


Figure 43 : C/C-TiC oxydé – 650°C – 15 heures - Cliché MEB élec trons rétrodiffusés et images quantifiées (microsonde X)

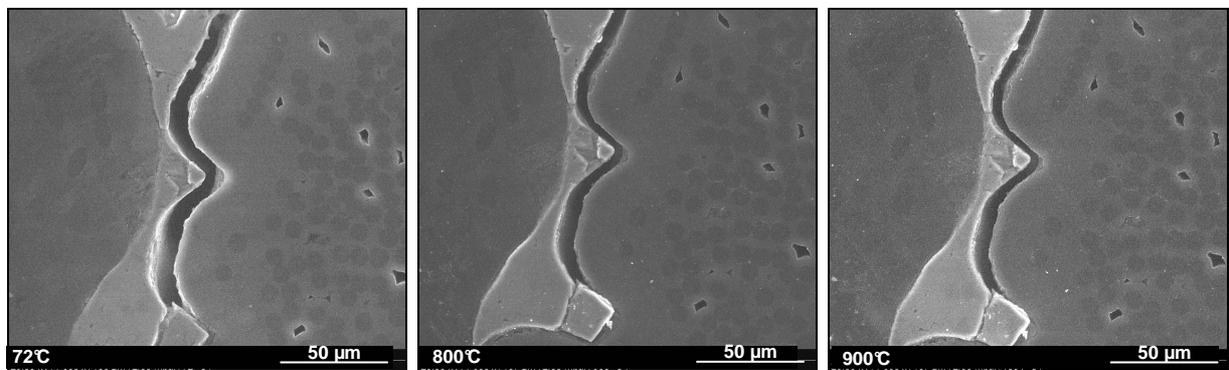


Figure 44 : Composite C/C-TiC – Evolution du matériau sous 2 mbar d'azote de 70 à 900°C

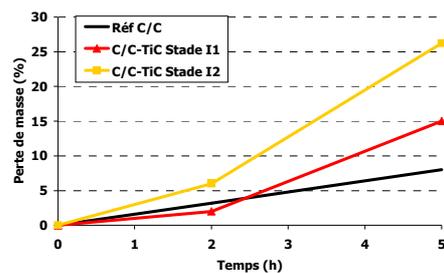


Figure 45 : Composite C/C-TiC – Evolution de la perte de masse sous air sec à 650°C ($P_{O_2} = 20$ kPa)

4.3. Comparaison du comportement à l'oxydation des composites C/C-ZrC et C/C-TiC

Il est remarquable de noter sur la figure 45 que l'épaisseur de l'oxyde formé au bout de 30 min dans le cas d'un composite C/C-ZrC est du même ordre de grandeur que celle obtenue au bout de 72 heures sur un composite C/C-TiC (10 μm environ). Le matériau oxydé pendant 72 heures est cependant fortement détérioré.

Les composites C/C-TiC se caractérisent eux aussi par une décohésion à l'interface carbone/carbure mais les cinétiques d'oxydation du TiC sont moins rapides que celles du ZrC, la couche d'oxyde TiO_2 formée a un caractère plus protecteur que le ZrO_2 . La formation de l'oxyde, bien qu'étant associée à une augmentation de volume par rapport à celle du carbure, ne conduit donc pas à la destruction du matériau.

Cette différence dans les cinétiques d'oxydation des carbures TiC et ZrC n'était pas clairement mise en évidence par la bibliographie (Chapitre 1 § 4.4.3), mais il était difficile de comparer les résultats présentés dans les articles qui étaient obtenus dans des conditions différentes. La réalisation d'une analyse thermogravimétrique (ATG) à 650°C sous 20 kPa d'oxygène, sur des poudres de TiC et de ZrC (Aldrich - diamètre moyen de 4 à 5 μm), permet de confirmer que les cinétiques d'oxydation du TiC sont moins rapides que celles du ZrC (figure 46). Le degré d'oxydation α est calculé en divisant le gain de masse théorique (en considérant la totale oxydation du ZrC en ZrO_2 selon la réaction qui suit) par le gain de masse mesuré.



La courbe correspondant à l'oxydation du ZrC dépasse 100 %, ce qui s'explique par la rétention de carbone au sein de la couche d'oxyde. Ensuite, le carbone s'oxyde, ce qui permet d'obtenir un degré d'oxydation proche des 100 %. La poudre de TiC, par contre, n'est pas totalement oxydée ($\alpha = 80\%$) et on peut supposer, comme le suggère la littérature, qu'une partie du carbone est conservée au sein de la couche d'oxyde.

Le comportement à l'oxydation à 650°C des composites C/C-TiC est meilleur que celui des composites C/C-ZrC. Cependant, la dégradation de la matrice carbone due à l'attaque par le métal liquide accélère l'oxydation de la matrice carbone et induit des pertes de masse plus importantes pour les composites C/C-TiC comparés aux composites C/C (figure 45).

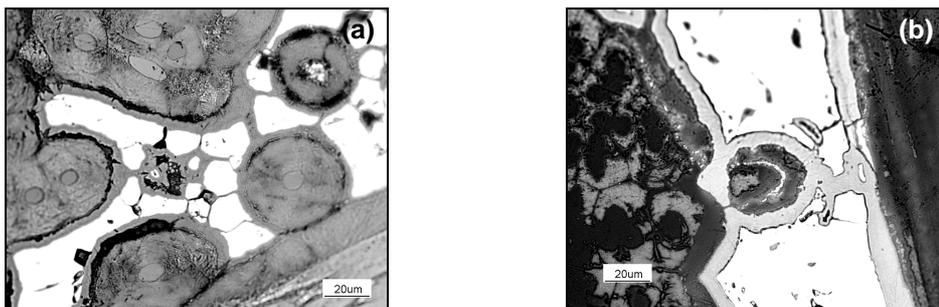


Figure 46 : Clichés MO – C/C-ZrC oxydé 30 min (a), C/C-TiC oxydé 72 h (b) à 650°C

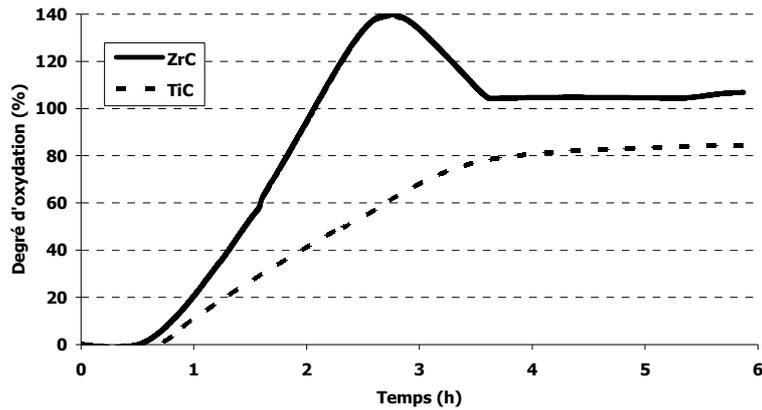


Figure 47 : ATG - Oxydation de poudres de ZrC et TiC sous air sec à 650°C ($P_{O_2} = 20$ kPa)

5. Caractérisation tribologique

5.1. Tests de freinage

5.1.1. Banc d'essai

Les matériaux élaborés ont subi des tests sur un banc de simulation de freinage (Banc d'Essais Tribologiques à Simulation Inertielle ou BETSI) qui permet de simuler, en configuration disque-disque (un rotor et un stator), différentes situations de freinage à une échelle réduite.

Le banc d'essai est composé d'un moteur qui assure la mise en rotation du rotor et d'un vérin hydraulique qui permet d'appliquer une force normale par la mise en contact du rotor et du stator. Le couple de frottement freine le stator. Entre chaque freinage, le contact est ouvert afin de permettre le refroidissement des disques jusqu'à une température proche de l'ambiante.

Les essais se déroulent dans des conditions d'humidité relative fixe (20 %). La température est déterminée grâce à un thermocouple inséré dans le stator à une distance de 1 mm de la surface. Des capteurs de déplacement et de force permettent de mesurer respectivement l'usure et le coefficient de frottement.

Deux types d'éprouvettes, de tailles différentes, ont été utilisées (figure 48) : des disques mini-BETSI et des disques BETSI. Les disques mini-BETSI présentent une surface frottante de 23 cm² contre 63 cm² pour un disque BETSI et 650 cm² pour un disque de frein réel. Les disques mini-BETSI sont pratiques de part leur taille relativement petite qui est plus facilement compatible avec les tailles des fours d'élaboration et les moyens de caractérisation. Les conclusions issues des tests de freinage sur mini-BETSI donnent des indications quant au comportement tribologique du matériau mais restent limitées en raison de la dimension des éprouvettes. Les résultats sont plus dispersés, le risque d'être confronté à un cas particulier est plus grand et la gamme énergétique testée est moins étendue que

sur des éprouvettes de plus grande taille (figures 49 à 52). Les essais sur les disques BETSI permettent ainsi de valider les comportements tribologiques observés sur mini-BETSI.

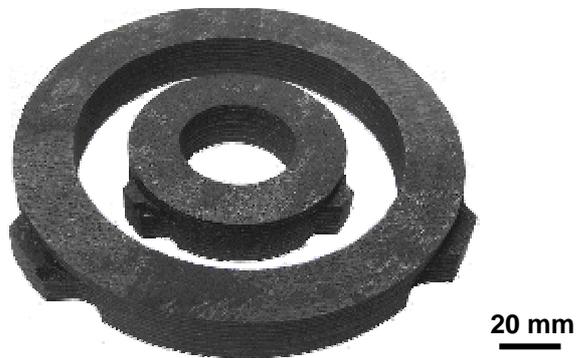


Figure 48 : Eprouvettes de taille BETSI et mini-BETSI

5.1.2. Protocoles d'essais utilisés

Trois protocoles de simulation de freinages ont été utilisés. Les résultats fournis par les différents protocoles sont complémentaires, leur comparaison permet de valider le comportement tribologique des matériaux testés.

Protocole balayage d'énergies

Le protocole "balayage d'énergies" permet une évaluation des performances du matériau sur une large plage de sollicitations. Il comporte plusieurs séries de freinages identiques. Les séries sont d'énergie croissante par augmentation de la vitesse du rotor ou de la pression appliquée.

Dans le cas des éprouvettes mini-BETSI, ce protocole se termine par la réalisation d'un freinage qui correspond à une simulation de freinage de détresse (RTO).

Trois types de courbes sont extraites de ces essais :

- le μ dynamique (notamment en freinage de détresse), qui représente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps au cours d'un freinage. Il est nécessaire de le prendre en compte pour évaluer sa stabilité ou son évolution au cours d'un freinage.
- le μ moyen qui correspond à une valeur moyenne du coefficient de frottement dynamique.
- le taux d'usure en fonction de la température. L'unité choisie pour le taux d'usure est le μm par face et par freinage.

Les figures 49 à 52 présentent la dispersion des résultats obtenus pour les composites C/C de référence. Dans la suite, dans un souci de clarté, seule la moyenne de ces courbes sera donnée. Les courbes sont tracées en fonction de l'énergie, avec W_A , l'énergie d'un freinage d'atterrissage. Les températures équivalentes indiquées sont mesurées par le thermocouple situé à 1 mm de la surface.

Les températures vues par la surface sont donc supérieures. Chaque point représente une moyenne calculée à partir de 40 freinages réalisés avec la même énergie.

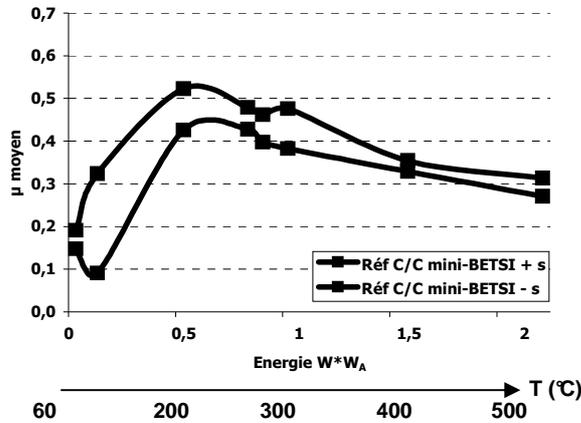


Figure 49 : Protocole balayage d'énergies - Coefficient de frottement moyen – Mini-BETSI - C/C

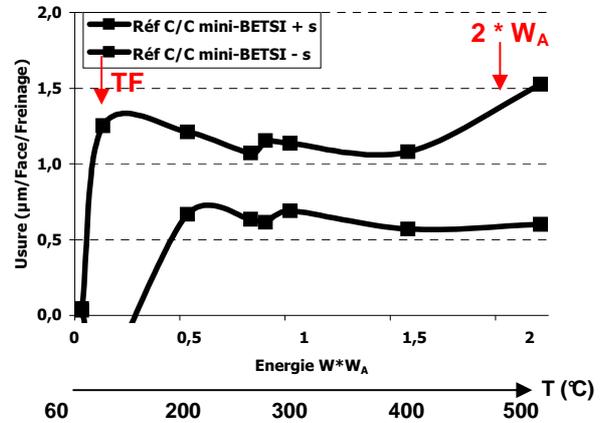


Figure 50 : Protocole balayage d'énergies - Comportement en usure – Mini-BETSI - C/C

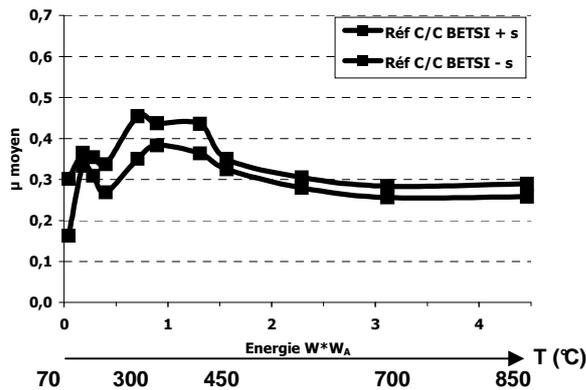


Figure 51 : Protocole balayage d'énergies - Coefficient de frottement moyen – BETSI - C/C

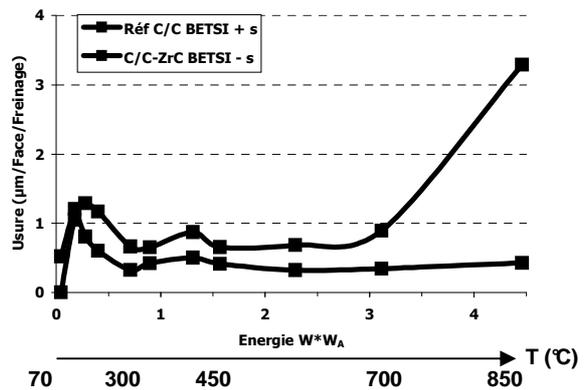


Figure 52 : Protocole balayage d'énergies - Comportement en usure – BETSI - C/C

Protocole d'isofreinages

Le protocole d'isofreinages consiste en une succession de 80 freinages d'énergies identiques. Il permet de se focaliser sur une zone particulière de la gamme de sollicitations des freins. Des isofreinages à froid, équivalents à des freinages de taxiage à froid (TF) ainsi que des isofreinages à chaud, dont les énergies sont égales à deux fois celles des freinages d'atterrissage ($2 \cdot W_A$), ont été réalisés. Les énergies de ces deux types de freinages correspondent à une augmentation significative de l'usure (figure 50).

Réalisation de cycles

Ce protocole simule des cycles complets de décollage - atterrissage. Un cycle comprend 11 freinages qui se succèdent de la façon suivante :

- 5 taxiages à froid d'énergie croissante enchaînés (TF1 à TF5),
- 1 freinage d'atterrissage,
- 5 taxiages à chaud d'énergie croissante enchaînés et qui suivent le freinage d'atterrissage, les disques ayant alors une température élevée (TC1 à TC5).

Trois séries de 26 cycles sont effectuées.

Les éprouvettes ayant subi ce protocole supportent également la réalisation de 18 freinages d'énergie deux fois supérieure à celle d'un freinage d'atterrissage ($2 \cdot W_A$) ainsi qu'un freinage de détresse.

5.2. Résultats obtenus - composites C/C-ZrC

5.2.1. Balayage d'énergies

Disques de taille mini-BETSI

Des éprouvettes mini BETSI densifiées au stade I_1 et I_2 ont été infiltrées par du zirconium liquide puis ont subi le protocole "balayage d'énergies". Les résultats obtenus (coefficient de frottement moyen, débit d'usure et coefficient de frottement en RTO) sont représentés sur les figures 53 à 55 et comparés à la référence C/C.

Le coefficient de frottement μ_{moy} des composites C/C se situe au début autour de 0,1-0,2, une valeur faible caractéristique du frottement bas. Il reste ensuite élevée (entre 0,3 et 0,5) sur toute la gamme de température.

A basse énergie, la référence C/C est caractérisée par une usure accrue, puis l'usure se stabilise à une valeur très faible et augmente à nouveau à haute température.

Pour les composites C/C-ZrC, on constate tout d'abord la similitude dans l'allure des courbes obtenues à partir des composites I_1 et I_2 , ce qui prouve une certaine logique des résultats et qui pousserait à préférer le matériau I_2 en prenant en compte l'argument densité.

En ce qui concerne le coefficient de frottement moyen, la comparaison des courbes montre que l'on atteint des valeurs globalement plus élevées (de 0,4 à 0,6) comparées à la référence.

La bosse d'usure est toujours présente, elle apparaît cependant moins élevée et ce d'autant plus que la quantité de ZrC est élevée, toujours est-il que l'on n'assiste pas au lissage de cette bosse comme c'est le cas avec les composites C/C-SiC. Il faut aussi noter la montée abrupte de la courbe d'usure à partir de 450°C.

Les courbes représentant les coefficients de frottement dynamiques ne sont pas reproduites ici (excepté celle du freinage de détresse), elles sont satisfaisantes puisqu'elles laissent apparaître

une bonne stabilité du μ . En RTO, le frottement est stable tout au long du freinage (figure 55). Sa valeur reste suffisamment élevée, supérieure à 0,2, conduisant à un temps de freinage satisfaisant entre 20 et 25 secondes.

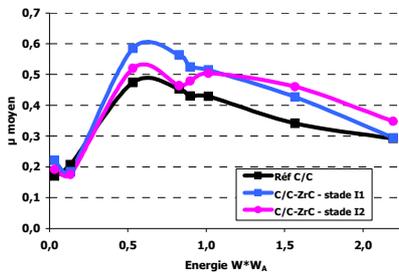


Figure 53 : Coefficient de frottement moyen – Mini-BETSI - C/C-ZrC

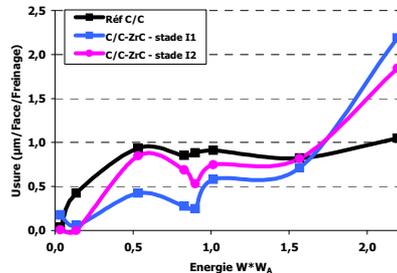


Figure 54 : Comportement en usure – Mini-BETSI - C/C-ZrC

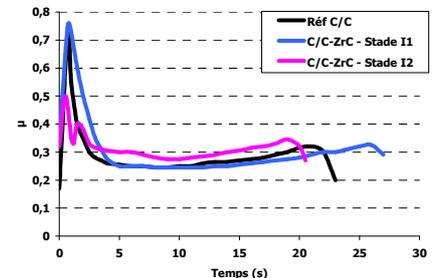


Figure 55 : Freinage de détresse - Coefficient de frottement dynamique – Mini-BETSI - C/C-ZrC

Le protocole “balayage d’énergies” appliqué aux disques de taille mini-BETSI donne une tendance globale du comportement tribologique des matériaux testés. Les conclusions restent néanmoins limitées par la taille des éprouvettes. La mise au point d’un four capable de contenir des échantillons de plus grandes dimensions a permis de réaliser des disques de taille BETSI.

Disques de taille BETSI

Seuls des disques C/C au stade I₂ de densification ont été infiltrés par du zirconium. Ils ont été testés sur le banc de simulation de freinage. Les résultats permettent de préciser ceux obtenus avec les disques mini-BETSI.

A basse température, le coefficient de frottement moyen est élevé atteignant une valeur de 0,7 contre 0,35 pour le composite C/C. Il est ensuite équivalent à celui de la référence pour les freinages d’énergies plus élevées (figure 56). Les coefficients de frottement dynamiques correspondant à certaines énergies de freinage sont présentés sur la figure 57. La première série de freinage est caractéristique d’un régime de frottement bas avec un μ de 0,15. La seconde montre des μ qui évolue de 0,5 à 0,7, de façon comparable à ceux des composites C/C-SiC. Par la suite les coefficients de frottement ont la même allure que ceux des composites C/C (séries de freinage 5 et 9).

La figure 58 laisse clairement apparaître que dès 400°C, l’usure des composites C/C-ZrC augmente très rapidement. La totalité des freinages prévus par le protocole n’a d’ailleurs pas été réalisée, la limite d’usure mesurable étant atteinte. L’essai a été arrêté lors de la dernière série de freinages à haute énergie (23 freinages avant la fin). Les éprouvettes sont d’ailleurs très abîmées et certaines parties de la surface frottante peuvent être prélevées facilement car elles se décollent

d'elles-mêmes. A basse température, l'usure des composites C/C-ZrC est identique à celle des composites C/C (figure 59).

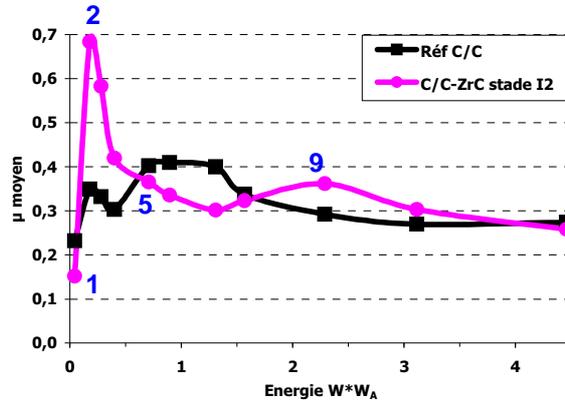


Figure 56 : Coefficient de frottement moyen – BETSI - C/C-ZrC

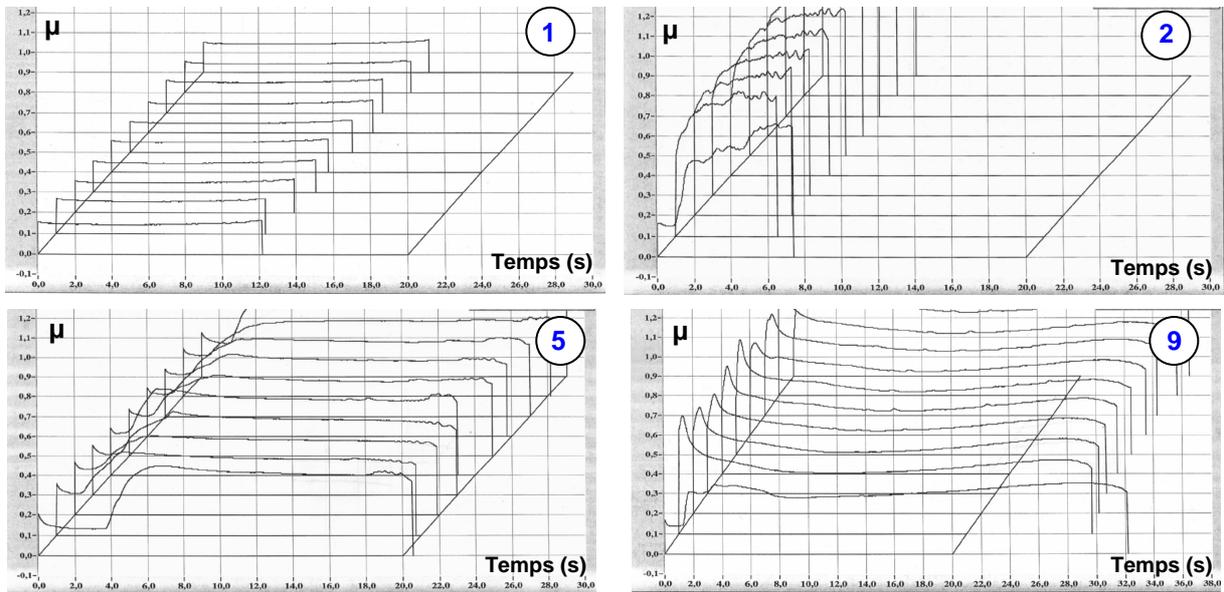


Figure 57 : Coefficients de frottement dynamiques – Disques BETSI C/C-ZrC – Protocole balayage d'énergies

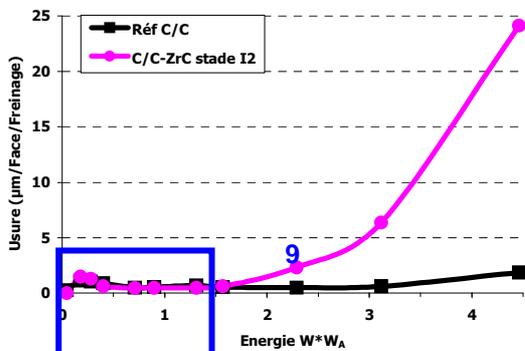


Figure 58 : Comportement en usure – BETSI - C/C-ZrC

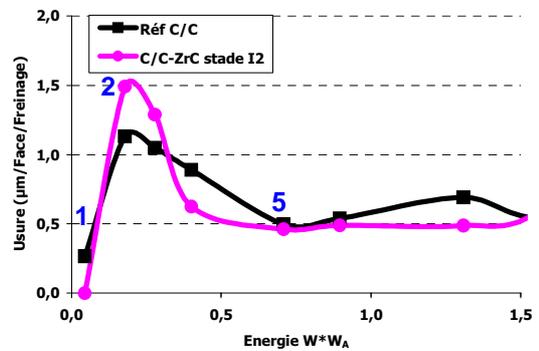


Figure 59 : Détail du comportement en usure à basse température – BETSI - C/C-ZrC

5.2.2. Isofreinages

Disques de taille mini-BETSI

Les essais d'isofreinages ont été réalisés sur des éprouvettes de taille mini-BETSI.

Au cours des isofreinages à froid (équivalents à des freinages de taxiage), le thermocouple placé à 1 mm de la surface, mesure une température de 100°C environ. Le comportement des composites C/C-ZrC est comparable au matériau de référence. Les différences des allures des courbes d'usure ne sont pas caractéristiques si l'on considère la dimension des éprouvettes mini-BETSI qui engendrent une dispersion importante des résultats. Le coefficient de frottement est stable et élevé, entre 0,4 et 0,6, sur l'ensemble des 80 freinages (figure 60). L'usure est équivalente à celle de la référence (figure 61). La différence entre les bosses d'usure des composites stade I₁ et I₂ (figure 54) n'est pas caractéristique puisqu'elle apparaît ici dans l'autre sens.

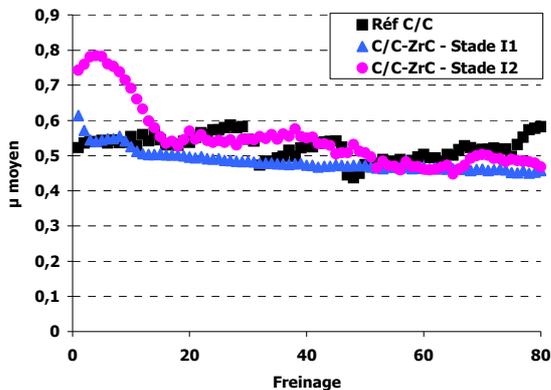


Figure 60 : Coefficient de frottement moyen – Freinages à froid (faible énergie)

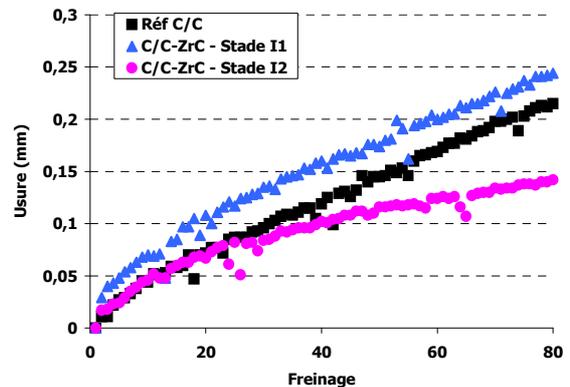


Figure 61 : Comportement en usure – Freinages à froid (faible énergie)

Pour les isofreinages à chaud comparables à des freinages d'atterrissage, la température maximale mesurée à 1 mm de la surface frottante est de 550°C. Le coefficient de frottement des éprouvettes C/C-ZrC est équivalent à celui de la référence (figure 62).

La comparaison des courbes d'usure est par contre assez inquiétante : alors que les références ont des profils d'usure plutôt linéaires, l'évolution de l'usure des composites densifiés par le zirconium est exponentielle. Concernant les composites C/C-ZrC densifiés au stade I₂, sur les 40 derniers freinages, l'usure est multipliée par quatre par rapport à sa valeur à l'issue des 40 premiers. A l'issue des 80 freinages la valeur est d'ailleurs pratiquement quatre fois plus élevée que celle de la référence (figure 63).

La réalisation des isofreinages à chaud sur les C/C-ZrC densifiés au stade I₁ permet de confirmer les résultats obtenus. La courbe d'usure a le même comportement que celle du composite C/C-ZrC densifié au stade I₂. L'usure du stade I₁ est par contre nettement supérieure à celle du stade I₂. Le protocole de test comporte 80 freinages, il n'a pas été mené à terme, la limite d'usure mesurable

étant atteinte. 67 freinages d'énergie élevées ont été effectués, l'usure est environ quatre fois plus élevée par rapport à celle observée sur les C/C-ZrC stade I₂ à l'issue de 80 freinages.

Ce comportement correspond à celui observé sur les courbes d'usure associées au protocole "balayage d'énergies" aux énergies les plus élevées.

Notons que l'usure plus importante observée pour les freinages d'énergies élevées correspond à une plus grande quantité de ZrC dans le composite C/C (cas du stade I₁).

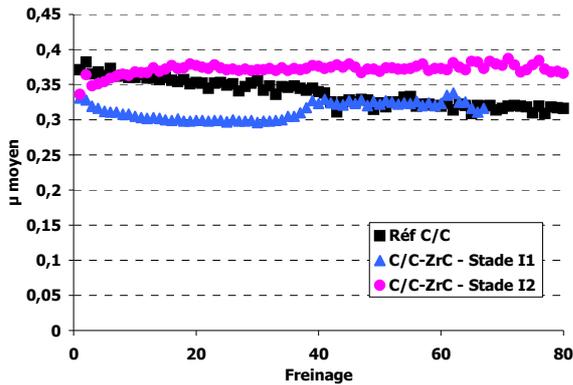


Figure 62 : Coefficient de frottement – Freinages à chaud (énergie élevée)

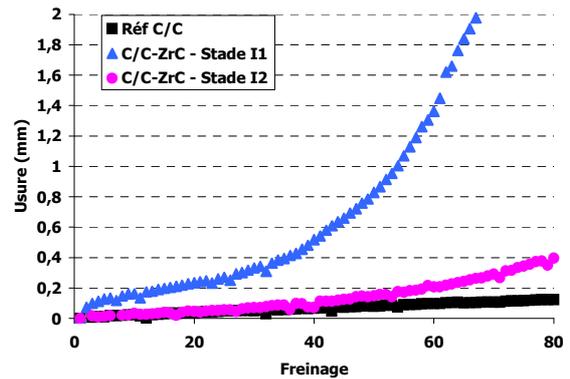


Figure 63 : Comportement en usure – Freinages à chaud (énergie élevée)

5.3. Résultats obtenus - composites C/C-TiC

5.3.1. Balayage d'énergies

Disques de taille mini-BETSI

Les figures 64 à 66 correspondent aux courbes d'usure et de coefficient de frottement des disques mini-BETSI C/C-TiC.

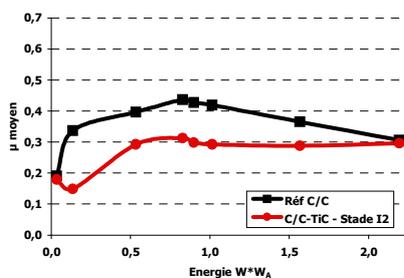


Figure 64 : Coefficient de frottement moyen – Mini-BETSI - C/C-TiC

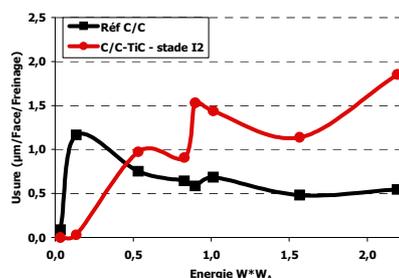


Figure 65 : Comportement en usure – Mini-BETSI - C/C-TiC

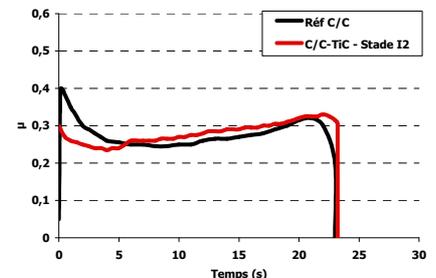


Figure 66 : Freinage de détresse - Coefficient de frottement dynamique – Mini-BETSI - C/C-TiC

Une fois passée la transition frottement haut / frottement bas, les valeurs du coefficient de frottement moyen du matériau C/C-TiC (autour de 0,3) sont plus basses que celles de la référence. Elles présentent cependant l'avantage de rester stable sur une grande partie de la gamme énergétique (figure 64).

La bosse d'usure à basse température semble toujours présente. De plus, il semble que la stabilisation de l'usure à une valeur très basse observée dans le cas des composites C/C après 200°C n'apparaît pas pour les composites C/C-TiC (figure 65). Il y aurait une seconde bosse d'usure vers 250-300°C. L'augmentation après 400°C est à surveiller : ou elle est comparable aux C/C, ou elle est catastrophique à l'image de celle des C/C-ZrC. L'allure de la courbe reste à confirmer par la réalisation d'essais sur des éprouvettes de taille BETSI.

En RTO, les résultats sont satisfaisants, le coefficient de frottement est stable et se situe à une valeur supérieure à 0,2 (figure 66).

Disques de taille BETSI

Les résultats confirment ceux obtenus sur mini-BETSI et permettent de conclure quant à l'augmentation de l'usure à haute énergie :

- les coefficients de frottement moyens des disques C/C-TiC sont généralement inférieurs à ceux de la référence (figure 67),
- la courbe d'usure est assez singulière avec une bosse d'usure tronquée à basse énergie, la présence d'une deuxième bosse d'usure pour des énergies supérieures à celles des freinages d'atterrissage et une usure à haute énergie équivalente à celle des C/C, bien que l'augmentation débute à plus basse température.

L'analyse de l'évolution de chaque série de freinages dynamiques permet d'apporter des éléments d'informations : à chaque augmentation de l'usure correspond un changement de régime du coefficient de frottement dynamique. La courbe représentant les coefficients de frottement moyens ne reflètent pas clairement ces changements, d'où l'utilité des courbes instantanées (figure 70). Seuls les 10 premiers freinages de chaque série sont représentés sur la figure 70.

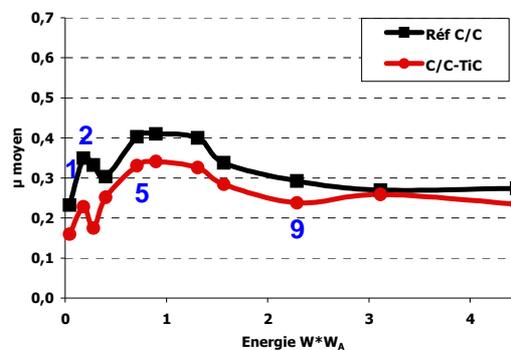


Figure 67 : Coefficient de frottement moyen – BETSI - C/C-TiC

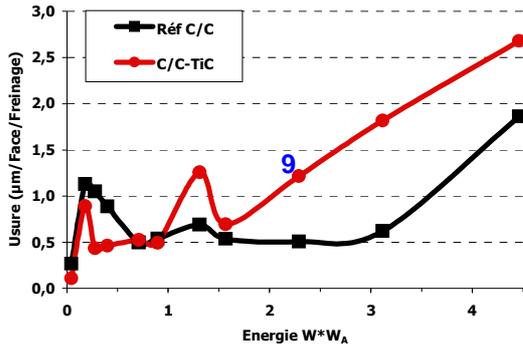


Figure 68 : Comportement en usure – BETSI - C/C-TiC

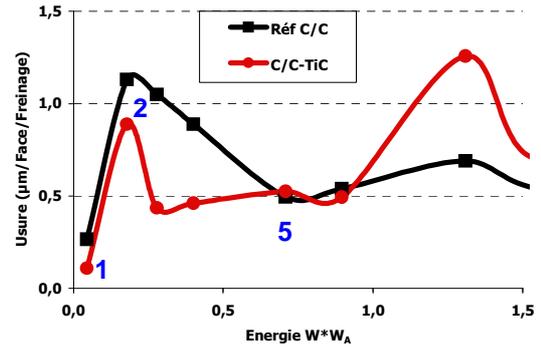


Figure 69 : Détail du comportement en usure à basse température – BETSI - C/C-TiC

Au cours de la première série de freinages, les coefficients de frottement sont bas (0,15). Les composites C/C connaissent le passage entre le régime de frottement bas et de frottement haut pour les énergies de la seconde série de freinages, l'usure atteint alors un maximum. Cette énergie n'est pas suffisante aux composites C/C-TiC pour se maintenir en frottement haut, ce qui se traduit par un coefficient de frottement dynamique irrégulier : bas (0,15) durant la première partie de chaque freinage, il passe brusquement à 0,4 durant la deuxième partie. Un μ moyen entre 0,2 et 0,35 est ainsi obtenu (figure 67) et l'usure se stabilise à niveau faible. Les courbes du μ dynamique présentent cette allure jusqu'à la 7^{ème} série de freinages du protocole où le coefficient de frottement devient égal à 0,4 dès le début du freinage. Une seconde augmentation de l'usure est alors observée.

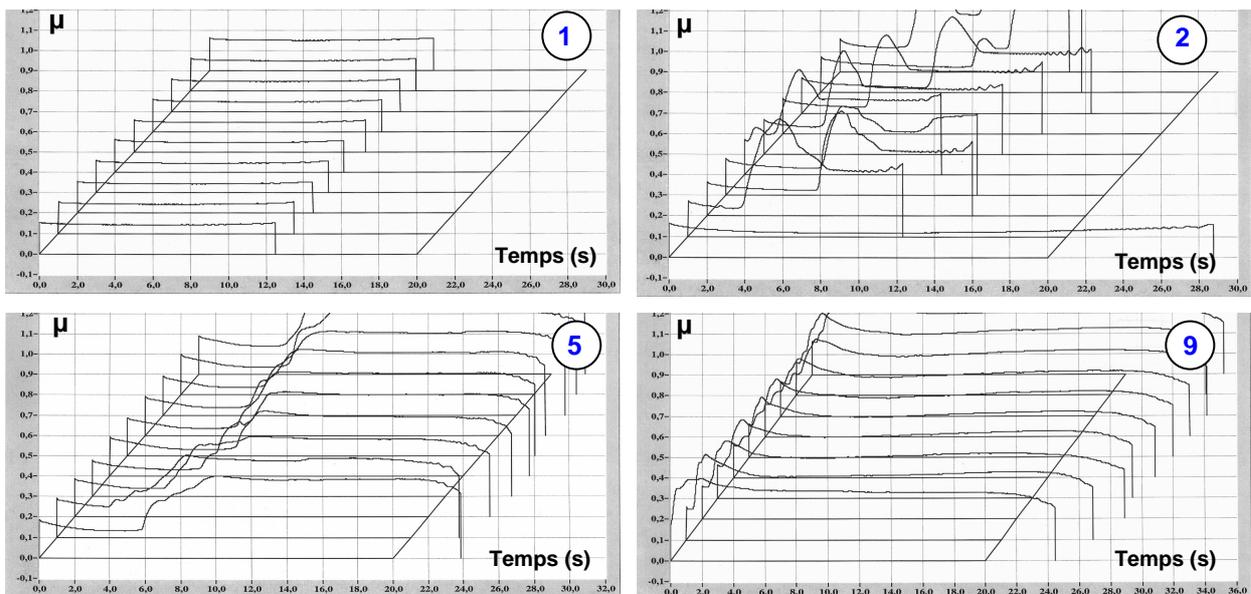


Figure 70 : Coefficients de frottement dynamiques – Disques BETSI C/C-TiC – Protocole balayage d'énergies

5.3.2. Cycles d'usure

Disques de taille BETSI

La réalisation de ce protocole donne des informations complémentaires quant au comportement tribologique des disques C/C-TiC.

Sur l'ensemble des taxiages à froid (TF1 à TF5), le coefficient de frottement moyen reste bas pour les composites à base de carbure de titane alors que pour les composites C/C, un frottement haut est observé dès les freinages de taxiage TF2-TF3. Concernant les taxiages à chaud, les composites C/C-TiC se caractérisent par un μ moyen plus élevé que la référence (0,4 contre 0,25). Pour les freinages d'énergie 2^*W_A , les μ moyens des composites C/C et C/C-TiC sont similaires (figure 72).

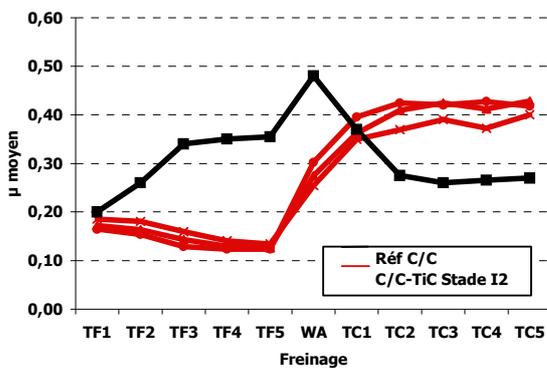


Figure 71 : Coefficient de frottement moyen – BETSI – C/C-TiC – Cycles

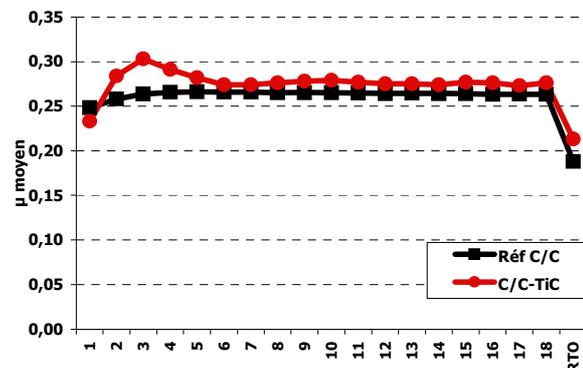


Figure 72 : Coefficient de frottement moyen – BETSI – C/C-TiC – 18 freinages d'énergie 2^*W_A + 1 RTO

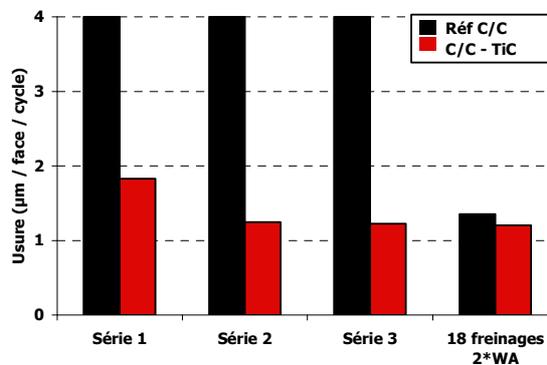


Figure 73 : Comportement en usure – BETSI - C/C-TiC – Cycles et freinages d'énergie 2^*W_A

Sur la figure 73 est représentée l'usure obtenue au cours de chaque série de cycle ainsi que celle mesurée à l'issue de la succession des 18 freinages d'énergie $2*W_A$. Les taux d'usure des composites C/C-TiC mesurés au cours des cycles sont plus faibles que ceux des composites C/C. Les résultats sont reproductibles sur les 3 cycles. Il y a peu d'écart sur l'usure des freinages d'atterrissage. Ce résultat est conforme à ceux du protocole "balayage d'énergies", l'usure moins importante observée lors des cycles est corrélée à la bosse d'usure moins importante à basse température.

5.4. Analyse des surfaces frottées – Composites C/C-ZrC

Dans ce paragraphe sont présentés quelques clichés macroscopiques et microscopiques issus de l'observation des surfaces frottées des composites C/C-ZrC à la suite des protocoles balayage d'énergies et isofreinages à froid et à chaud. L'observation directe des disques frottés en microscopie optique ou électronique, à l'issue du protocole d'isofreinages en particulier, a l'avantage de donner une idée de la morphologie du 3^{ème} corps. Ce dernier a une influence sur le comportement tribologique des matériaux.

5.4.1. Tests tribologiques : balayage d'énergies



Figure 74 : Disque mini-BETSI C/C-ZrC - Protocole balayage d'énergies terminé par un RTO – faces latérales blanches et irisées



Figure 75 : Disque mini-BETSI C/C-ZrC - Protocole balayage d'énergies terminé par un RTO – oxydation sur les bords intérieur et extérieur



Figure 76 : Disque BETSI après le protocole balayage d'énergies interrompu – strate décollée en surface

Ce protocole réalisé sur les disques de taille mini-BETSI s'est terminé par un freinage de détresse. L'observation des surfaces est donc intéressante afin d'évaluer les phases qui se sont formées. Les composites C/C-ZrC se caractérisent par un temps de freinage satisfaisant en RTO, contrairement aux composites à matrice SiC. Les composites à matrice SiC peuvent présenter des surfaces frottantes très hétérogènes. Ici, la surface apparaît homogène, excepté sur les bords extérieur et intérieur des disques où des zones oxydées sont visibles à l'œil nu (figures 74 et 75).

Les figures 77 et 78 représentent quelques clichés significatifs pris sur les bords des surfaces frottées. L'aspect piqué de la matrice, des fibres et la couleur grise en périphérie des phases ZrC témoignent de l'oxydation.

En effet, l'analyse de la surface frottante en diffraction des RX fait apparaître les phases carbone, carbure de zirconium et oxyde de zirconium (figure 79). La microsonde de Castaing permet d'associer la zone grise observée en microscopie optique à l'oxyde de zirconium ZrO_2 . La zone blanche au centre de la figure 78 correspond à du carbure de zirconium. La phase oxyde comprend deux zones : une de couleur gris clair correspond à la composition de l'oxyde de zirconium ZrO_2 . A l'interface entre ZrC et ZrO_2 , une autre phase oxyde, plus riche en carbone que la phase en contact avec le pyrocarbone, est présente en gris foncé (figure 80). On retrouve ici les mêmes clichés pris lors de l'étude de l'oxydation des composites C/C-ZrC (§ 4) ainsi que les caractéristiques de l'oxydation du ZrC.

Notons que la présence de fissures au niveau de certaines plages de ZrC accélère l'oxydation du carbure de zirconium (figure 78).

Sur le pourtour du disque, une fine couche de carbure s'est formée à la suite de la densification par RMI de zirconium. Sur les faces latérales, le phénomène d'oxydation se révèle ainsi par une couleur blanche puis par un aspect irisé, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface frottante et que la température maximale atteinte diminue (figure 74).

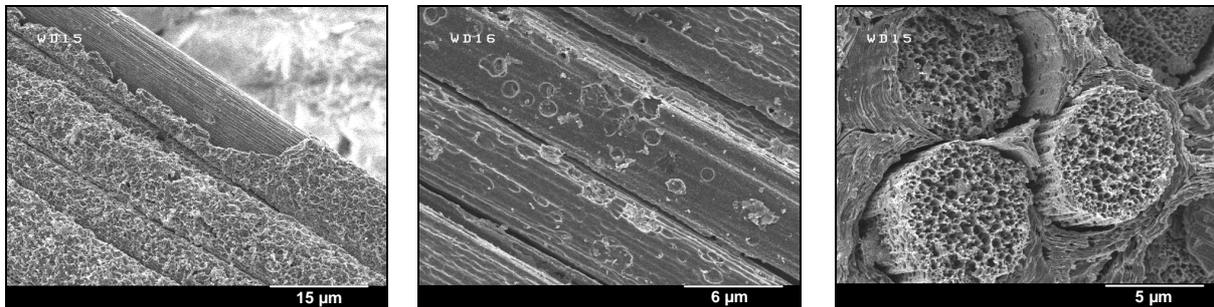


Figure 77 : Clichés MEB - Oxydation du pyrocarbone et des fibres (bords extérieur et intérieur)

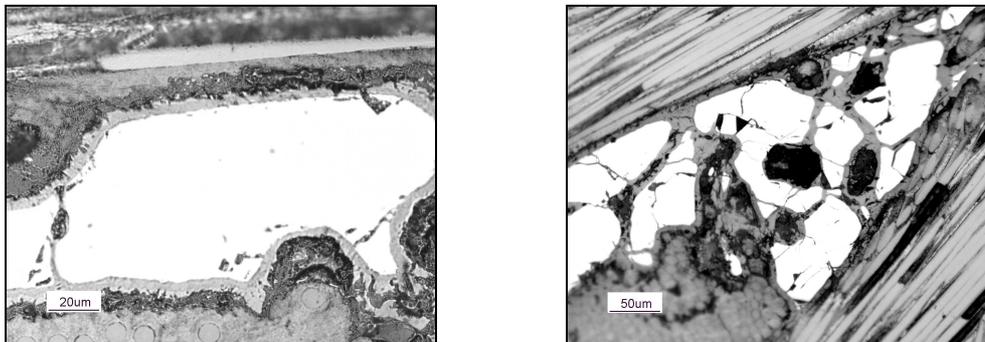


Figure 78 : Clichés MO – Coupe du disque mini-BETSI après le protocole "balayage d'énergies" - Oxydation des phases ZrC (bords extérieur et intérieur)

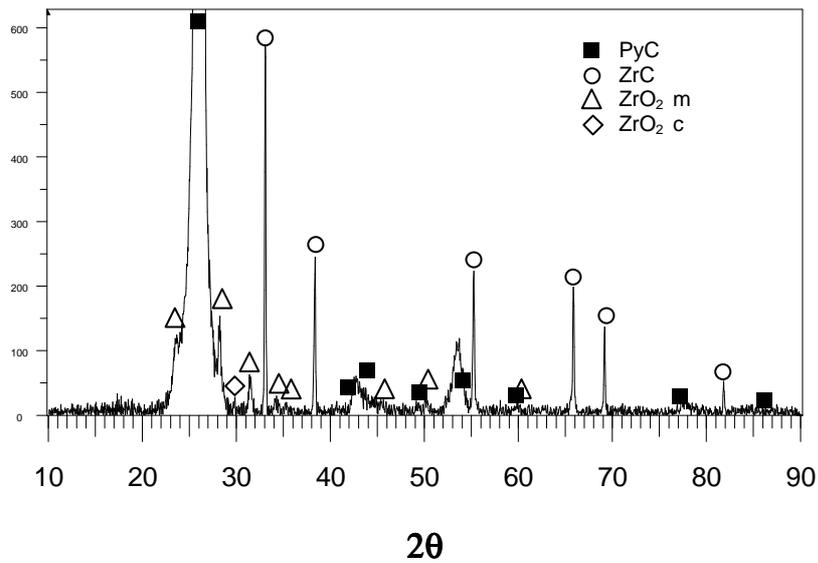
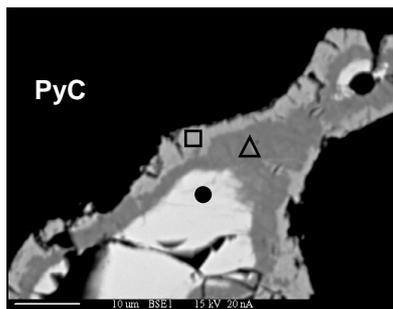


Figure 79 : Diagramme de DRX – Surface frottante après RTO



	C	Zr	O
●	45	53	2
△	32	26	42
□	9	35	56

Compositions (% atomique) des pointés réalisés en microsonde X sur la figure 80

Figure 80 : Cliché MEB - Coupe du disque mini-BETSI après le protocole "balayage d'énergies"

La figure 76 correspond à une partie de la surface frottante du disque de taille BETSI testé en balayage d'énergies : un phénomène de délaminage des strates est mis en évidence puisque des morceaux de strates se décrochent d'eux-mêmes du matériau. Le protocole n'avait pas été poursuivi jusqu'à son terme en raison d'une usure trop importante, ce qui n'est absolument pas observé avec les disques de taille mini-BETSI qui, de par leur échelle inférieure, sont moins sollicités.

5.4.2. Tests tribologiques : isofreinages à froid

La figure 81 représente une éprouvette mini-BETSI C/C-ZrC infiltrée au stade I₁ de densification. Ce disque a subi 80 isofreinages de basse énergie équivalents à des freinages de taxiage. Sa surface frottante a été observée au MEB afin d'évaluer la morphologie et la répartition du 3^{ème} corps.



Figure 81 : Mini-BETSI densifié par du zirconium – Stade I₁ – 80 isofreinages à froid

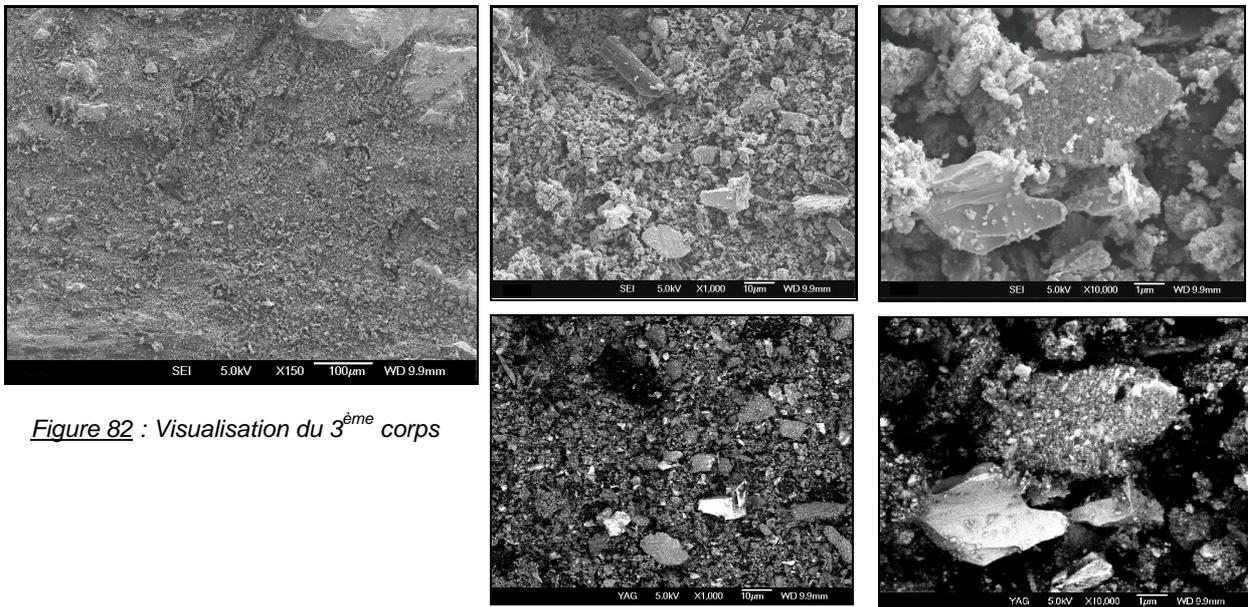


Figure 82 : Visualisation du 3^{ème} corps

La surface frottée des disques C/C-ZrC apparaît chargée de débris composés d'un mélange de particules de carbone et de ZrC (figure 82). La couleur du 3^{ème} corps en électrons rétrodiffusés est un intermédiaire entre le noir du carbone et le blanc des phases ZrC. Un agrandissement de ces particules grises montre qu'il s'agit en fait d'un amalgame de fines particules C et ZrC qui ont été compactées. Ainsi, le 3^{ème} corps est assez hétérogène, il est constitué de particules de carbone et de ZrC, de taille micrométrique et nanométrique.

L'analyse XPS des débris générés par le frottement des disques C/C-ZrC fait état de la présence de ZrC mais aussi de ZrO₂ (figure 83). Ainsi, même si les températures atteintes lors des isofreinages à froid ne sont pas élevées (le thermocouple placé dans le disque indique une valeur de 100°C, les températures locales de surface sont de l'ordre de 200 à 300°C), les particules de carbure s'oxydent.

Le troisième corps est ainsi constitué de particules de carbone, de ZrC et de ZrO₂.

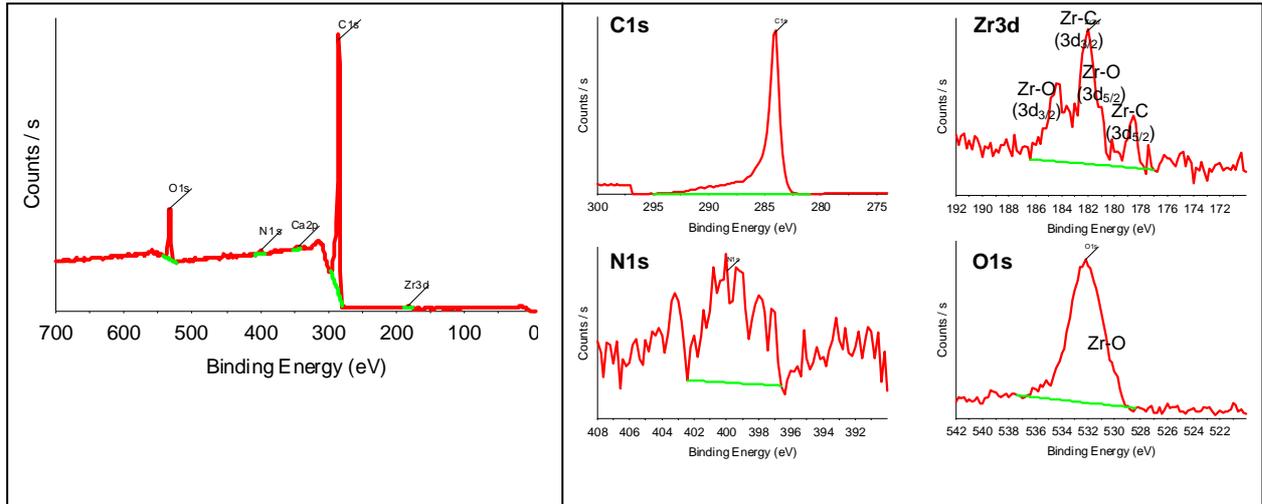


Figure 83 : Spectres XPS des débris générés par les isofreinages à froid des disques C/C-ZrC

Les porosités et les décohésions à l'interface PyC/ZrC ne sont généralement pas visibles. Les clichés MO et MEB des faisceaux z de la figure 84 en sont l'illustration. L'image prise en électrons rétrodiffusés révèle la présence d'une zone gris clair à la jonction pyrocarbure/ZrC correspondant au 3^{ème} corps venu remplir la décohésion.

Les plages de ZrC sont fissurées et morcelées (figure 85). Un déplacement des différents morceaux de ZrC les uns par rapport aux autres est même observé. Comme pour les décohésions, le 3^{ème} corps est venu remplir les fissures.

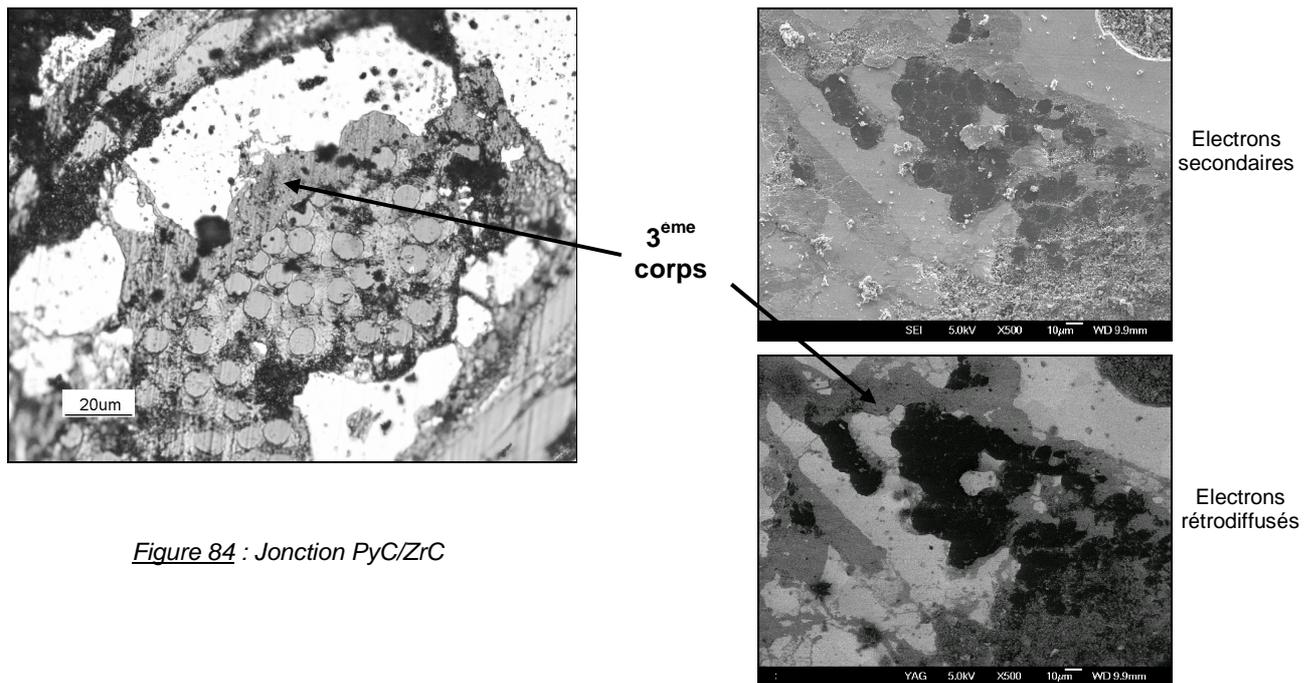


Figure 84 : Jonction PyC/ZrC

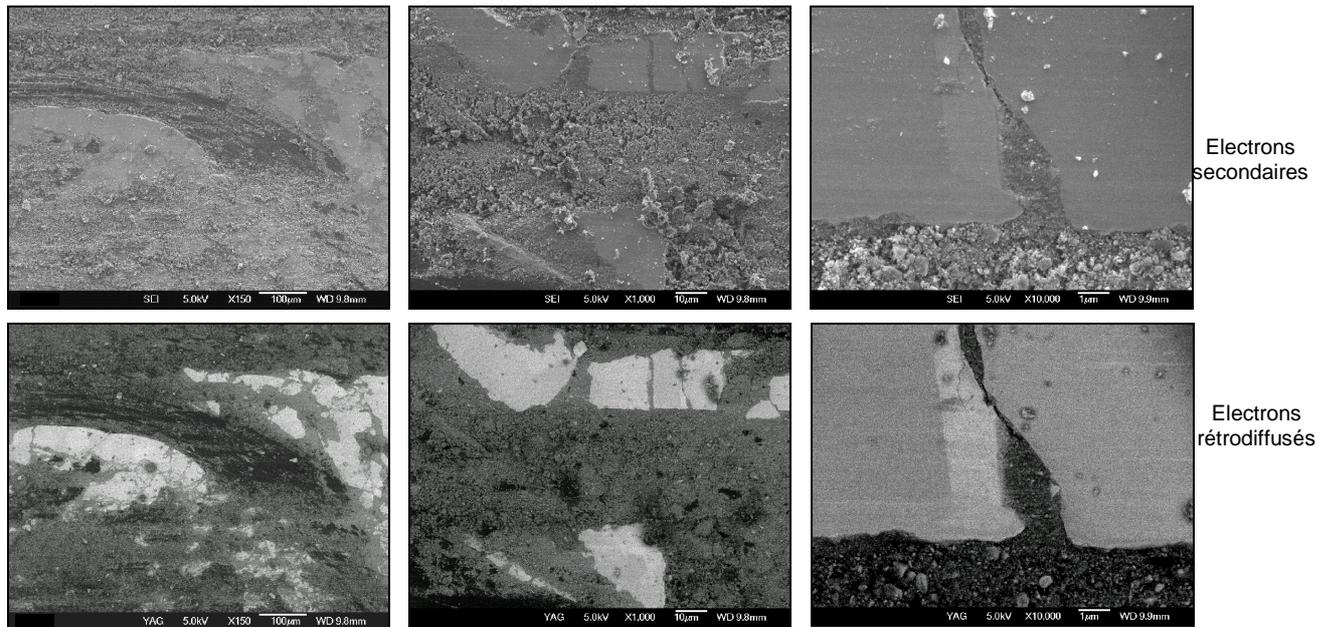


Figure 85 : Fissuration et morcellement des phases ZrC

Le disque n'apparaît pas lisse et poli. La surface frottée est plutôt rugueuse avec des faisceaux de fibres vallonnés, le carbure de zirconium apparaît souvent en relief par rapport aux phases carbonées. Les angles des phases ZrC sont érodés, signes d'un détachement de particules de ZrC qui viennent alimenter le 3^{ème} corps (figures 86 a et b).

Par ailleurs, les phases carbures et carbonés apparaissent striées, sous l'action abrasive des particules de ZrC (figure 87).

La densification par le zirconium ne permet pas la totale colonisation des porosités, le ZrC est situé à la périphérie des pores, laissant un vide au centre. Dans ces cas là, il semble que le carbure de zirconium, dont la liaison avec le pyrocarbone est affaiblie par la décohésion, s'effondre dans la porosité (figure 86c).

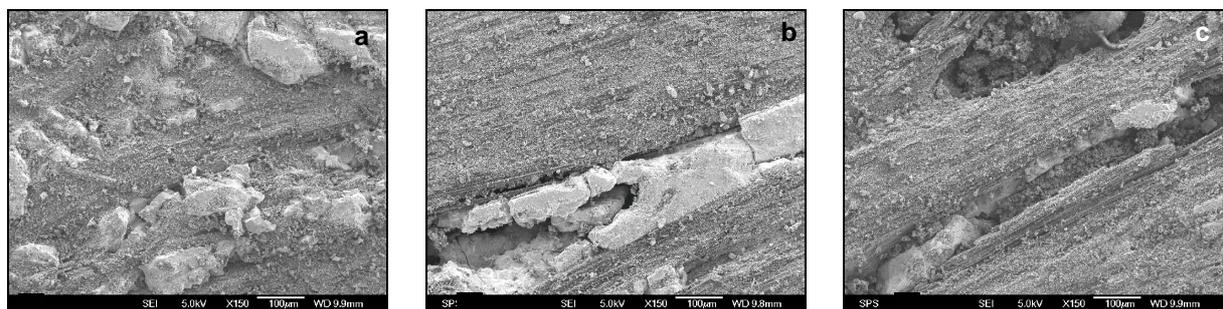


Figure 86 : ZrC en relief (a), Fissuration du ZrC et décohésion non remplie par le 3^{ème} corps (b), Effondrement du ZrC dans la porosité (c)

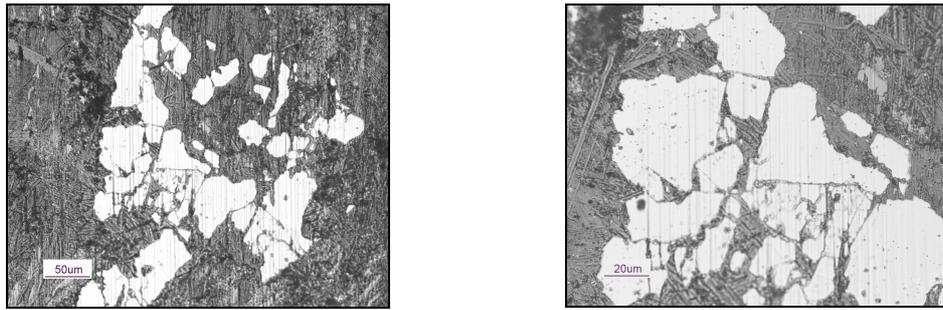


Figure 87 : Surfaces ZrC striées

5.4.3. Tests tribologiques : isofreinages à chaud

Sur les disques ayant subi les 80 isofreinages à chaud, l'oxydation des bords extérieur et intérieur ainsi que l'irisation des faces latérales sont à nouveau observées comme sur les disques issus du protocole « balayage d'énergies ».

Les bords intérieur et extérieur de la piste se caractérisent par une oxydation des fibres, de la matrice (figure 89) et des phases ZrC. Cependant, la détérioration des bords semble aussi provenir d'un arrachement mécanique (fibres absentes ou débouchantes (89 c), observation de zones détériorées mais non oxydées), arrachement sans doute favorisé par l'oxydation. Sur le reste de la surface frottante, le disque a un aspect satisfaisant qui ne laisse en rien présager du comportement observé sur les disques de taille BETSI.



Figure 88 : Mini-BETSI densifié par du zirconium – Stade I₂ – 80 isofreinages à chaud

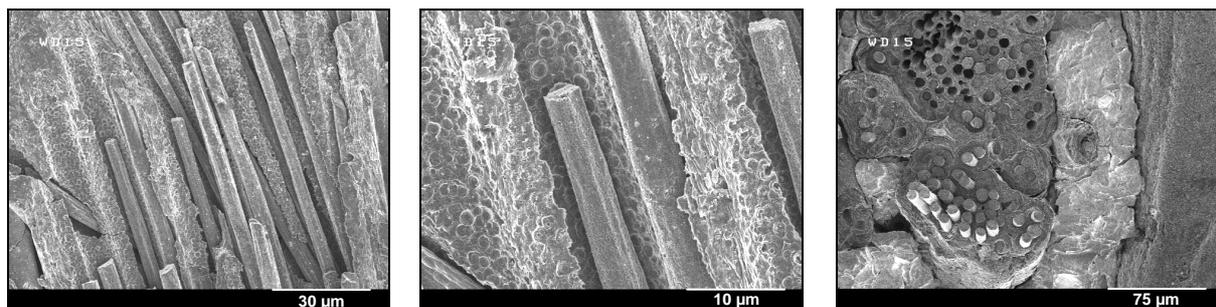


Figure 89 : Oxydation des bords intérieur et extérieur (a) et (b) – Faisceaux z absents (c)

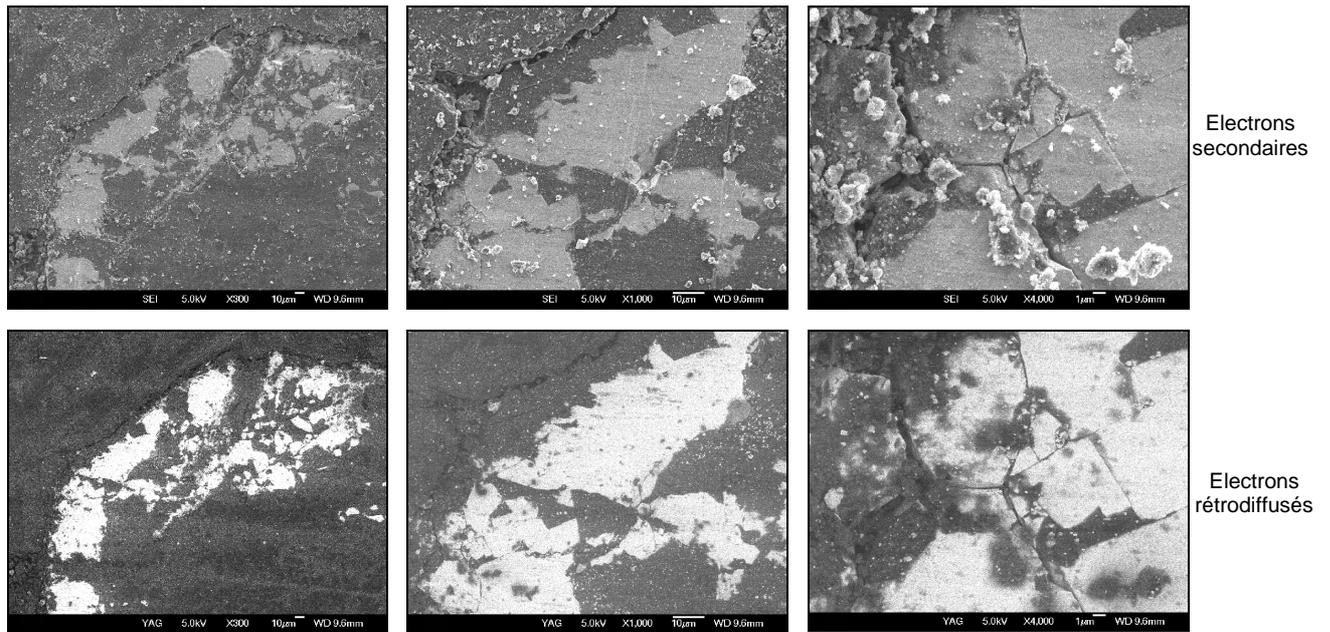


Figure 90 : Phases ZrC – Remplissage des porosités par le 3^{ème} corps

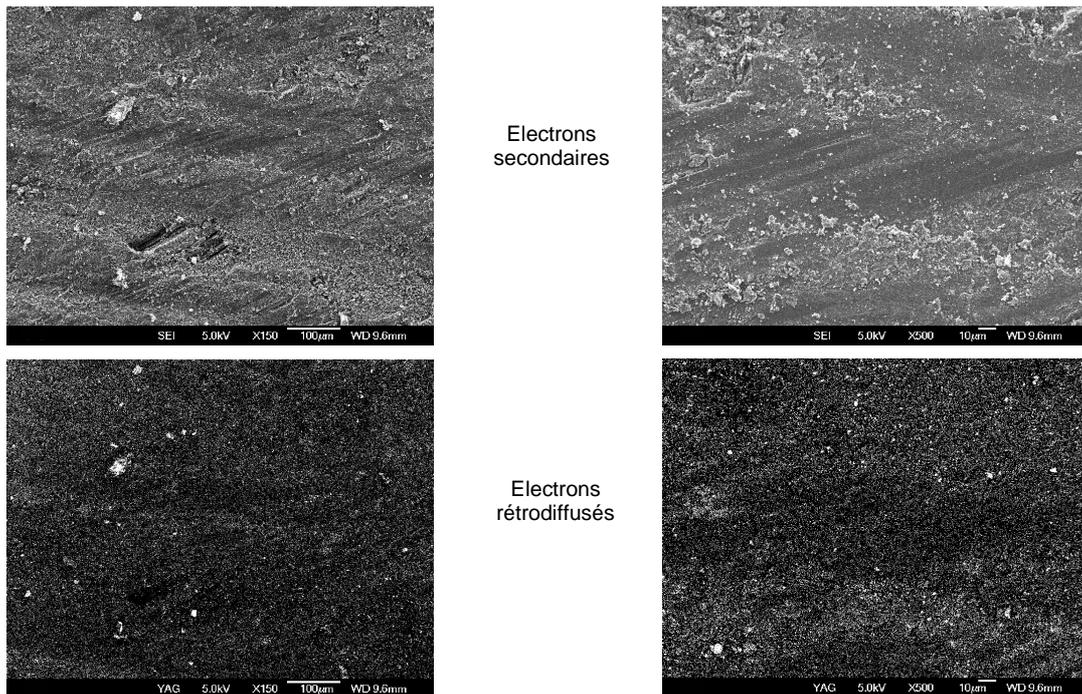


Figure 91 : Alternance de zones couvertes par le 3^{ème} corps et de zones découvertes

Comme pour les isofreinages à froid, certaines phases ZrC sont morcelées, le 3^{ème} corps remplit les fissures générées ainsi que les décohésions à l'interface PyC/ZrC (figure 90). Le nettoyage des disques aux ultrasons permet de faire apparaître les décohésions à nouveau.

Par contre, alors que les freinages de taxiage laissaient des phases ZrC en relief par rapport aux phases carbonées, le 3^{ème} corps est venu égaliser les niveaux à l'issue des 80 freinages à chaud ; il a également rempli la totalité des porosités résiduelles.

Le 3^{ème} corps se présente sous la forme de films continus, constitués de particules de carbone et de ZrC compactées. Sur la surface du disque, on observe une alternance entre des zones couvertes par le troisième corps et des zones découvertes au niveau desquelles les fibres de carbone sont apparentes (figure 91).

6. Discussion

6.1. Comportement tribologique des composites C/C-ZrC et C/C-TiC

Rappelons les résultats des essais tribologiques réalisés sur les composites C/C-ZrC :

- μ moyen supérieur ou équivalent à celui des C/C,
- stabilité du μ en RTO (valeur légèrement supérieure à 0,2 comparable à celle d'un composite C/C),
- bosse d'usure à basse température toujours présente,
- augmentation importante de l'usure lors des freinages d'énergie élevée, d'autant plus que la quantité de ZrC croît.

Concernant le comportement tribologique des composites C/C-TiC, les caractéristiques suivantes sont retenues :

- μ moyen inférieur à celui des C/C, notamment à basse température, la transition frottement haut/frottement bas est retardée,
- stabilité de la valeur du μ moyen sur la gamme énergétique testée,
- stabilité du μ dynamique en RTO à une valeur suffisamment élevée (supérieure à 0,2),
- bosse d'usure à basse température atténuée,
- usure à haute température du même ordre de grandeur que celle des C/C.

6.2. Coefficient de frottement

Comme dans le cas du carbure de silicium, l'ajout de ZrC provoquerait une augmentation du μ à basse température. Le TiC, au contraire, tendrait à diminuer la valeur du coefficient de frottement (figure 92).

Les coefficients de frottement élevés des composites à matrice SiC s'expliquent par l'action abrasive des particules de SiC et/ou par des énergies de rupture élevées des liaisons Si-C ou Si-O-C. De la même façon, les μ élevés des composites C/C-ZrC peuvent être associés au comportement abrasif du carbure de zirconium ou à la force des liaisons Zr-C/Zr-O-C. Cependant, à la différence des composites C/C-SiC qui présentent un μ élevé sur une grande partie de la gamme d'énergies testées, les composites C/C-ZrC voient leur μ chuter à des valeurs comparables à celles des composites C/C quand l'énergie augmente. Le taux de phases carbure présentes au sein de la matrice peut être mise en cause. Les composites C/C-ZrC ont été densifiés après le stade I₂ et

contiennent 5 à 7 % de phases carbure alors que les composites C/C-SiC-Si densifiés après le stade I₁ sont composés de 30 % de phases (SiC+Si). Il est possible que la quantité et la répartition des phases ZrC ne suffisent pas à influencer le frottement des phases carbonées.

La figure 93 (a, b et c) montre les différences entre les μ mini, moyen et maxi obtenus lors de l'enchaînement de plusieurs freinages d'énergie équivalente à des freinages de taxiage, pour les composites C/C, C/C-ZrC et C/C-SiC-Si. Le coefficient de frottement des C/C oscille entre 0,3 et 0,4 donnant un μ moyen de 0,35 (figure 93 a). Les composites C/C-SiC-Si ont des μ mini et maxi plus élevés entre 0,5 et 0,7, ce qui engendre un moyen de 0,6 (figure 93 b). Les composites C/C-ZrC présentent certes un μ moyen autour de 0,6 mais il est obtenu de façon moins régulière que les C/C-SiC-Si : il débute à 0,15 en début de freinage puis transite à 0,7, un comportement qui rappelle celui des composites C/C-TiC. L'analyse XPS des débris de 3^{ème} corps issus des isofreinages à froid des composites C/C-ZrC montrait la présence de liaisons oxydes Zr-O. Les grains de ZrC sont broyés dans le contact et leur petite taille favorise leur oxydation. Après chaque freinage, lorsque le contact est ouvert, le 3^{ème} corps s'hydraterait conduisant à la formation de l'oxyde de zirconium hydraté ou de l'hydroxyde de zirconium et donc à un coefficient de frottement bas en début de freinage. Dès que les particules de ZrO₂ hydratés sont éliminées du contact, le μ augmente sous l'effet de l'action abrasive des particules de ZrC et des forces de liaison Zr-C, à l'image de l'action du SiC.

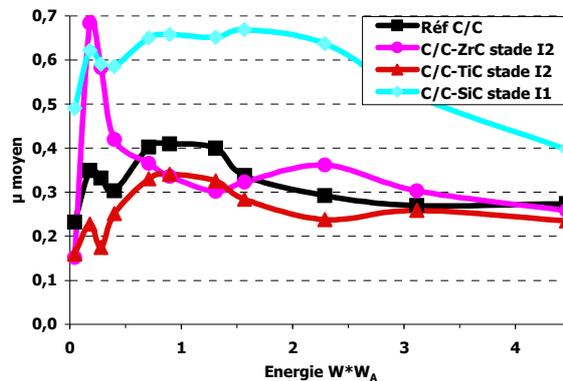


Figure 92 : Balayage d'énergies - Comparaison des coefficients de frottements moyens entre des composites C/C-ZrC, C/C-TiC et C/C-SiC élaborés par RMI

Dans le cas du TiC, les particules de carbure sont plus dures que le carbone mais le coefficient de frottement reste faible. Aucune action abrasive n'est mise en évidence. Cela peut être attribué à des phénomènes physico-chimiques.

On suppose que les particules de carbure de titane s'oxydent de la même façon que les particules de ZrC. Le 3^{ème} corps des composites C/C-TiC est ainsi composé de carbone, de TiC et d'oxyde de titane, probablement TiO₂. Sous atmosphère ambiante, TiO₂ s'hydrate (ce qui conduit à la formation de l'oxyde hydraté ou de l'hydroxyde de titane), il agirait alors comme un lubrifiant [WU 1999]. Sous air sec, en revanche, TiO₂ se caractérise par un frottement et une usure élevée, comme le carbone. Des isofreinages de taxiage réalisés sur des composites contenant des particules de TiO₂

montrent qu'après 200 freinages, le μ se maintient à une valeur très faible (0,15) (figure 93d). La mise en place d'un film de particules composé de carbone et de TiO_2 hydraté impliquerait le maintien du frottement bas.

Les courbes instantanées des coefficients de frottement dynamiques ont montré que les composites C/C-TiC se maintenaient difficilement en frottement haut alors que pour les mêmes énergies, les composites C/C avaient dépassé la température de transition. La présence de TiC dans la matrice des composites de friction entraînerait la présence de TiO_2 qui, interagissant avec les molécules d'eau de l'atmosphère, retarderait la transition frottement bas / frottement haut jusqu'à des énergies plus élevées comparées aux composites C/C-ZrC.

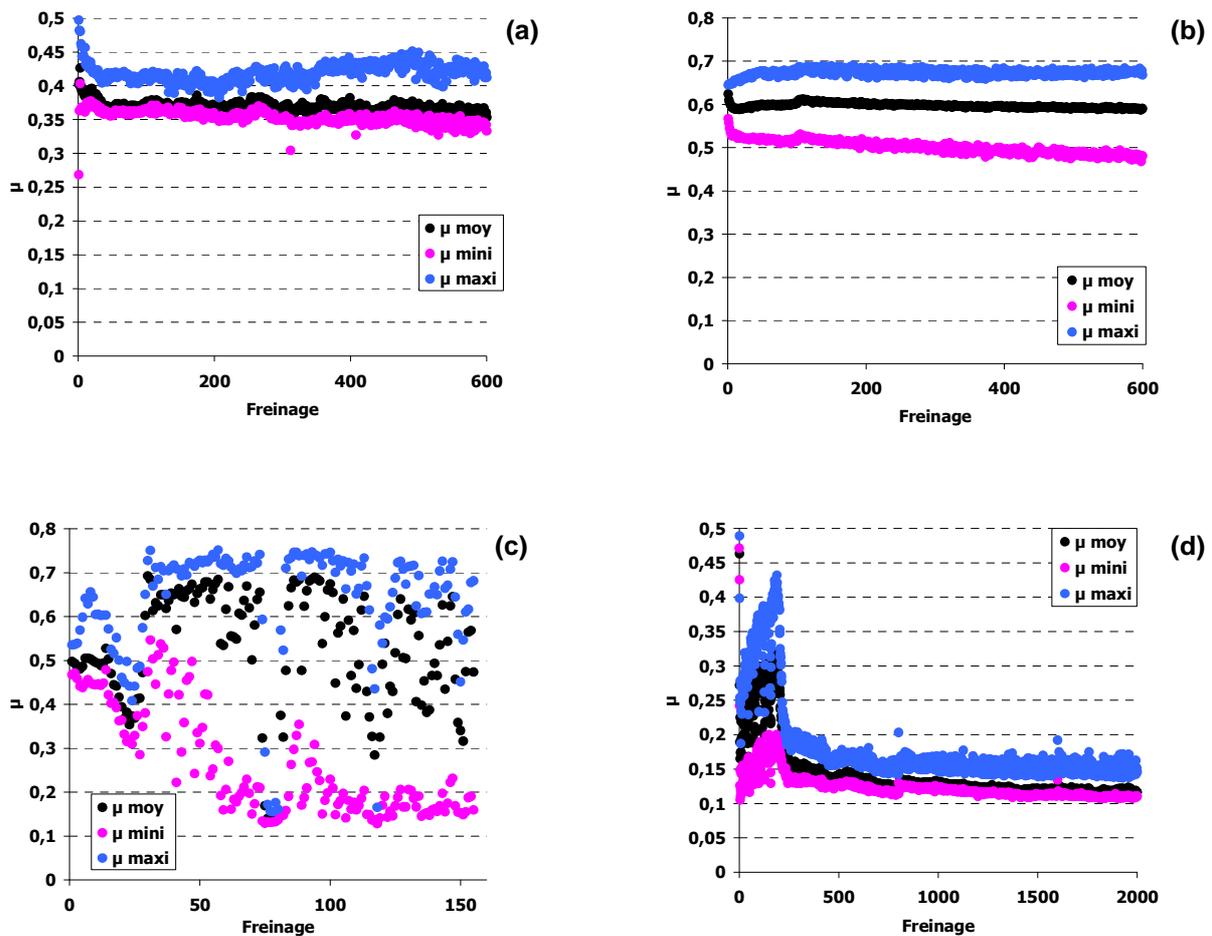


Figure 93 : Coefficients de frottement mini, moyens et maxi obtenus lors d'une succession d'isofreinages de taxiage sur des composites C/C (a), C/C-SiC-Si (b), C/C-ZrC (c), et C/C+TiO₂ (d)

Coefficient de frottement en RTO

En freinage de détresse, aucun phénomène d'instabilité caractéristique des matériaux siliciurés n'apparaît. A la différence des C/C-SiC où se distinguent des zones concentriques de différents aspects, la piste frottante des composites élaborés apparaît homogène après RTO, son analyse révèle la présence de ZrC et de ZrO_2 dans le cas des composites C/C-ZrC, de TiC et de TiO_2 pour les matériaux C/C-TiC.

Ainsi, le bon comportement des composites C/C-ZrC et C/C-TiC en freinage de détresse est attribué au caractère réfractaire du carbure et de son oxyde, en accord avec les hypothèses établies sur le comportement instable des C/C-SiC.

Par ailleurs, la consommation totale du métal introduit dans la porosité par le carbone dispense des risques de fusion du métal résiduel comme cela avait pu être observé pour les composites C/C-SiC-Si.

6.3. Bosse d'usure à basse température

Sur le zoom de la figure 94 est rappelée l'allure des courbes d'usure à basse température : les carbures de titane et de zirconium ne conduisent pas, comme le carbure de silicium, au lissage de cette bosse. Dans le cas du titane cependant, il faut noter une troncature de la bosse, en relation avec des coefficients de frottement bas.

L'absence de bosse d'usure des composites C/C-SiC serait attribuable à la facilité d'obtention du régime de frottement haut. La transition se produirait vers 30-40°C contre 150-200°C pour les composites C/C [FOUQ 2003]. L'action abrasive des particules de SiC provoquerait localement des augmentations importantes de la température, favorisant ainsi le départ d'eau et donc le passage en frottement haut. Par la suite, un film se met en place et protège les surfaces de l'usure.

Les composites C/C-ZrC ne se caractérisent absolument pas par l'absence de bosse d'usure. Pourtant, ZrC semble jouer le même rôle que SiC, puisque les coefficients de frottement sont élevés à basse température. L'influence physico-chimique du carbure sur le déplacement de la transition vers les basses températures n'apparaît pas, ou si elle apparaît, elle est masquée par l'action mécanique abrasive des nombreux débris présents à la surface. Ces débris proviennent de différentes sources : la décohésion facilite l'accès aux bords des phases de ZrC, la fragmentation des morceaux de ZrC dans les porosités totalement remplies, l'effondrement et le détachement des plages de ZrC dans les porosités partiellement remplies. Une fois les porosités remplies, ces particules restent dans le contact et participent à l'usure par abrasion.

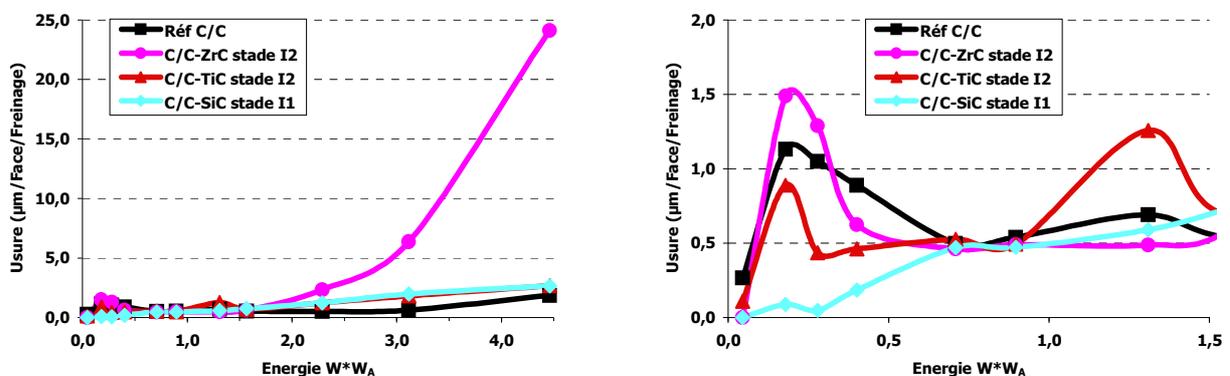


Figure 94 : Balayage d'énergies - Comparaison des taux d'usure entre des composites C/C-ZrC, C/C-TiC et C/C-SiC élaborés par RMI

Dans le cas des composites C/C-TiC, le 3^{ème} corps est également composé de particules dures qui pourraient favoriser, par leur action abrasive, le déplacement de la transition vers les basses températures. L'inverse semble se produire : la transition serait déplacée vers les hautes températures. Le paramètre prépondérant dans le comportement tribologique des composites C/C-TiC à basse température serait l'action lubrifiante du TiO₂. Cette hypothèse amène à considérer le rôle des oxydes. Même si les températures de masse mesurées sont faibles, en surface, les températures locales atteintes impliquent l'oxydation des fines particules de carbure présentes dans le 3^{ème} corps. Ainsi, à basse température, les oxydes ZrO₂ et SiO₂ ont sans doute une influence sur le comportement en friction des composites.

6.4. Usure haute température

L'usure des composites C/C à haute température résulte de l'action combinée du frottement et de l'oxydation.

Il a été montré que les composites C/C-ZrC et C/C-TiC ont un comportement différent en atmosphère oxydante. Les cinétiques d'oxydation des phases ZrC sont extrêmement rapides sous P_{O₂} = 20 kPa, conduisant en des temps relativement courts à la destruction du matériau. Le TiC s'oxyde nettement moins vite, ce qui permet de conserver l'intégrité des composites C/C-TiC. Dans les deux cas, cependant, la dégradation de la matrice carbone suite à l'attaque par le métal liquide accélère l'oxydation des phases carbonées.

L'accès de l'oxygène dans le contact reste limité. S'explique ainsi le fait que les essais réalisés sur les disques de taille mini-BETSI ne mettent pas en évidence des taux d'usure élevés à haute énergie.

Sur les disques de taille BETSI, les composites C/C-ZrC se distinguent par une usure importante aux hautes énergies dont les températures coïncident avec l'intervention de phénomènes d'oxydation. Un taux d'usure moins important est observé sur les freinages d'énergies élevées des composites C/C-TiC, en accord avec le comportement à l'oxydation des deux carbures.

7. Conclusion

L'étude concernant le choix du carbure à introduire dans la matrice des composites de friction mentionnait, comme candidats possibles, les carbures de titane et de zirconium.

C'est ainsi que ce deuxième chapitre de la thèse s'est intéressé aux composites à matrice mixte carbone/carbure (carbure = ZrC ou TiC). Il s'agit de systèmes relativement simples, le point de départ est le composite C/C, un carbure est formé in-situ dans la matrice à partir du pyrocarbone. Son oxydation conduit à la formation de phases oxydes réfractaires.

Des composites **C/C-ZrC** et **C/C-TiC** ont ainsi été élaborés via le **procédé RMI** (reactive melt infiltration). Il faut noter l'excellente reproductibilité de l'élaboration des composites C/C-ZrC et C/C-TiC, dont la réussite est assez indépendante des paramètres techniques d'élaboration. Le métal, porté à l'état liquide, pénètre parfaitement à l'intérieur du composite et réagit avec une petite partie du

pyrocarbure. La **totalité du métal** introduit **se transforme en carbure** en maintenant pendant une durée de **15 minutes** un palier à une température supérieure à la température de fusion. La zone intermédiaire à l'interface PyC/carbure, identifiée comme un **phénomène de décohésion**, ne peut pas être résorbée en agissant uniquement sur les paramètres techniques d'élaboration. Elle laisse apparaître une **matrice pyrocarbure fortement dégradée** par l'attaque du métal liquide.

Ces matériaux ont été testés à l'échelle mini-BETSI sur un banc de simulation de freinage. Les résultats obtenus ont été validés sur des disques de taille BETSI.

Rappelons enfin un résultat essentiel relatif à l'introduction du ZrC ou du TiC dans la matrice des composites de friction qui vient confirmer les hypothèses établies quant au comportement des C/C-SiC : l'excellente **stabilité du μ en freinage de détresse** à une valeur qui reste supérieure à 0,2.

Les composites **C/C-ZrC** se caractérisent par des **coefficients de frottement élevés**. On note également la présence de la **bosse d'usure à basse température** et **l'augmentation importante de l'usure à haute température** liée à une **oxydation rapide** des phases ZrC facilitée par la **décohésion** présente à l'interface PyC/ZrC et par la **surface attaquée du pyrocarbure**.

Le comportement tribologique des composites **C/C-TiC** se distingue, à basse énergie, par de **faibles coefficients de frottement** induisant une **usure faible** et donc **l'absence d'une bosse d'usure** comparable à celle des composites C/C. L'usure à haute température est similaire à celle des composites C/C et par là beaucoup moins élevée comparée aux C/C-ZrC. La **cinétique d'oxydation** du TiC est en effet **plus lente** que celle du ZrC.

Les décohésions à l'interface carbone/carbure ne sont pas satisfaisantes et il semble que l'amélioration des propriétés tribologiques des composites C/C-ZrC et C/C-TiC passe par la **maîtrise de ces décohésions**.

Chapitre 3

*Maîtrise de la
décohésion à l'interface
carbone/carbure*

1. Introduction

L'introduction du carbure de titane ou de zirconium dans la matrice des composites C/C via le procédé RMI conduit à la formation d'une décohésion à l'interface matrice de carbone/carbure, décohésion qui laisse une surface de pyrocarbone attaquée et poreuse. Ces phénomènes de décohésion et de dégradation de la surface du pyrocarbone, en relation avec des différences de coefficients de dilatation et de diffusion, ne sont pas satisfaisants dans l'optique d'une application de ces matériaux au freinage aéronautique. Ils tendent en effet à favoriser d'une part le départ de particules dans le contact et d'autre part l'oxydation, notamment dans le cas des composites C/C-ZrC.

Plusieurs solutions ont été explorées afin de tenter de limiter ce phénomène de décohésion. Les résultats obtenus en terme d'élaboration et de caractérisation tribologique sont présentés dans ce chapitre.

2. Composites C/C densifiés par RMI puis par du PyC CVI

La décohésion à l'interface pyrocarbone/carbure se traduit par des largeurs de fissures assez conséquentes (5 à 15 μm). Il a donc été envisagé de redensifier le matériau par du pyrocarbone, après introduction du carbure dans la matrice du composite, pour venir combler en partie ces fissures. Cela a uniquement été expérimenté pour les composites C/C-ZrC. En remplissant la décohésion, une libération plus difficile des particules de ZrC dans le contact ainsi qu'une accessibilité moindre de l'oxygène aux phases ZrC peuvent être espérées. Au niveau du comportement tribologique, il serait alors possible, à basse température, de s'affranchir de l'action mécanique des particules de ZrC qui participent à l'usure abrasive et ainsi d'évaluer si la présence de ZrC conduit comme le SiC à un lissage de la bosse d'usure. A haute température, il s'agirait de combler les porosités créées dans la matrice carbone et de limiter l'accès de l'oxygène au ZrC afin de juger si l'oxydation du ZrC peut être suffisamment limitée pour envisager une utilisation des composites à matrice ZrC en tant que matériaux de friction.

Des composites C/C ont été densifiés par RMI de zirconium. Ils ont ensuite subi un cycle de densification par CVI dans un four industriel pour déposer du pyrocarbone. La CVI de pyrocarbone s'est déroulée dans des conditions standard (isotherme et isobare) et les paramètres de densification n'ont pas été optimisés pour densifier une décohésion d'environ 10 μm d'épaisseur. La réussite de cette redensification était donc incertaine puisque les conditions employées n'étaient pas forcément les mieux adaptées comme le montrent les clichés de la figure 1.

Certaines fissures sont complètement remplies (figure 1a), parfois le pyrocarbone est venu remplir les porosités résiduelles au milieu des phases carbure (figure 1b), plus souvent, un dépôt est observé à la fois sur la phase carbure et sur le pyrocarbone issu des premières densifications (figures 1d à 1f et 2a). Soulignons le changement d'aspect de la surface du pyrocarbone qui apparaissait abîmée et poreuse après la réaction avec le zirconium et qui est couverte de nodules de pyrocarbone après la redensification (figure 1c).

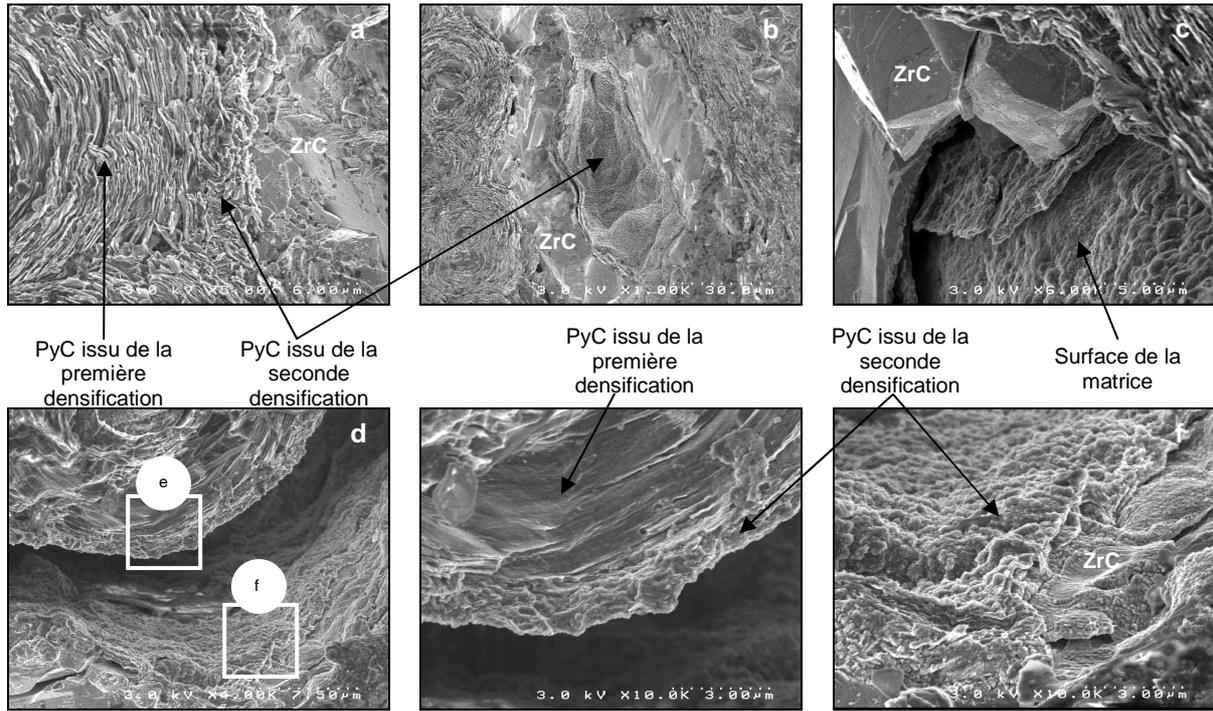


Figure 1 : Clichés MEB - C/C-ZrC redensifié par du PyC-CVI

Le cliché optique de la figure 2b représente une zone oxydée : le carbure de zirconium est oxydé comme en atteste la couche grise correspondant à ZrO_2 en périphérie de la zone blanche et au niveau des fissures. Le dépôt de pyrocarbone issu de la redensification est encore présent, en contact avec l'oxyde.

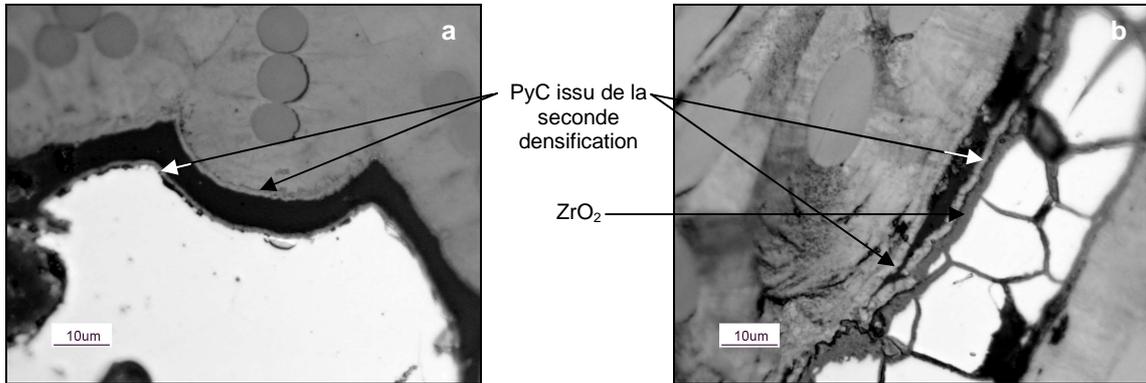


Figure 2 : Clichés MO - C/C-ZrC redensifié par du PyC CVI – Echantillons non oxydé (a) et oxydé (b)

Le remplissage de la décohésion par du pyrocarbone CVI est possible, en adaptant les conditions, un meilleur résultat pourrait peut-être être obtenu. En effet, une cohésion parfaite des phases entre elles est loin d'avoir été observée. Il sera donc difficile de s'affranchir à basse température de la présence de nombreuses particules de carbure dans le contact. Cependant, il semble qu'une meilleure résistance à l'oxydation est prévisible à haute température : de part la

surface du pyrocarbone qui est totalement modifiée et qui présente moins de chemins privilégiés pour l'oxygène et de part les phases ZrC protégées par le pyrocarbone.

3. Composites C/C densifiés par un xérogel de carbone puis par RMI

Une autre solution proposée par rapport au problème lié à la décohésion est la densification préalable de la porosité par un xérogel de carbone avant RMI.

La densification des composites par les xérogels de carbone est une technique qui a été développée par Ichard [ICHA 2003] et qui permet d'atteindre des porosités et des surfaces spécifiques élevées ainsi qu'une large gamme de tailles de pores (de quelques dizaines de micromètres à quelques dizaines de nanomètres). Les xérogels sont introduits dans la porosité du composite avant RMI. Les objectifs souhaités sont de diviser la porosité et de limiter la consommation du pyrocarbone entourant les fils. Disposant de pores de plus petite taille et d'une autre source de carbone pour la réaction avec le zirconium, une réduction du phénomène de décohésion et de l'attaque du pyrocarbone de la matrice est attendue.

3.1. Synthèse des xérogels de carbone

Le procédé débute par la synthèse d'un gel organique aqueux à partir de la polycondensation du résorcinol [$C_6H_4(OH)_2$] et du formaldéhyde (HCHO) dans l'eau. Le carbonate de sodium (Na_2CO_3), augmentant le pH de la solution, est utilisé comme catalyseur. Ce dernier constituant contient du sodium qui favorise l'oxydation du carbone. Une utilisation des xérogels de carbone dans les matériaux de friction nécessiterait de remplacer le carbonate de sodium. La structure finale du matériau dépend des variables suivantes :

- le rapport molaire résorcinol/formaldéhyde R/F,
- le rapport molaire résorcinol/carbonate de sodium R/C,
- le rapport massique de dilution $R\% = \text{masse solide} / \text{masse liquide}$.

La solution ainsi préparée est agitée pendant 24 heures.

Les composites C/C sont ensuite imprégnés par le sol-gel dans un dessiccateur maintenu sous vide pendant 30 minutes.

Le composite immergé dans la solution est introduit dans un récipient hermétiquement fermé et placé dans une étuve à 50°C pendant 24 heures, c'est l'étape de gélification et de vieillissement du gel.

Le bocal contenant le composite et la solution gélifiée est ouvert et mis dans une étuve à 85°C pendant 24 heures pour l'étape de séchage. Les xérogels RF résultants sont opaques et de couleur orange à rouge sombre en fonction des rapports R/C et R%. Le séchage est ici effectué sous air, notamment pour des raisons de facilité, donnant au gel le nom de xérogel.

La synthèse des xérogels se termine par une pyrolyse effectuée sous azote selon le cycle suivant :

- 10°C/h jusqu'à 250°C - 2 h de palier
- 40°C/h jusqu'à 700°C - 2 h de palier
- 80°C/h jusqu'à 950°C - 2 h de palier

Ce traitement thermique permet de transformer le xérogel RF en xérogel de carbone.

3.2. Densification des composites C/C par le xérogel

Le composite C/C suit les étapes de gélification, vieillissement et séchage immergé dans le gel. Ainsi après le séchage, il est entouré d'un gel qui subit lui aussi la pyrolyse. On obtient le composite C/C avec un xérogel de carbone à l'intérieur de la porosité, et un xérogel massif à l'extérieur.

Les figures 3 et 4 sont des clichés MO et MEB des xérogels massifs obtenus à partir d'une solution préparée selon les rapports molaires du xérogel 1 (tableau 1).

	R/F	R/C	R%
XEROGEL 1	0,5	4000	28
XEROGEL 2	0,5	2000	33
XEROGEL 3	0,5	1500	40
XEROGEL 4	0,5	800	52

Tableau 1 : Composition de la solution des précurseurs des xérogels de carbone

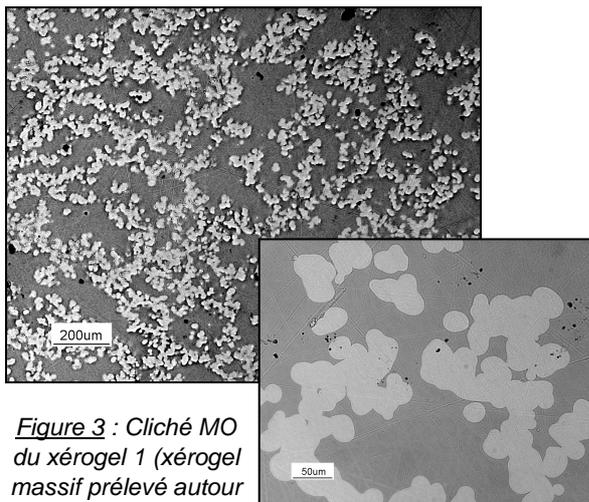


Figure 3 : Cliché MO du xérogel 1 (xérogel massif prélevé autour du composite)

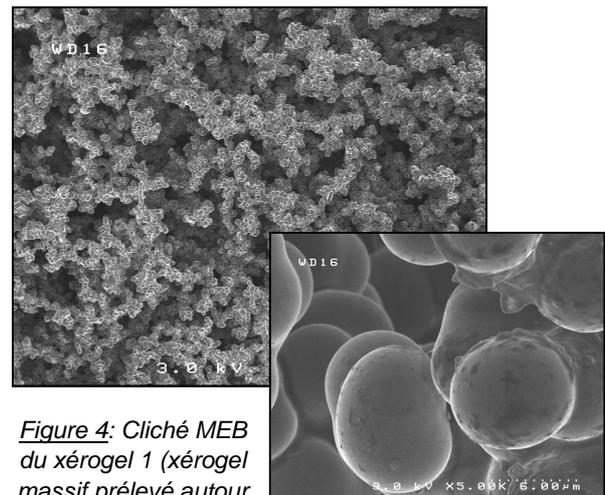


Figure 4: Cliché MEB du xérogel 1 (xérogel massif prélevé autour du composite)

Le même xérogel que celui présenté sur les figures 3 et 4 a été observé au sein de la porosité d'un composite C/C au stade I₁ de densification (figures 5 et 6). La structure du xérogel à l'intérieur du composite est différente de celle visualisée à l'extérieur du composite.

Le xérogel massif se caractérise par un réseau de particules sphériques, en accord avec la structure « en fils de perles » mentionnée dans la littérature. Les particules ont une taille moyenne de 8 µm. La taille des pores évaluée en porosimétrie mercure est de 34 µm en moyenne (figure 7).

Sur les clichés de microscopie optique représentant le xérogel à l'intérieur de la porosité du composite (figure 5), il est difficile de reconnaître les particules sphériques du xérogel massif. Excepté quelques sphères, ce sont des filaments longeant la surface des pores qui sont observés. Ces filaments se retrouvent sur les clichés MEB sous forme de plaques sur lesquelles des nodules sont présents (figure 6). La structure des xérogels à l'intérieur des composites ne correspond pas à celle attendue puisque le xérogel ne permet pas la densification des pores du composite C/C.

La structure du xérogel 1 n'est pas suffisamment fine pour pouvoir exister dans la porosité du composite. En effet, les pores du xérogel ont des tailles du même ordre de grandeur que celle de la porosité du composite. La solution pour retrouver à l'intérieur du composite le réseau poreux du xérogel est de diminuer la taille des pores et des particules constituant ce xérogel.

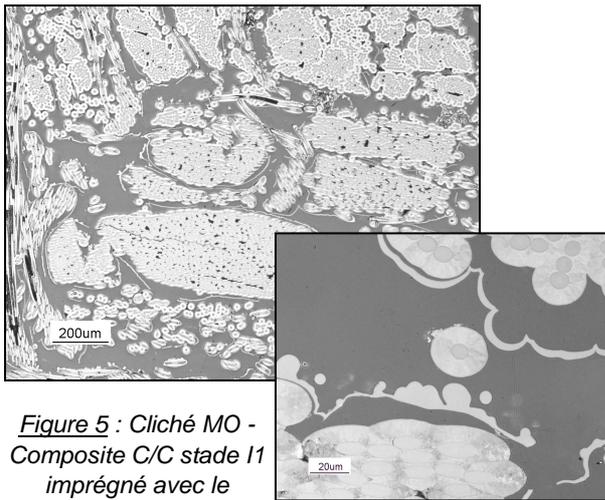


Figure 5 : Cliché MO - Composite C/C stade I1 imprégné avec le xérogel 1

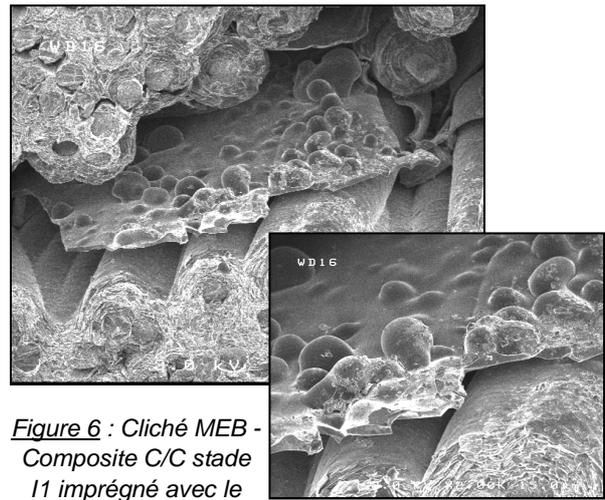


Figure 6 : Cliché MEB - Composite C/C stade I1 imprégné avec le xérogel 1

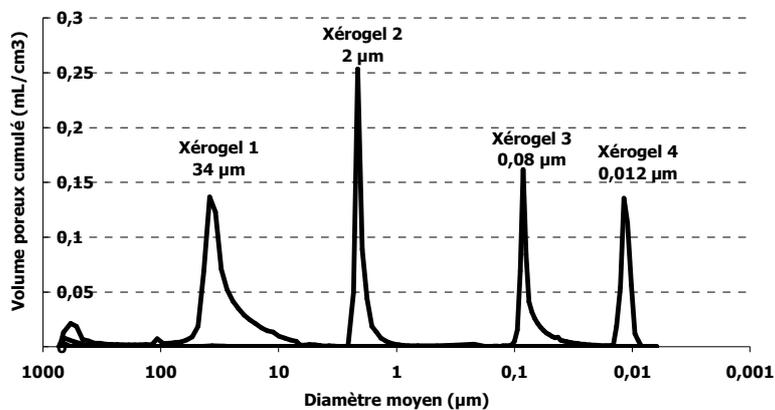


Figure 7 : Spectres de pores des xérogels 1, 2, 3 et 4

De nombreuses études traitent de l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure des xérogels de carbone [TAMO 1997, SHAE 1995, JOB 2005, HORI 2004, CSAK 2005]. Pour atteindre des pores de plus petite taille, il faut modifier la composition de la solution des précurseurs du sol-gel en diminuant le rapport R/C et en augmentant R%. Les conditions de gélification, vieillissement, séchage et pyrolyse sont conservées.

Les xérogels massifs synthétisés après modification des variables R/C et R% sont représentés sur les figures 8 à 10. La différence de taille des particules sphériques est remarquable par rapport au xérogel n°1.

La taille des pores a également diminué comme en témoigne les spectres de pores de la figure 7. Un intérêt particulier est alors accordé à la densification des composites C/C par ces xérogels 2, 3 et 4. L'aspect que prennent ces xérogels à l'intérieur du composite est radicalement différent de celui observé avec le premier xérogel et correspond plus à ce qui était attendu.

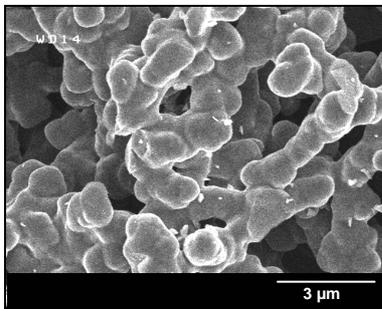


Figure 8 : Cliché MEB - Xérogel 2

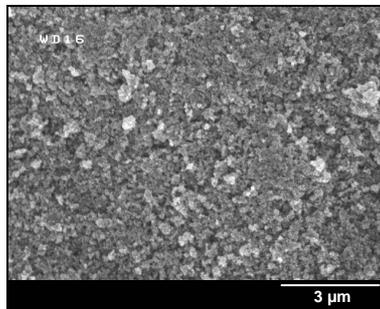


Figure 9 : Cliché MEB - Xérogel 3

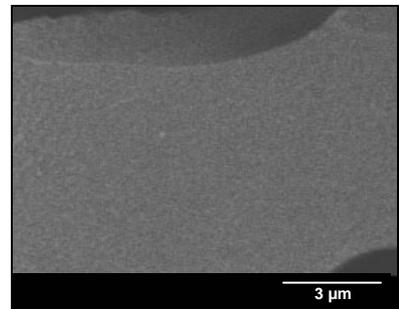


Figure 10 : Cliché MEB - Xérogel 4

Le xérogel 2 est présent dans la totalité du réseau poreux du composite mais un retrait important est observé au niveau de certaines parois de pores (figures 11 et 13). Quant au xérogel 3, la colonisation des pores du composite n'est pas totale, par contre aucun phénomène de retrait n'est visible et on constate la présence de fissures qui pourront faciliter le passage du zirconium liquide (figures 12 et 14). Le xérogel 4 se caractérise par un retrait important, c'est celui qui développe les plus petites tailles de pores, de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Dans l'optique de la RMI qui suit la densification par les xérogels de carbone, ces fissures pourront faciliter la progression du métal au sein de la porosité. Par contre, le retrait au niveau des parois des pores n'est pas favorable à une limitation de l'attaque de la matrice carbone par le métal. Ces zones de retrait peuvent être remplies par une seconde imprégnation par le xérogel.

Le porosimètre à mercure donne les spectres des pores des composites C/C stade I₁ densifiés avec les xérogels 2 et 3 (figures 16 et 17). L'introduction du xérogel dans le composite permet de diminuer radicalement la taille des pores. Par contre, les valeurs sont supérieures à celles du xérogel massif (figure 7). Le confinement du xérogel à l'intérieur des pores engendrerait des porosités de taille supérieure par rapport au xérogel situé à l'extérieur mettant en jeu des phénomènes liés à la tension superficielle du sol-gel.

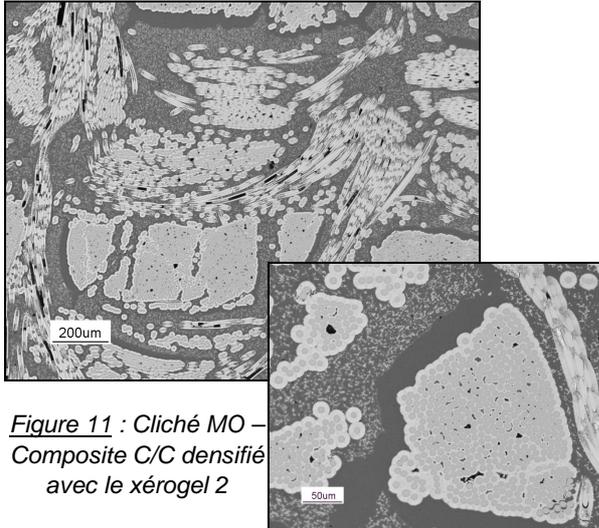


Figure 11 : Cliché MO – Composite C/C densifié avec le xérogel 2

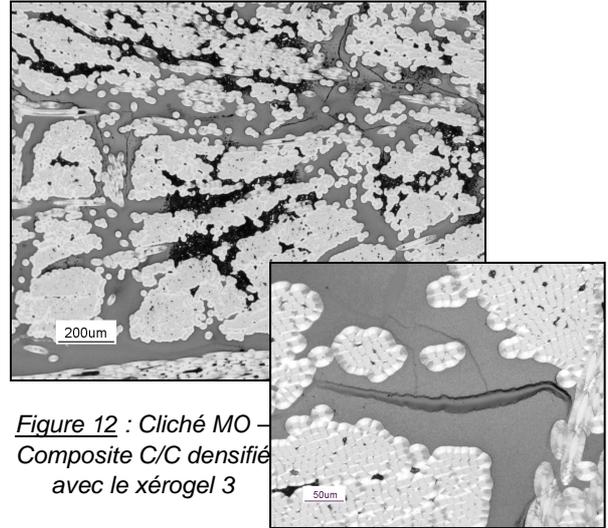


Figure 12 : Cliché MO – Composite C/C densifié avec le xérogel 3

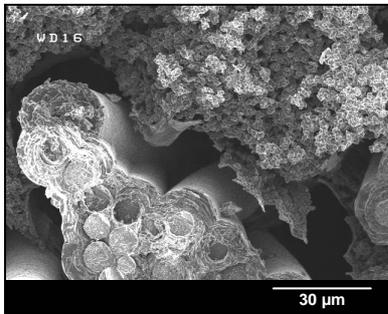


Figure 13 : Cliché MEB – Composite C/C densifié avec le xérogel 2

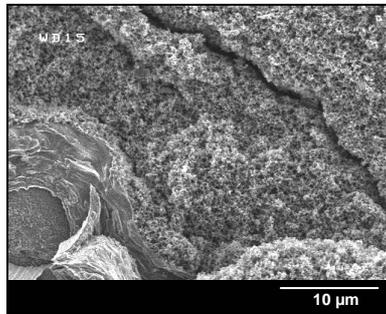


Figure 14 : Cliché MEB – Composite C/C densifié avec le xérogel 3

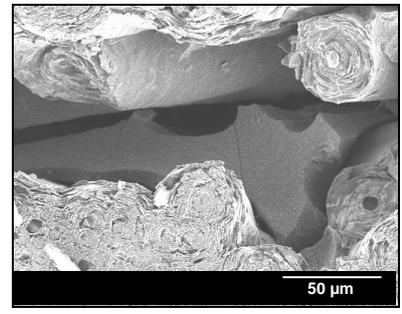


Figure 15 : Cliché MEB – Composite C/C densifié avec le xérogel 4

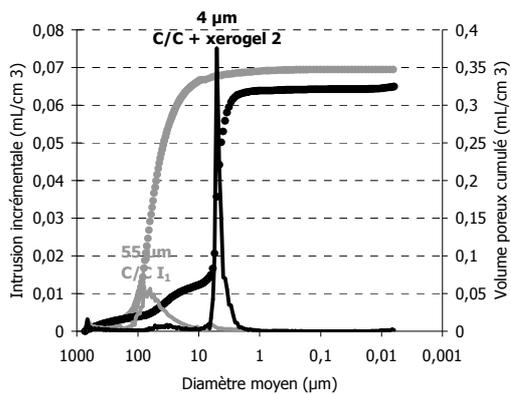


Figure 16 : Superposition du composite C/C stade I1 et du composite C/C stade I1 densifié avec le xérogel 2

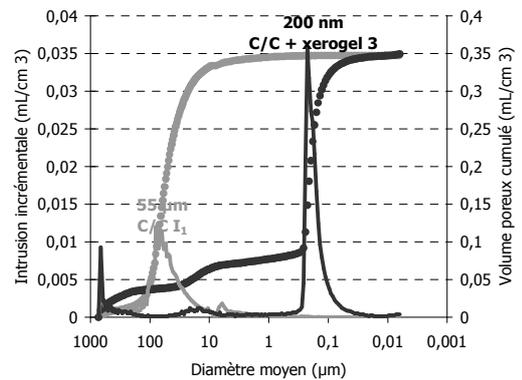


Figure 17 : Superposition du composite C/C stade I1 et du composite C/C stade I1 densifié avec le xérogel 3

3.3. Densification par RMI

En utilisant les valeurs du coefficient de diffusion du carbone dans le ZrC donné au chapitre 2, l'introduction des xérogels dans le composite C/C qui provoquent la diminution de la taille des pores, implique une réduction du temps nécessaire à une réaction complète du zirconium avec le carbone, de l'ordre de quelques dizaines de secondes pour des pores de la taille du micromètre.

Les composites C/C densifiés par les xérogels de carbone ont ensuite été densifiés par RMI par le zirconium (figure 18). Les porosités des xérogels 3 et 4 permettent la progression du zirconium dans la porosité. A l'inverse, dans le cas du xérogel 4, la densification par RMI a échoué. Les tailles de pores sont trop petites et provoquent un phénomène de choking-off : le carbure de zirconium se forme et empêche la progression du métal dans les porosités qui suivent.

L'observation des composites densifiés par les xérogels 3 ou 4 puis par le zirconium montre que la décohésion à l'interface PyC/ZrC est toujours présente. De plus, la matrice pyrocarbone est attaquée par le zirconium autant que dans un composite sans xérogel. Ces remarques concernent à la fois les composites imprégnés par le xérogel 2 que ceux densifiés par le xérogel 3. La source de carbone supplémentaire apportée par le xérogel ne suffit pas pour ne pas attaquer le pyrocarbone de la matrice.

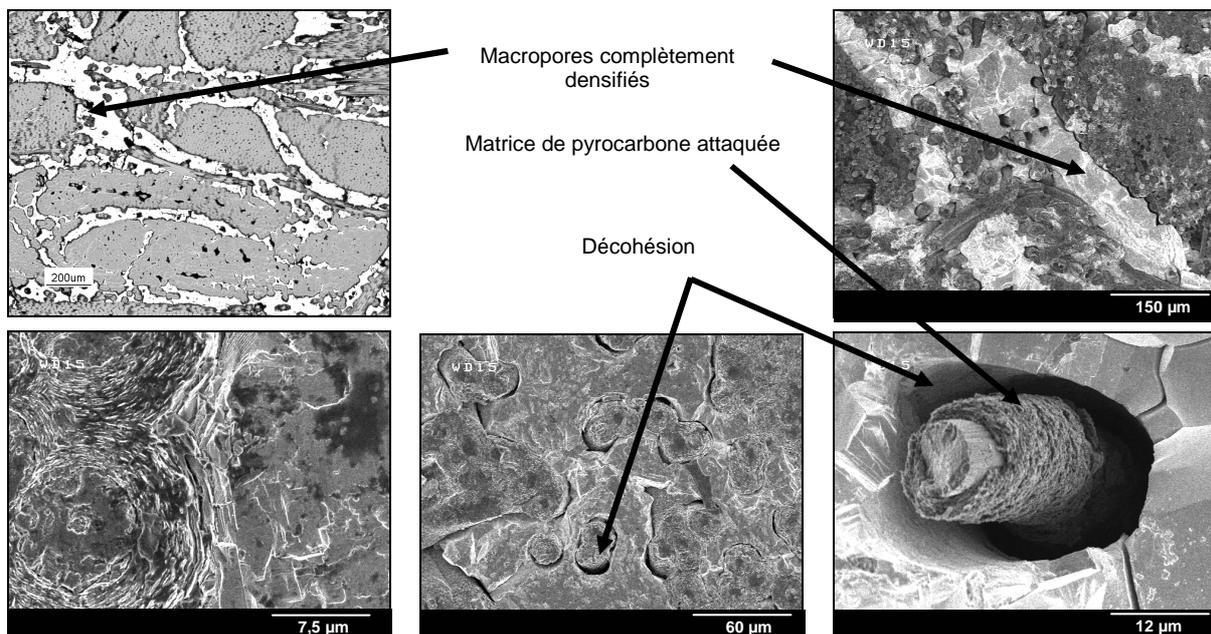


Figure 18 : Clichés MO et MEB des composites densifiés par les xérogels 2 ou 3 puis par le zirconium

Les xérogels de carbone ne sont pas la solution pour supprimer la décohésion à l'interface pyrocarbone/carbure. Il aurait d'abord fallu protéger la matrice carbone pour empêcher la réaction avec le métal, puis introduire le xérogel de carbone en quantité suffisante pour permettre la totale transformation du zirconium.

Les xérogels ont cependant permis d'atteindre une plus grande densification des pores du composite. En effet, sur les clichés MO des composites ayant uniquement subi une densification par le zirconium, des porosités étaient encore visibles. Grâce à l'emploi des xérogels, il est possible de supprimer une partie de ces pores résiduels, il en résulte des plages de ZrC plus larges et une diminution de la porosité du composite final (tableau 2). A condition qu'il possède des porosités suffisamment grosses pour éviter le phénomène de choking-off mais suffisamment petites afin de constituer un réseau homogène, le xérogel agit comme un drain à l'intérieur de la porosité, conduisant le zirconium à remplir la quasi-totalité du volume poreux.

	Densité apparente	Porosité	Fibres carbone	Matrice pyrocarbone	Matrice carbure
C/C stade I ₁	1,4	35 % - 40 %	25 %	35 - 40 %	-
C/C stade I ₂	1,75	15 %	25 %	60 %	-
C/C-ZrC I ₁	3,1	20 %	25 %	35 - 40%	15 - 20 %
C/C-ZrC I ₂	2,4	8 - 10 %	25 %	60 %	5 - 7 %
C/C I ₁ + xérogel + Zr	3,6	8 - 9 %	25 %	35 - 40 %	26 - 32 %
C/C I ₂ + xérogel + Zr	2,6	4 - 5 %	25 %	60 %	10 - 11 %

Tableau 2 : Valeurs des densités, porosités et % volumiques des constituants des composites C/C, C/C-ZrC et C/C densifiés par le xérogel et par le zirconium

4. Utilisation d'alliages

L'introduction d'alliages métalliques dans la matrice des composites de friction est une autre voie qui a été exploitée pour pallier les phénomènes de décohésion.

Le chapitre 1 a montré que le SiC n'est pas adapté à une utilisation en freinage aéronautique du fait des effets négatifs qu'il engendre en freinage de détresse. Les propriétés tribologiques des composites à matrice SiC sont cependant intéressantes : coefficient de frottement élevé et usure à basse température généralement faible. Il est envisageable que l'association du SiC avec un autre carbure ne conduise pas à une chute et à une instabilité du μ en freinage de détresse par la formation de composés cristallisés autre que la silice par exemple. Par ailleurs, étant donné la faible résistance à l'oxydation des carbures TiC et surtout ZrC, l'ajout du SiC pourrait conduire à un comportement plus satisfaisant à haute température.

Les alliages de zirconium Zr8,8Si et Zr10Al10Si ainsi que le composé défini ZrSi₂ ont été utilisés afin d'obtenir, à haute température, dans les conditions du RTO, la formation de zircon ZrSiO₄ ou de mullite Al₆Si₂O₁₃, plus stables que la silice.

Dans le cas du titane, des essais ont été réalisés à partir des alliages Ti6Al4V et Ti20Si, le choix des éléments silicium et aluminium ayant été fait dans l'optique d'améliorer la résistance à l'oxydation des phases carbures par la formation de couches d'oxydes protectrices type SiO₂ ou Al₂O₃. L'élaboration des composites à partir de ces alliages ou composés définis a été réalisée via le procédé RMI.

4.1. Alliages de zirconium

4.1.1. Alliage Zr-Si

La siliciuration n'induit pas les phénomènes importants de décohésion et de détérioration de la matrice PyC observés sur les composites C/C-ZrC et C/C-TiC (figure 19). Le diagramme de phase zirconium-silicium a donc été étudié afin de déterminer les compositions susceptibles de conduire à une diminution de ces phénomènes.

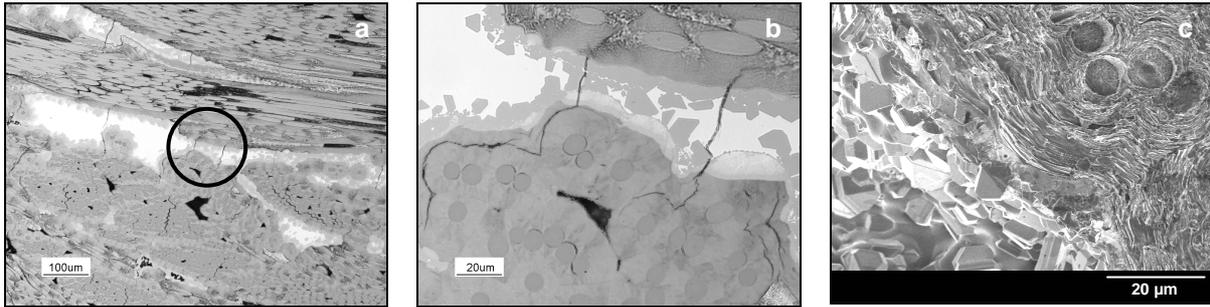


Figure 19 : Composite C/C-SiC - Stade I₂ – Clichés MO (a) et (b) et MEB (c)

Le diagramme de phase montre l'existence de 7 composés intermétalliques (figure 20). A l'exception de Zr_5Si_4 , la fusion de tous les composés est non congruente. Le disilicure de zirconium $ZrSi_2$ est le plus connu d'entre eux. Sa masse volumique est de $4,88 \text{ g cm}^{-3}$ contre $6,51 \text{ g cm}^{-3}$ pour le zirconium. Sa structure est orthorhombique. Il se décompose autour de 1620°C . Une température supérieure à 1620°C sera donc nécessaire pour élaborer les composites par imprégnation réactive à partir de ce composé. Par ailleurs, le diagramme met en évidence l'existence d'un eutectique dont la composition est riche en zirconium. Cet eutectique présente l'avantage d'abaisser le point de fusion du zirconium de 1852°C à 1570°C tout en conservant une quantité prépondérante de zirconium par rapport au silicium.

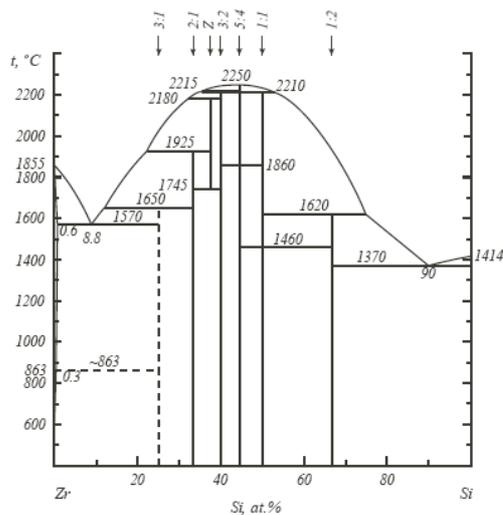


Figure 20 : Diagramme de phases Zr-Si [BULA 2004]

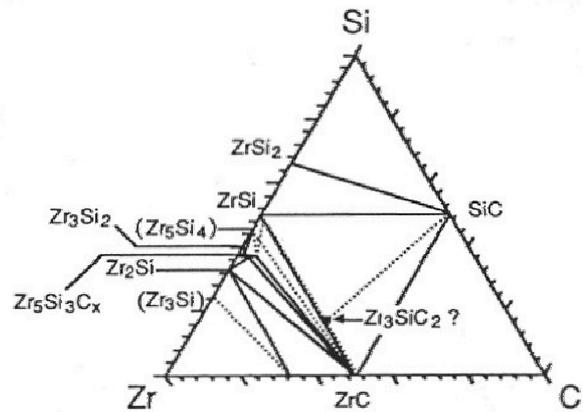


Figure 21 : Diagramme ternaire Zr-Si-C
Coupe isotherme à 1300°C

Alliage à faible quantité de silicium

Un mélange dont la composition correspond à celle de l'eutectique riche en zirconium a été réalisé. Il a ensuite servi à densifier un composite C/C par RMI. Les essais ont été menés sous argon à 1600°C. Les résultats obtenus sont présentés sur les clichés de la figure 22.

La décohésion est apparente, semblable à ce qu'elle est pour les composites C/C-ZrC. La surface de la matrice de pyrocarbone en contact avec le carbure est toujours détériorée. Par contre, contrairement au cas du zirconium seul qui donnait lieu à une seule phase, ZrC, les niveaux de gris des clichés optiques indiquent que plusieurs phases coexistent.

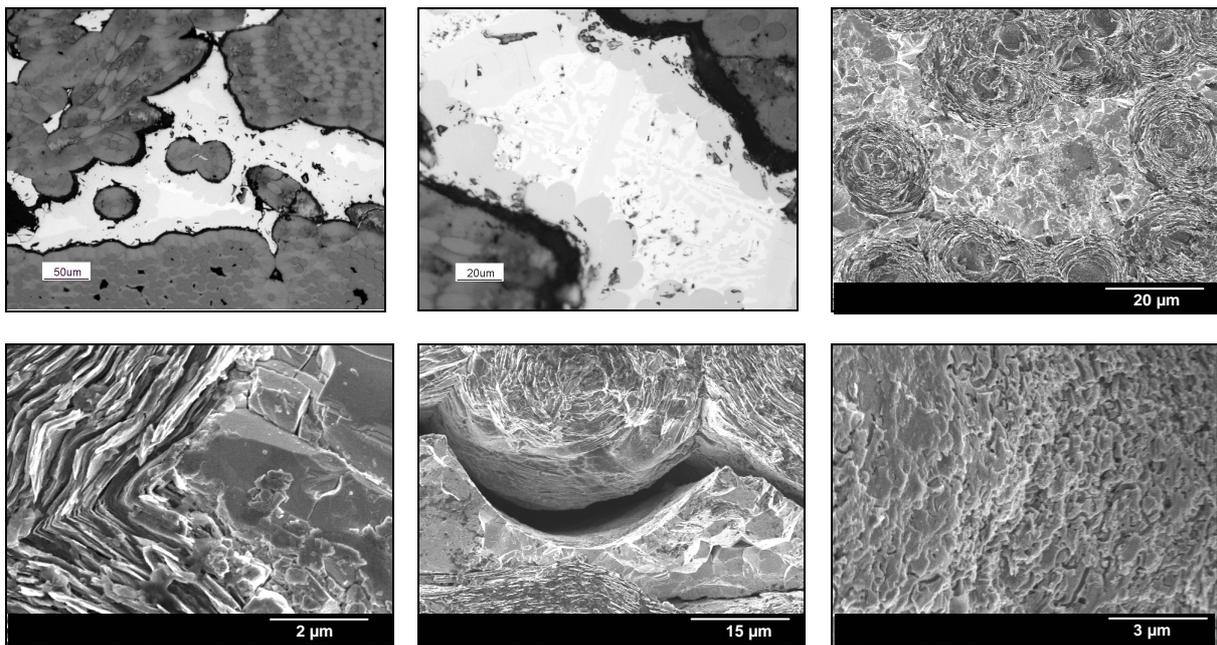


Figure 22 : Clichés MO et MEB des composites C/C densifiés par Zr_{8,8}Si

La détermination des phases présentes a été réalisée à partir des résultats obtenus en microsonde à spectrométrie de RX et par diffraction des RX. La DRX ne permet pas la détection des phases minoritaires et il est parfois difficile de conclure de façon certaine à partir de quelques pics de diffraction. La microsonde, quant à elle, ne donne accès qu'à des zones réduites dans le matériau, elle procure cependant une confirmation et permet de compléter la liste des phases détectées en DRX.

Ainsi, les résultats issus de la diffraction des RX corrélés à ceux de la microsonde de Castaing indiquent la présence des phases ZrC, Zr₂Si et Zr (figures 23 et 24). Le zirconium reste en faible quantité puisqu'il n'apparaît pas en DRX. La co-existence de ces phases est en accord avec les diagrammes de phases (figures 20 et 21), l'observation du composé Zr₃Si étant rare. Le diagramme ternaire ne correspond pas à la température d'élaboration, il donne cependant une idée des phases qui peuvent ou non coexister.

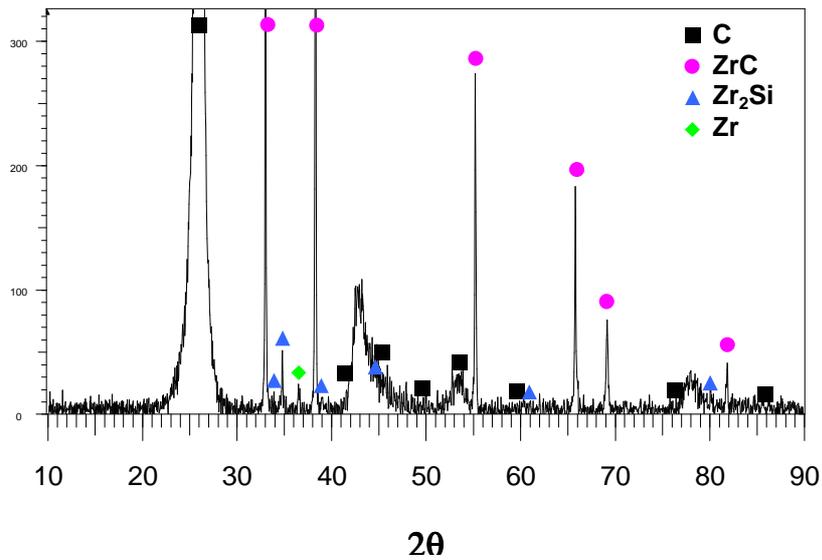


Figure 23 : Diagramme DRX des composites C/C densifiés par Zr_{8,8}Si

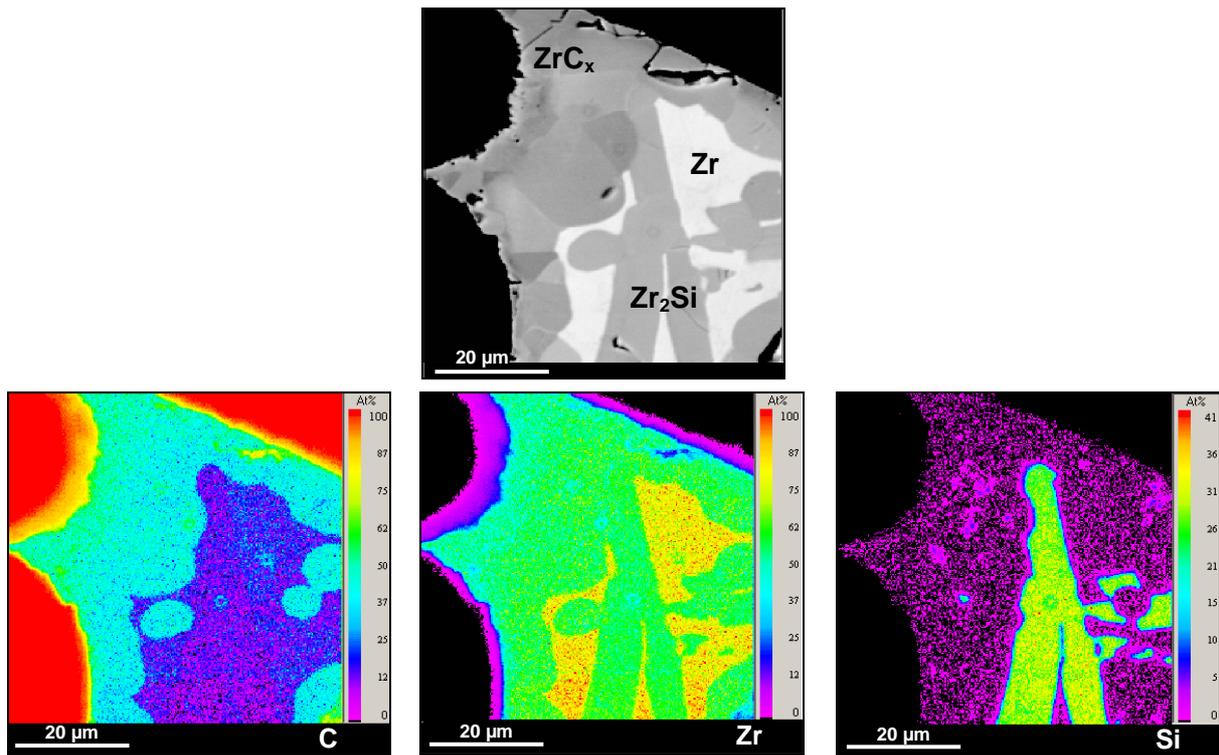


Figure 24 : C/C + Zr_{8,8}Si - Cliché MEB (électrons rétrodiffusés) et images quantifiées - Microsonde X

Alliage à forte quantité de silicium

Des composites C/C ont été densifiés avec le composé défini ZrSi₂ via le procédé RMI. Du ZrSi₂ commercial sous forme de poudre a été utilisé (Aldrich 325 mesh). Placé sur le dessus du

composite, le métal fondu va alors progresser par capillarité au sein de la porosité du composite et réagir avec une partie de la matrice de carbone.

Notons que l'utilisation de morceaux de zirconium (granulométrie comprise entre 5 et 35 μm) ou des barreaux de titane est beaucoup plus pratique, comparée à une poudre, étant donné le procédé d'alimentation en métal. La siliciuration implique souvent un apport indirect du métal en utilisant des drains en carbone, ce qui est rendu possible grâce au dépôt d'une couche de nitrure de bore, anti-mouillant du silicium, qui empêche toute réaction entre le graphite et le silicium. Il n'est pas possible d'appliquer cette méthode dans le cas du ZrSi_2 à moins de trouver un anti-mouillant (BN n'en est pas un). La quantité de ZrSi_2 placée sur le composite à chaque traitement thermique est donc limitée. Une solution consisterait à faire fondre la poudre pour obtenir des lingots compacts de ZrSi_2 .

La densification par ZrSi_2 a été réalisée à deux températures différentes : à 1650°C et à 1900°C. Dans les deux cas, la durée du palier est de 30 minutes. A 1650°C, des résidus de poudre non fondus restent sur le matériau, alors qu'à 1900°C, la totalité de la poudre a fondu.

L'observation des échantillons en microscopie optique et électronique montre qu'il n'y a pas de décohésion entre le pyrocarbone et le métal infiltré qui est venu coloniser la porosité du composite et réagir avec la matrice (figure 25).

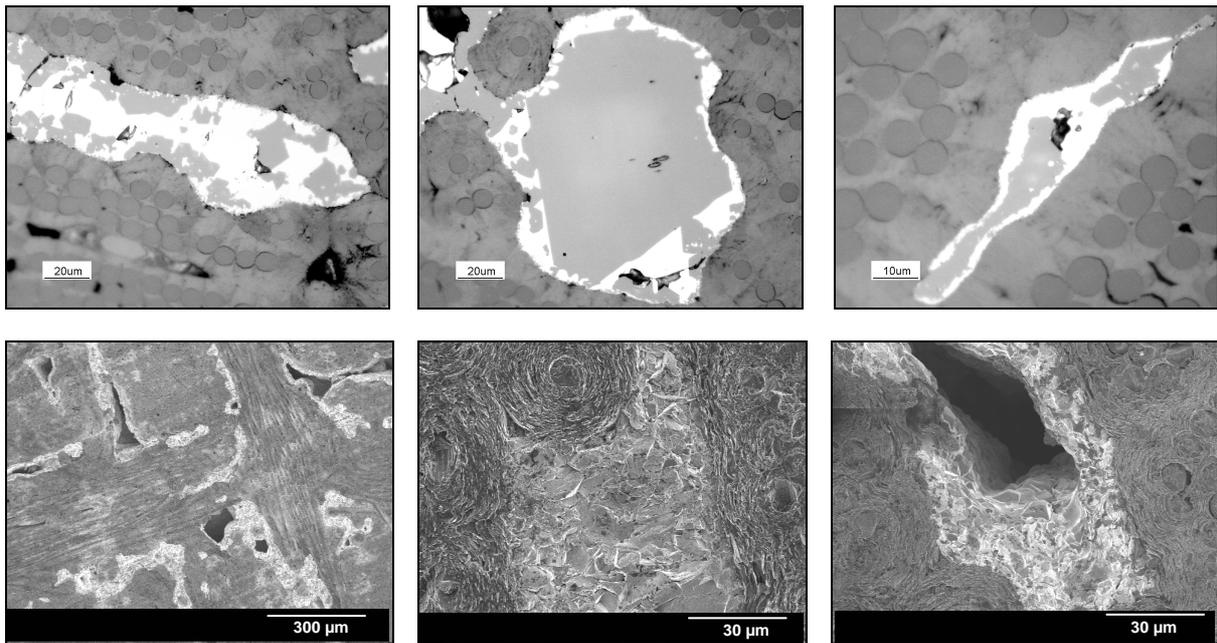


Figure 25 : C/C densifié par ZrSi_2 - clichés MO et MEB

La microsonde à spectrométrie de RX permet l'analyse de zones ponctuelles et révèle les phases suivantes dans les matériaux densifiés par ZrSi_2 à 1650°C : deux siliciures de zirconium, ZrSi et ZrSi_2 et du carbure de silicium SiC (figure 27 a). La diffraction des RX indique la présence des phases ZrC et ZrSi (figure 26 a). L'augmentation de la température du palier à 1900°C provoque l'augmentation de la quantité de SiC dans le composite et la disparition des alliages (figures 26 b et 27 b).

Sur les clichés MO, la différence de température du traitement thermique se manifeste ainsi : à 1650°C, les phases SiC sont isolées alors qu'à 1900°C, de larges plages de carbure de silicium sont fréquemment observées au milieu des porosités (zones grises).

Pour des temps identiques, plus la température est élevée, plus la carburation de l'alliage est favorisée. A 1900°C, la quasi-totalité de l'alliage introduit se transforme en ZrC et en SiC.

L'absence de décohésion s'explique par une fine couche de SiC en contact avec le pyrocarbone, cette couche est mise en évidence sur les images quantifiées de la figure 28. Dans les cas de la densification par le zirconium seul ou par l'alliage Zr₈Si, le carbure de zirconium est en regard de la matrice PyC.

Les valeurs des énergies de formation des carbures de silicium et de zirconium (respectivement -72,5 et -196,1 kJ mol⁻¹) tendraient à favoriser la formation du ZrC. Le ZrC se formerait ainsi en premier, la diffusion du carbone et du silicium à travers ZrC assurerait la formation du SiC au milieu des porosités et en contact avec le pyrocarbone.

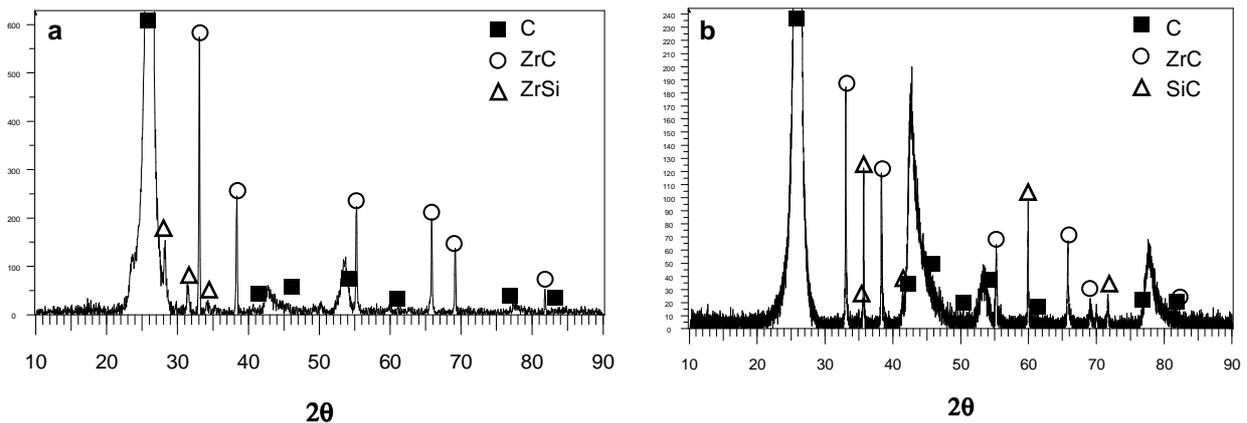


Figure 26 : Diagramme DRX des composites C/C densifiés par ZrSi₂ 1650°C (a) et 1900°C (b)

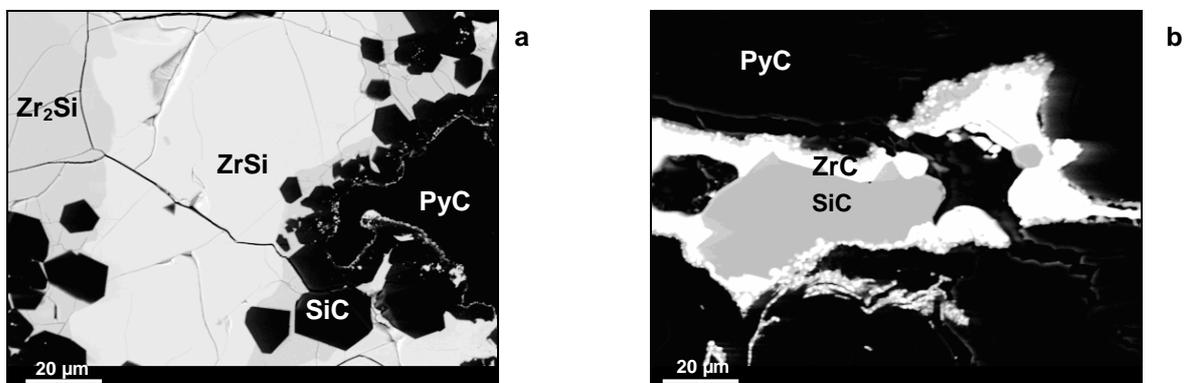


Figure 27 : C/C densifiés par ZrSi₂ – 1650°C (a) et 1900°C (b) - Clichés MEB (électrons rétrodiffusés)

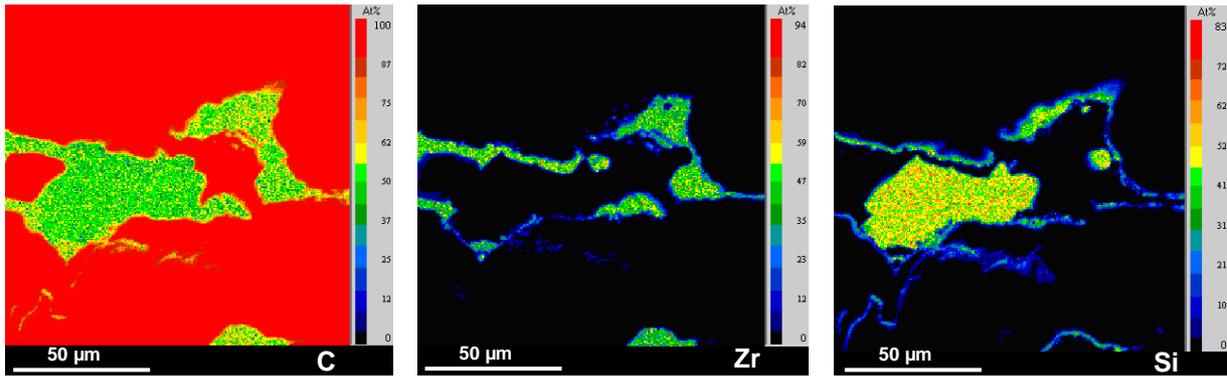


Figure 28 : C/C densifié par $ZrSi_2$ 1900°C - Microsonde X – Images quantifiées

Seconde densification par du silicium après la densification par le zirconium

En considérant l'épaisseur de la décohésion (jusqu'à 15 µm) et la porosité résiduelle des composites C/C-ZrC, il est envisageable de densifier une deuxième fois le matériau pour venir remplir les vides laissés. Le brevet d'Ultramet [WILL 2004] fait d'ailleurs état d'une siliciuration qui suit la densification par le zirconium.

Des essais ont visé à reproduire le procédé décrit dans ce brevet : du silicium a été introduit dans les composites C/C-ZrC à 1500°C pendant 30 minutes sous argon. L'observation des échantillons en microscopie optique montre que le silicium ne pénètre pas à cœur dans le matériau mais reste en périphérie (sur une épaisseur inférieure à 1 mm).

Les clichés qui suivent ont été pris en bordure de l'échantillon : la décohésion n'apparaît pas et peu de porosités subsistent, ce qui permet d'expliquer les échecs d'une seconde densification par des phénomènes de choking-off, la progression du silicium dans le composite est bloquée par le remplissage total des pores. Parfois le silicium s'insère dans la décohésion formant du SiC (figure 29 a), plus souvent, il réagit avec le zirconium pour donner du $ZrSi_2$ et du SiC (figure 29 b et c).

La modification des paramètres d'élaboration qui vise à s'abstenir du choking-off en ralentissant la cinétique de progression du silicium ne permet pas d'obtenir de meilleurs résultats. L'apport indirect du silicium avec un drain carbone, l'abaissement de la température du palier et/ou l'aménagement de palier de dégazage sous vide ne conduisent pas à une densification du composite sur une épaisseur supérieure à 1 mm.

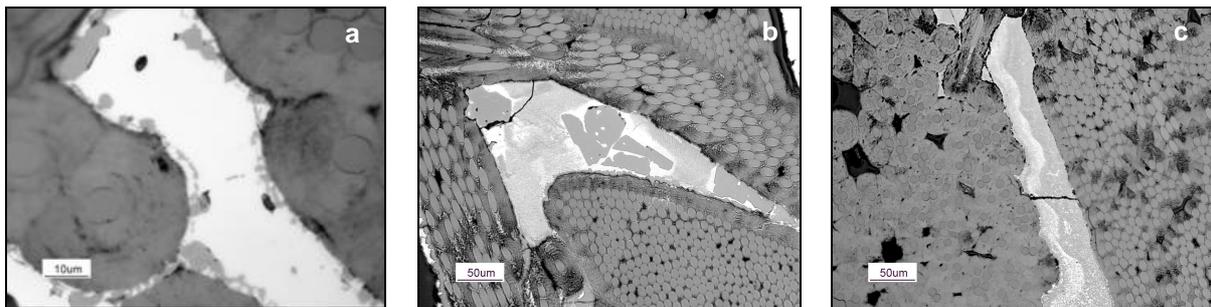


Figure 29 : C/C-ZrC densifié par du silicium – Zones observées en périphérie du matériau

4.1.2. Alliage Zr-Al-Si

Les observations et les analyses représentées sur les figures 30 à 32 correspondent au composite C/C densifié par un alliage Zr10Al10Si à 1900°C. Les faibles quantités d'aluminium et de silicium ont été choisies, respectivement, pour éviter la formation du carbure d'aluminium et ne pas engendrer de baisse du coefficient de frottement en freinage de détresse. L'introduction de l'aluminium et du silicium dans la matrice correspond à une tentative pour protéger le carbure de zirconium de l'oxydation par la formation des oxydes d'alumine et de silice. La formation éventuelle de mullite ($3Al_2O_3, 2SiO_2$) et/ou de zircon (ZrO_2, SiO_2) pourrait être une alternative à la silice qui engendre une chute du coefficient de frottement en freinage de détresse.

La densification par l'alliage Zr10Al10Si permet de limiter le nombre de décohésions dans le matériau (figure 30 a). La décohésion est observée dans certaines zones où le ZrC est en contact avec le pyrocarbone. D'autres parties du matériau se caractérisent par la présence de plusieurs phases mises en évidence par les niveaux de gris des clichés MO (figure 30 b) et MEB pris en électrons rétrodiffusés (figure 31). Aucune décohésion n'est observée au niveau de ces zones (figure 30 b et c).

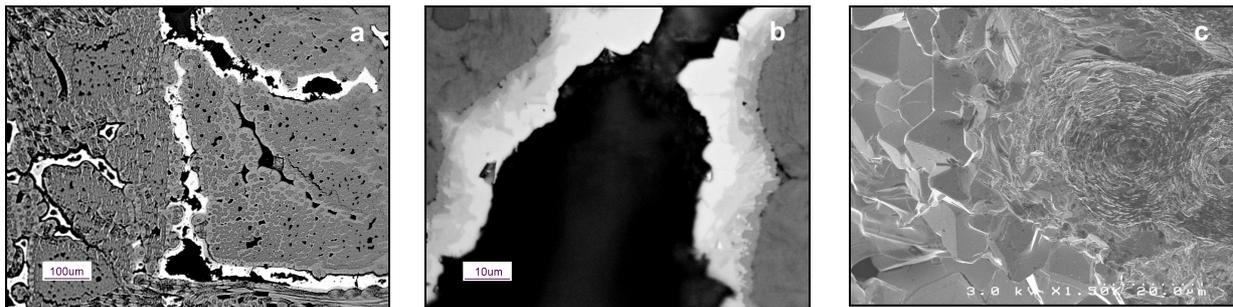


Figure 30 : Clichés MO (a) et (b) et MEB (c) - Composite C/C densifié par Zr10Al10Si

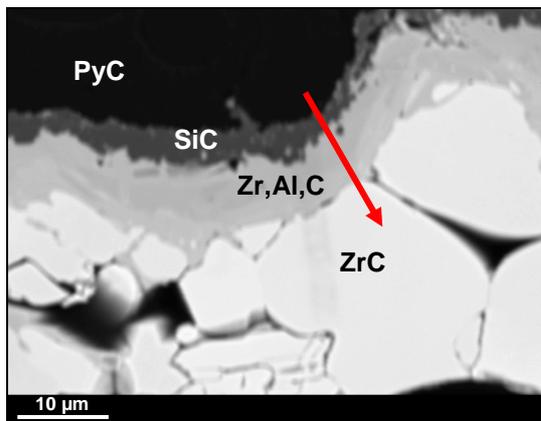


Figure 31 : Cliché MEB – Electrons rétrodiffusés - Composite C/C densifié par Zr10Al10Si

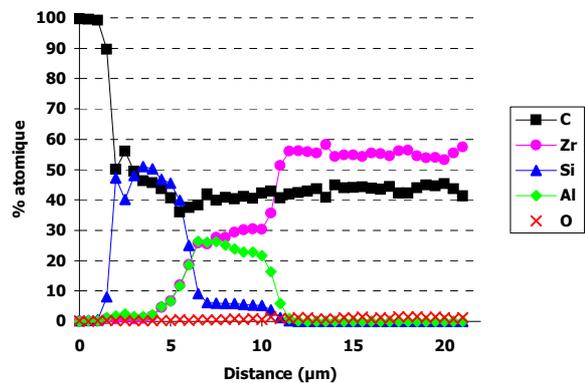


Figure 32 : Microsonde X – Profil en ligne – Composite C/C densifié par Zr10Al10Si

L'analyse chimique en microsonde de Castaing et structurale en DRX révèle la formation de SiC en contact avec le pyrocarbone, suivi d'une solution solide contenant du zirconium, de l'aluminium et du carbone dont la composition évolue : elle s'enrichit en zirconium au fur et à mesure que l'on se dirige vers le ZrC (figures 32 et 33). Il apparaît ainsi que le carbure d'aluminium ne se forme pas, ce qui est en cohérence avec le diagramme de phases Zr-Al-C qui montre qu'en présence de zirconium, le domaine d'existence d' Al_4C_3 est limité par des composés ternaires (figure 34 a).

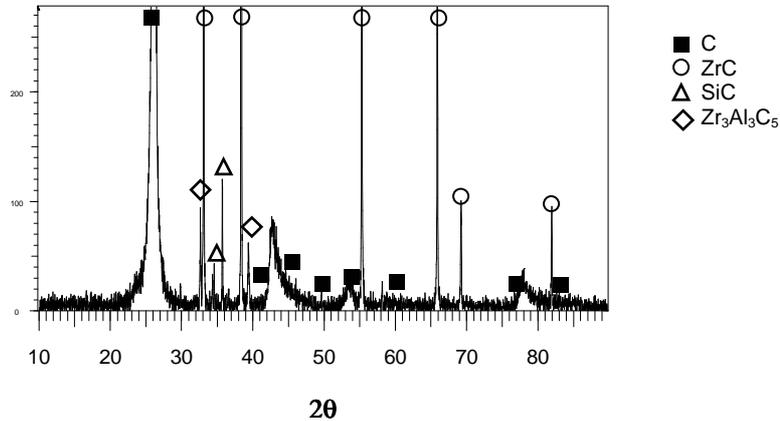


Figure 33 : Diagramme DRX des composites C/C densifiés par Zr10Al10Si

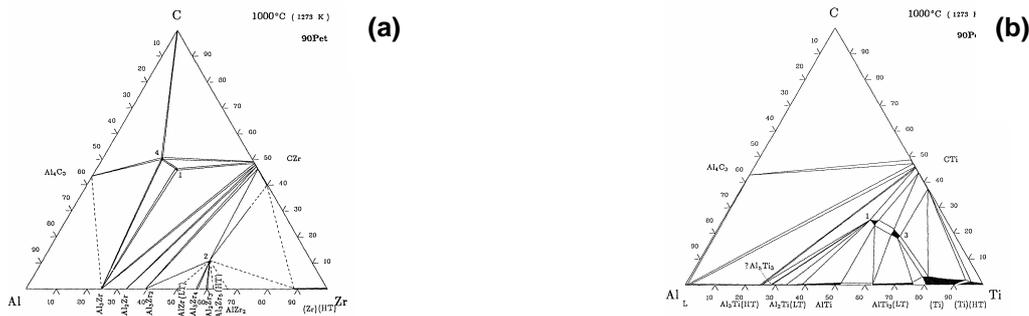


Figure 34 : Diagramme de phases Zr-Al-C (a) et Ti-Al-C (b) – Coupe isotherme à 1000°C

4.2. Alliages de titane

4.2.1. Alliage Ti6Al4V

Cet alliage a permis d'introduire l'aluminium en faible quantité dans le composite pour évaluer s'il pouvait avoir un effet éventuel sur le comportement tribologique des matériaux C/C-TiC.

Les clichés des composites densifiés par Ti6Al4V à 1700°C s'apparentent à ceux densifiés avec le titane : de nombreuses décohésions sont présentes (figure 35). Parfois le pyrocarbone est même fortement attaqué, ce qui correspond à la présence de zones grises en microscopie optique.

La microsonde de Castaing a révélé que ces zones grises étaient du carbure d'aluminium. Signalons à ce sujet que laisser les composites C/C sous air ambiant pendant plusieurs jours conduit à la formation de poudre dans le matériau, qui résulterait de la réaction d' Al_4C_3 avec H_2O .

La comparaison des diagrammes de phases Zr-Al-C et Ti-Al-C (figure 34) justifie que la formation du carbure d'aluminium est favorisée dans le cas du titane, les domaines d'existence du carbure étant plus importants.

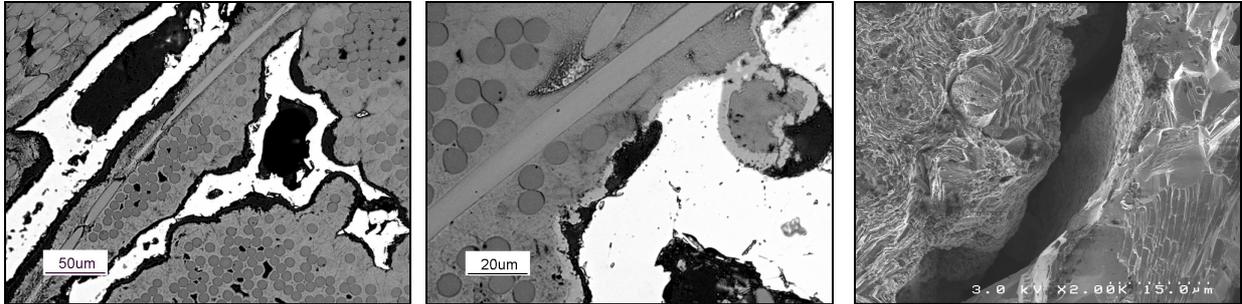


Figure 35 : Clichés MO et MEB - Composite C/C densifié par Ti6Al4V

4.2.2. Alliages Ti-Si

A l'image de ce qui a été réalisé avec les alliages Zr-Si, on s'est intéressé au diagramme de phases Ti-Si (figure 36), afin d'évaluer l'influence du carbure de silicium sur le comportement tribologique des composites C/C-TiC. Les alliages à fort pourcentage de silicium ont été écartés. La composition Ti₂₀Si a été choisie.

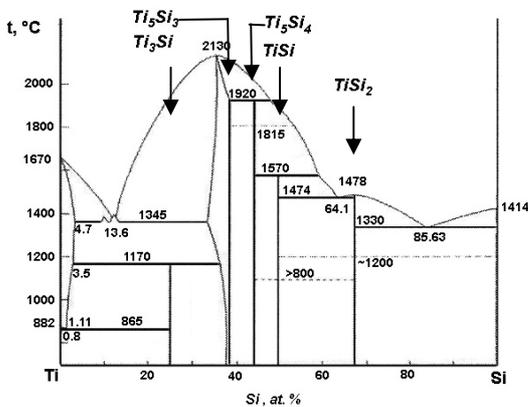


Figure 36 : Diagramme de phases Ti – Si [BULA 2004]

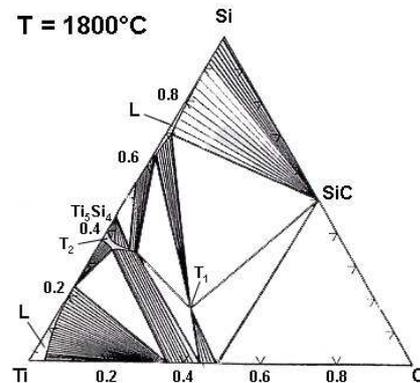


Figure 37 : Coupe du diagramme Ti-Si-C à 1800°C [DU 2000]

Comme pour les alliages Zr-Si, l'emploi d'un alliage de titane et de silicium permet de limiter les décohésions (figure 38). La diffraction des RX détecte la présence de trois phases (figure 38) : du carbone, du TiC et du SiC qui se forme à l'interface carbone/carbure. La coexistence de ces phases s'accorde avec le diagramme de phases de la figure 37. Notons que plus la quantité de SiC augmente, plus le nombre de zones de décohésion diminue. Des essais ont en effet été réalisés à partir de la composition Ti₁₂Si, les clichés révèlent plus de décohésions.

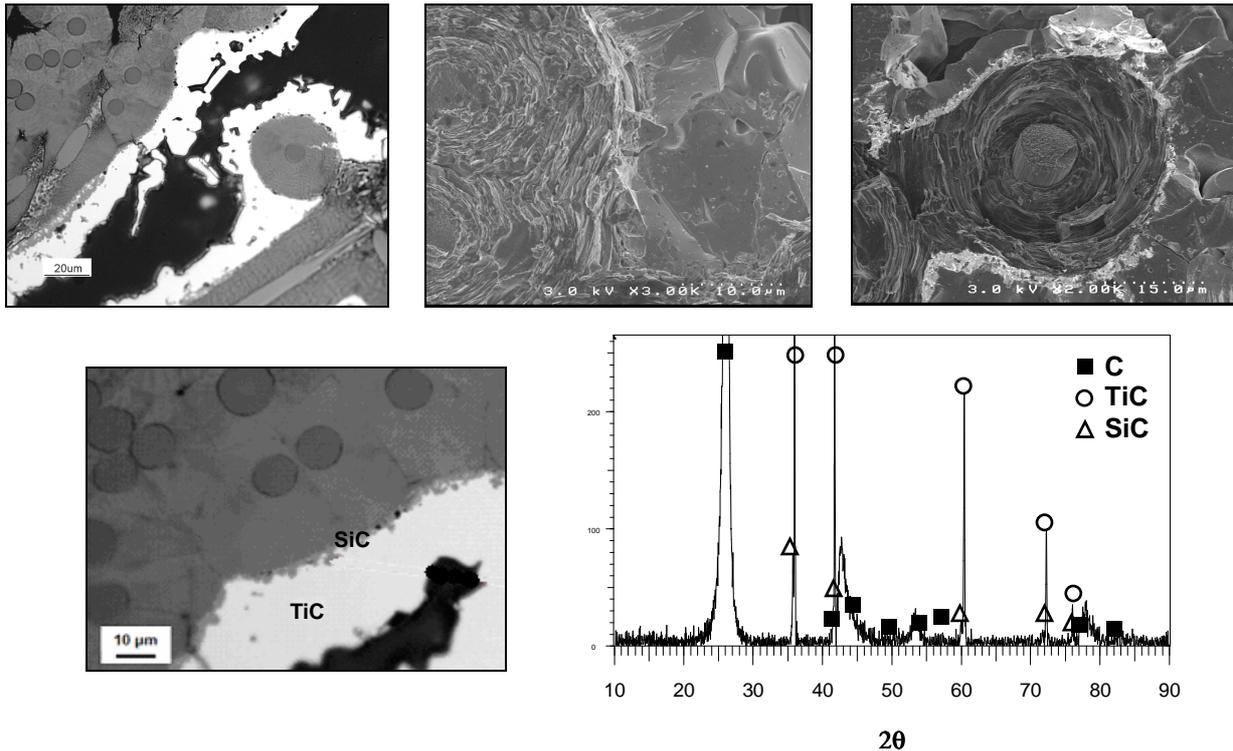


Figure 38 : Clichés MO, MEB et diagramme DRX - Composite C/C densifié par $Ti_{20}Si$

4.3. De l'utilisation des alliages

La formation des décohésions à l'interface matrice de carbone/carbure peut être maîtrisée à travers l'utilisation des alliages de zirconium et de titane. La présence du silicium dans l'alliage permet la formation d'une couche de SiC en contact avec le pyrocarbone qui assure la cohésion des différentes phases entre elles. Plus la quantité de silicium dans l'alliage augmente, plus le nombre de décohésions est limité. En fonction des compositions choisies, la température d'élaboration peut être abaissée. La présence de métal n'ayant pas réagi avec le carbone est alors observée. Il a été préféré le retour à des températures d'élaboration plus élevées (1700°C pour les alliages à base de titane et 1900°C pour les alliages à base de zirconium) qui favorisent la totale carburation des alliages pour obtenir uniquement des carbures dans la matrice et ne pas s'exposer à la présence de composés à bas point de fusion.

L'inconvénient posé par les alliages est l'introduction d'un autre élément dans la matrice des composites de friction. Il n'est donc plus possible de juger uniquement du comportement tribologique du ZrC ou du TiC. Le SiC reste également un problème par rapport à la chute du μ qu'il engendre en freinage de détresse.

Les alliages permettent cependant l'association de plusieurs carbures au sein de la matrice en une seule étape d'élaboration. Il apparaît intéressant d'évaluer la possibilité de combiner les effets positifs de chaque carbure afin d'obtenir un matériau présentant des propriétés tribologiques satisfaisantes sur toute la gamme de sollicitations énergétiques.

5. Caractérisation tribologique

Plusieurs solutions ont été envisagées pour limiter voire éliminer la décohésion à l'interface PyC/ZrC et empêcher la détérioration de la matrice PyC. Les essais tribologiques réalisés sur ces matériaux ont permis d'apporter des compléments d'explication sur le comportement en usure des matériaux C/C-ZrC et C/C-TiC. Différents protocoles, détaillés au chapitre 2, ont été utilisés, la taille des éprouvettes testées, mini-BETSI ou BETSI, est précisée.

5.1. Composites C/C densifiés par RMI puis par du PyC CVI

Balayage d'énergies – mini-BETSI

Le comportement tribologique des matériaux C/C-ZrC redensifiés par CVI par du pyrocarbone a été évalué à partir d'éprouvettes de taille mini-BETSI et du protocole « balayage d'énergies » qui permet d'évaluer les performances du matériau en enchaînant des séries de freinages d'énergie croissante. Les deux possibilités de densification I₁ et I₂ du composite C/C de départ ont été évaluées (figures 39 et 40).

L'évolution des coefficients de frottement moyens des composites C/C-ZrC avec ou sans redensification est semblable. Les valeurs sont élevées à basse énergie (autour de 0,5), puis chutent quand l'énergie augmente, d'autant plus que le composite contient de carbure de zirconium. Sur la dernière série de freinages, le μ moyen se situe autour de 0,3 pour les composites densifiés au stade I₁ et autour de 0,4 pour les stades I₂. Les courbes d'usure se ressemblent excepté à haute température, les valeurs d'usure de la dernière série de freinages sont beaucoup moins élevées pour les composites C/C-ZrC redensifiés par du pyrocarbone. Cette baisse de l'usure à haute température se vérifie pour les composites C/C-ZrC stade I₁ et stade I₂ de densification. Le comportement du composite densifié par RMI au stade I₂ qui reste en frottement bas et en régime d'usure faible sur les trois premières séries de freinages est attribué à un cas particulier puisqu'il n'a pas été observé par ailleurs sur les composites C/C-ZrC.

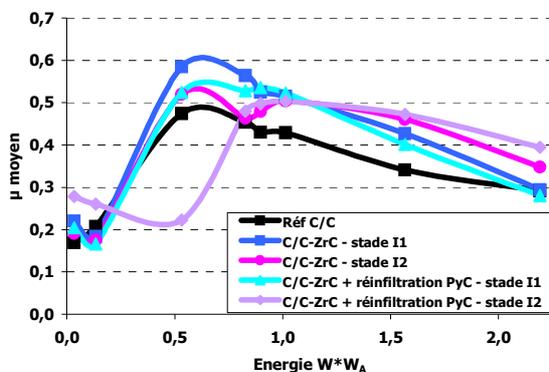


Figure 39 : Coefficient de frottement moyen – mini-BETSI - C/C-ZrC + Réinfiltration PyC

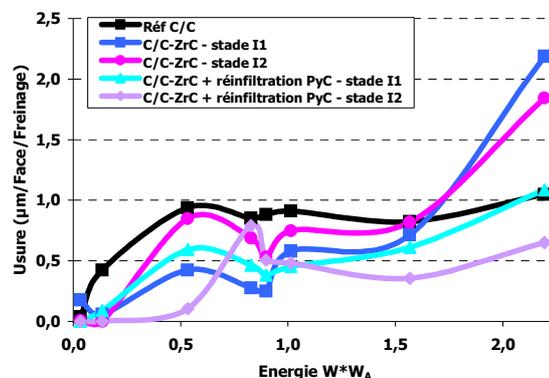


Figure 40 : Comportement en usure – mini-BETSI - C/C-ZrC + Réinfiltration PyC

Il apparaît ainsi que la réinfiltration par le pyrocarbone après la RMI du zirconium a une influence sur le comportement tribologique du matériau puisqu'elle limite l'augmentation de l'usure à haute température. Même si le pyrocarbone n'a pas totalement densifié la décohésion (figure 1), il permet de réduire les vitesses d'oxydation de la matrice carbone et du ZrC. En effet, les nombreuses porosités observées dans la matrice PyC et la présence de la décohésion dans les composites C/C-ZrC facilitent la diffusion de l'oxygène au sein du matériau. L'observation en microscopie, des matériaux redensifiés par le pyrocarbone, montre que la surface du pyrocarbone ne se caractérise plus par une texture poreuse mais par des nodules de carbone (figure 1). De plus, les phases ZrC sont protégées de l'accès direct à l'oxygène soit par un remplissage total de la décohésion, soit par une couche de pyrocarbone.

La diminution de l'usure lors des freinages d'énergie élevée est donc en relation avec un accès de l'oxygène au ZrC et à la matrice pyrocarbone beaucoup moins favorisé comparé au cas du composite C/C-ZrC.

Il semble alors possible de limiter la destruction rapide des matériaux C/C-ZrC en comblant la décohésion et les pores formés dans la matrice de pyrocarbone suite à l'attaque par le métal liquide. La redensification par du PyC CVI n'est peut-être pas la solution la plus adéquate, l'utilisation d'un précurseur liquide pourrait être une alternative plus appropriée.

5.2. Composites C/C densifiés par un xérogel de carbone puis par RMI

Balayage d'énergies – mini-BETSI

L'introduction d'un xérogel de carbone à l'intérieur de la porosité des composites avant la densification par RMI avait initialement pour but de diminuer la taille des pores et de fournir une source supplémentaire de carbone pour la réaction avec le métal. Les attentes, diminution du phénomène de décohésion et consommation moindre de la matrice de carbone, n'ont pas été satisfaites. Les xérogels de carbone ont cependant permis d'atteindre une meilleure densification de la porosité par le métal.

Des disques de taille mini-BETSI densifiés par le xérogel puis par du zirconium ont été réalisés afin d'évaluer l'influence du taux de porosité sur le comportement tribologique des matériaux. Les essais sur le banc de simulation de freinage (figures 41 et 42) rendent compte d'un comportement similaire pour les composites densifiés par RMI avec ou sans xérogel. Le coefficient de frottement est globalement élevé. L'usure à haute température augmente rapidement. Une bosse d'usure est toujours présente à basse température, bien qu'inférieure à celle des composites C/C et C/C-ZrC, mais cette remarque n'est pas forcément crédible puisque la réalisation du protocole « balayage d'énergies » sur les disques C/C-ZrC de taille BETSI a montré une usure à basse énergie équivalente à celle des composites C/C (chapitre 2).

L'effet de la porosité résiduelle n'est pas visible sur le comportement tribologique des disques mini-BETSI C/C-ZrC testés en « balayage d'énergies ».

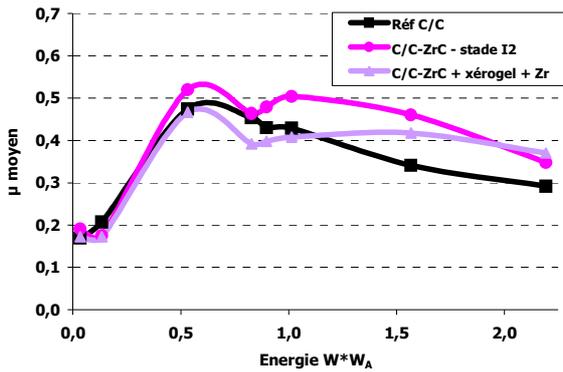


Figure 41 : Coefficient de frottement moyen – mini-BETSI - C/C + xérogel + Zr

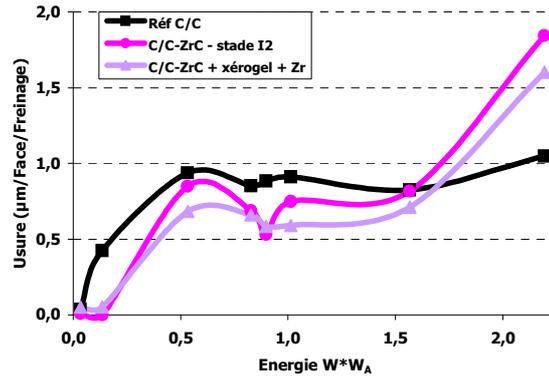


Figure 42 : Comportement en usure – mini-BETSI - C/C + xérogel + Zr

5.3. Composites C/C densifiés par RMI avec des alliages

5.3.1. Alliages Zr-Si

Balayage d'énergies – mini-BETSI

Les alliages Zr-Si conduisent à des matériaux où le phénomène de décohésion est limité (figure 22), voire supprimé (figure 25). Deux types de composites ont été élaborés, différant par les teneurs en silicium de l'alliage (8,8% at. et 66% at. de silicium).

La densification du composite C/C par l'alliage $Zr_{8,8}Si$ à 1650°C implique la formation des phases ZrC en grande quantité, Zr_2Si et SiC en quantité moins importante.

De la densification par le composé défini $ZrSi_2$ à 1900°C, résultent les phases SiC et ZrC comme phases majoritaires ainsi que des traces de $ZrSi_2$ et ZrSi. Les phases SiC ont tendance à former des blocs de taille importante (autour de 50 μm) à l'intérieur de la porosité. Le composite densifié par $ZrSi_2$ à 1650°C n'a pas été testé en friction.

La figure 43 montre que les coefficients de frottement moyens ont des valeurs supérieures à celles de la référence C/C sur une grande partie de la gamme énergétique testée. L'ajout de SiC conduit à un frottement plus élevé ($>0,5$) comparé aux composites à matrice ZrC. Pour les freinages d'énergies élevées, une diminution du μ est constatée.

L'influence du SiC sur le comportement en usure des matériaux est frappante (figure 44). A basse température, plus la quantité de SiC augmente, moins la bosse d'usure est marquée. Ce résultat n'est pas nouveau et s'accorde avec le lissage de la bosse d'usure caractéristique des composites C/C-SiC. A haute température, la présence de SiC tend là aussi à diminuer l'usure du matériau.

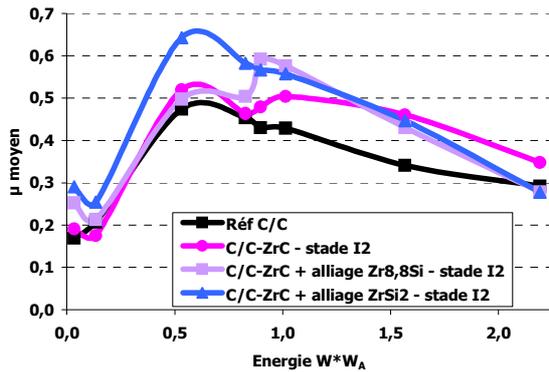


Figure 43 : Coefficient de frottement moyen – mini - BETSI - C/C + alliage Zr-Si

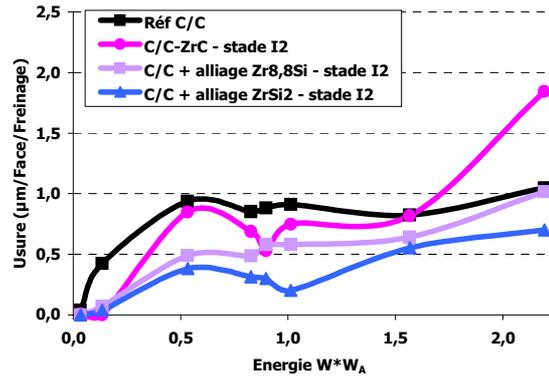


Figure 44 : Comportement en usure – mini - BETSI - C/C + alliage Zr-Si

Cycles d'usure - BETSI

La réalisation du protocole « cycles d'usure » sur des disques de taille BETSI densifiés par le composé ZrSi_2 confirme les résultats issus des tests en balayage d'énergies réalisés sur les disques mini-BETSI. Les disques subissent trois séries comprenant chacune 26 cycles de fonctionnement normal d'un frein (un cycle comprend cinq taxiages à froid suivis d'un atterrissage de service suivi de cinq taxiages à chaud).

Les trois courbes, correspondant aux trois séries de cycles, qui donnent l'évolution du coefficient de frottement, attestent de la reproductibilité des résultats (figure 45) : à froid comme à chaud, les valeurs du μ moyen des composites densifiés par ZrSi_2 sont élevées (0,6), comparables aux valeurs obtenues avec le carbure de silicium et le carbure de zirconium.

Le comportement en usure reste attractif : l'usure mesurée au cours de chaque cycle est la moitié de celle de la référence C/C (figure 47).

Comportement en freinage de détresse

Bien que très satisfaisant en usure, le matériau densifié par ZrSi_2 ne satisfait absolument pas aux conditions du freinage de détresse puisqu'il se caractérise par une chute du μ en dessous de 0,2, ce qui se traduit par un temps de freinage désespérément long avant l'arrêt (figure 48). Ce phénomène est similaire à celui observé pour les C/C-SiC et apparaît lorsqu'on prête attention, sur les figures 45 et 46, aux valeurs des μ moyens qui diminuent, au fur et à mesure que l'énergie du freinage augmente.

Notons cependant la parfaite stabilité du coefficient de frottement instantané qui de plus, n'augmente pas abruptement en fin de freinage (figure 48). La surface des éprouvettes à l'issue du RTO est d'ailleurs parfaitement homogène à la différence de celle des disques C/C-SiC-Si (chapitre 1).

Quant au composite densifié par $\text{Zr}_8,8\text{Si}$, certes, il est beaucoup moins attrayant du point de vue de l'usure, mais son coefficient de frottement en RTO reste convenable, entre 0,2 et 0,3. Le temps de freinage est de 28 secondes.

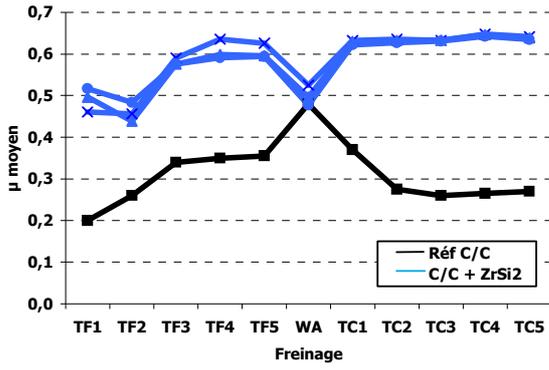


Figure 45 : Coefficient de frottement moyen – BETSI – C/C + ZrSi₂ – Cycles

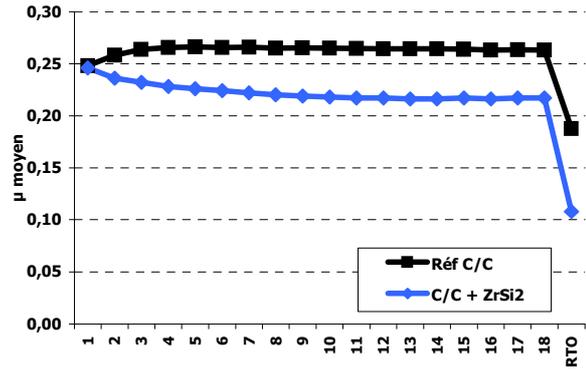


Figure 46: Coefficient de frottement moyen – BETSI – C/C + ZrSi₂ – 18 freinages d'énergie 2*W_A + 1 RTO

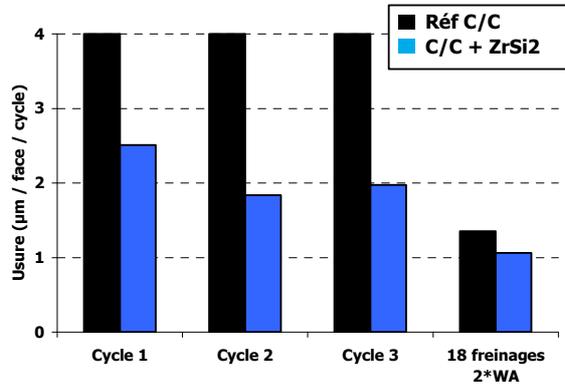


Figure 47 : Comportement en usure – BETSI - C/C + ZrSi₂ – Cycles et freinages d'énergies 2*W_A

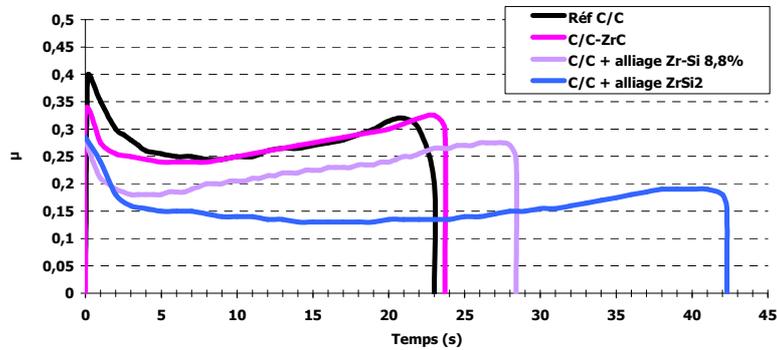


Figure 48 : Coefficient de frottement dynamique en RTO – Mini-BETSI - C/C + alliage Zr-Si

5.3.2. Alliage Zr10Al10Si

Balayage d'énergies – BETSI

Les résultats des essais tribologiques réalisés sur les composites densifiés par Zr10Al10Si sont présentés sur les figures 49 à 51. A basse énergie, le coefficient de frottement moyen est inférieur à celui des composites C/C-ZrC (figure 49). Quand l'énergie augmente, le μ a tendance à chuter, se rapprochant de 0,2. L'usure à haute température est de l'ordre de celle des composites C/C, donc considérablement réduite par rapport aux composites C/C-ZrC (figure 50). A basse énergie, la bosse d'usure est présente quoique sensiblement inférieure à celle caractéristique des composites C/C-ZrC (figure 51).

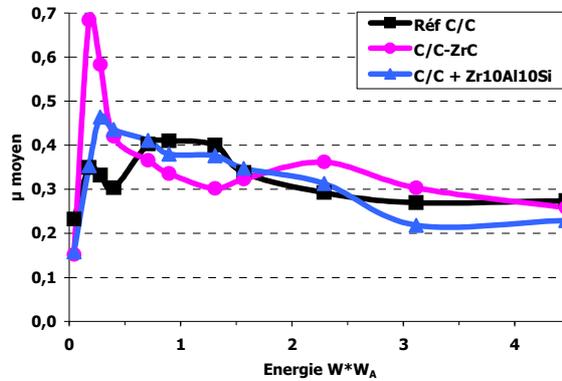


Figure 49 : Coefficient de frottement moyen - BETSI - C/C + Zr10Al10Si

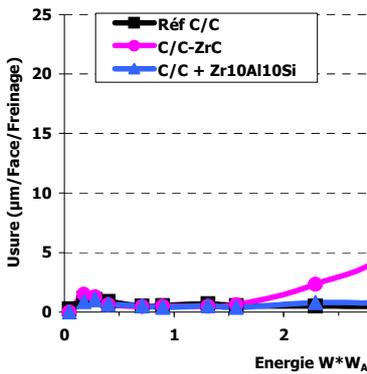


Figure 50 : Comportement en usure - BETSI - C/C + Zr10Al10Si

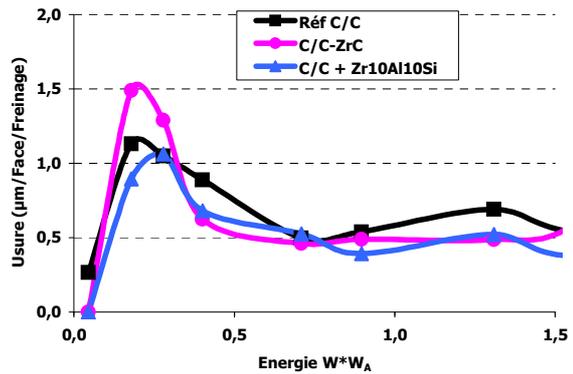


Figure 51 : Détail du comportement en usure à basse énergie - BETSI - C/C + Zr10Al10Si

5.3.3. Discussion sur les composites C/C densifiés par des alliages de Zr

La présence simultanée des carbures ZrC et SiC dans les composites de friction conduit au maintien de coefficients de frottement moyens élevés (0,5 à 0,7) notamment lors des freinages de faibles énergies correspondant à des freinages de taxiage. Ceci est en accord avec le comportement des composites C/C-SiC et C/C-ZrC et peut être associé à l'action abrasive des carbures.

L'augmentation progressive de la quantité de SiC dans la matrice mixte carbone/ZrC permet la diminution de l'usure lors des freinages de basse et de haute énergie. Le lissage de la bosse d'usure à faible énergie comparé aux composites C/C-ZrC peut s'expliquer par la cohésion du matériau, rendue possible par la présence du carbure de silicium au contact avec la matrice pyrocarbone. A partir du moment où les phases sont cohésives entre elles, l'action physico-chimique des carbures est prépondérante : la présence du SiC conduit à l'abaissement de la température de transition frottement haut/frottement bas et à l'absence de bosse d'usure. On peut seulement supposer que le carbure de zirconium a la même action sur le déplacement de la transition vers les basses températures. En effet, la présence simultanée du SiC et du ZrC ne permet pas de juger de l'action du ZrC. Dans ce but, il s'agirait d'élaborer un composite à matrice ZrC dont les phases seraient cohésives entre elles, pour s'affranchir de l'usure abrasive attribuée au détachement facile des particules dures de ZrC et ainsi pouvoir isoler la seule action physico-chimique du carbure. La réinfiltration des composites C/C-ZrC par le pyrocarbone irait dans ce sens mais n'est pas suffisamment satisfaisante pour considérer que les phases sont cohésives entre elles. Il est par ailleurs difficile d'affirmer, au vu des courbes de la figure 40, que la bosse d'usure est diminuée après la réinfiltration par le pyrocarbone, puisque les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de taille mini-BETSI qui impliquent une dispersion importante des résultats.

A haute température, l'utilisation d'alliages de zirconium, même à forte quantité de Zr, entraîne systématiquement la diminution de l'usure. Ce comportement s'explique par la limitation des zones de décohésion et donc la protection de la matrice carbone, l'oxygène dispose d'un accès plus difficile au matériau. Par ailleurs, l'oxydation passive du carbure de silicium conduisant à la formation d'une couche protectrice de silice limiterait l'oxydation rapide du ZrC.

Le chapitre 2 a montré la nécessité d'effectuer des tests d'oxydation sous air à 650°C, au moins pour s'assurer que le matériau n'est pas détruit en des temps très courts. La résistance à l'oxydation des composites est réalisée à partir d'un critère qualitatif : la rapidité d'obtention d'un matériau délaminé.

Ainsi, les composites densifiés par Zr₈Si et Zr₁₀Al₁₀Si, ne sont guère plus satisfaisants que les composites C/C-ZrC. Cependant, l'activité de l'oxygène dans le contact est limitée et la protection, si minime soit-elle, des phases ZrC a une influence positive sur le comportement en usure à haute température. Cette remarque est à moduler quand on observe les disques frottés densifiés par Zr₁₀Al₁₀Si. Comme la mesure de l'usure par perte de masse peut être faussée par le gain de masse dû à l'oxydation des carbures, la mesure de l'usure par la perte de côte est erronée. La réalisation

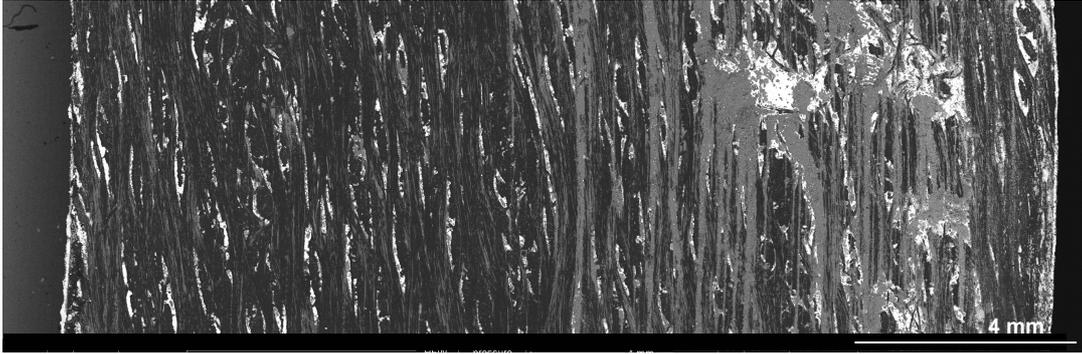


Figure 52 : Disque BETSI densifié par $ZrSi_2$ après RTO - Section de la surface frottante observée au MEB en électrons rétrodiffusés

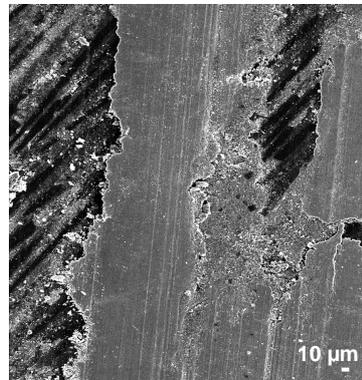
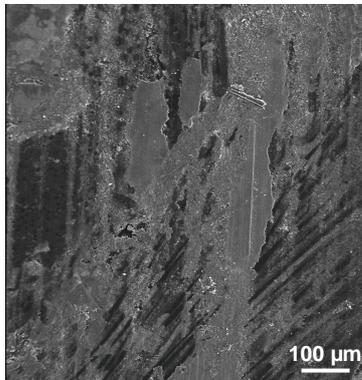


Figure 53 : Disque BETSI densifié par $ZrSi_2$ après RTO – Film épais de 3^{ème} corps

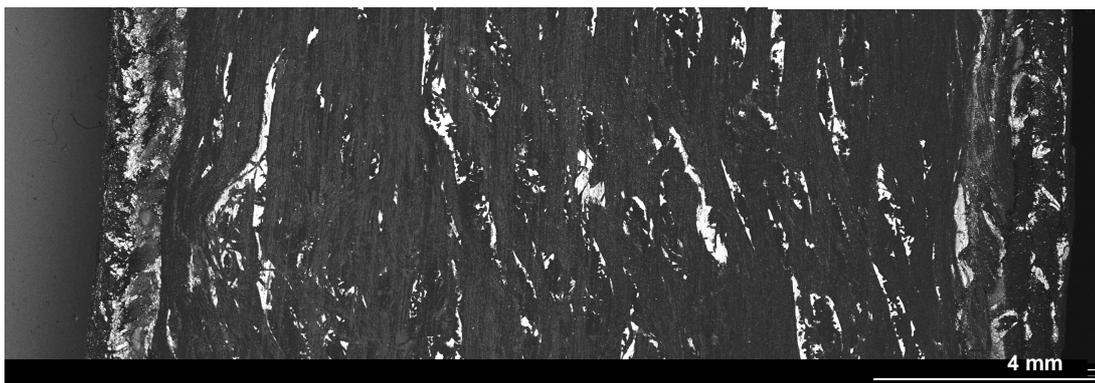


Figure 54 : Disque BETSI densifié par $Zr_{10}Al_{10}Si$ après RTO - Section de la surface frottante observée au MEB en électrons rétrodiffusés

d'une série de freinages d'énergie deux fois supérieure à l'énergie des freinages d'atterrissage fait apparaître une usure négative qui s'explique par le gonflement du disque lié à l'oxydation du ZrC.

L'introduction du carbure de silicium dans la matrice des composites de friction s'accompagne toujours de la chute du coefficient de frottement en freinage de détresse et ce d'autant plus que la quantité de SiC augmente. Les composites densifiés par $ZrSi_2$ ont ainsi un comportement similaire à celui des composites à matrice SiC. En revanche, il est remarquable que le μ ne remonte pas brutalement en fin de freinage comme dans le cas des composites à matrice SiC. La présence de ZrC et/ou de ZrO_2 serait favorable à la stabilisation du μ en RTO.

Dans le cas des composites densifiés par l'alliage $Zr_{8,8}Si$, le coefficient se maintient cependant à une valeur supérieure à 0,2 (figure 48). Il est possible que la quantité de SiO_2 qui se forme ne soit pas suffisante pour causer la chute du μ . La formation de zircon est aussi une possibilité.

L'expertise de la surface des disques ayant subi un freinage de détresse n'a pas permis de trancher quant à la validité des hypothèses avancées. Une analyse chimique et structurale ne fait pas apparaître la présence de silice vitreuse dans le cas des matériaux densifiés par $ZrSi_2$ et son absence dans le cas de l'alliage $Zr_{8,8}Si$. La formation du composé $ZrSiO_4$ est envisageable mais n'a pas été mise en évidence par les analyses chimiques effectuées sur les surfaces frottées. Une remarque peut cependant être faite : sur les disques densifiés par $ZrSi_2$, la présence de zones couvertes d'un film de 3^{ème} corps relativement épais est constatée, notamment sur la moitié extérieure de la surface frottante (figures 52 et 53). Après analyse chimique, ce film se caractérise par la présence d'oxygène, de carbone, de silicium et de zirconium. La présence de liaisons Si-O-C dans ce film pourrait être à l'origine de la chute du μ en freinage de détresse.

Le coefficient de frottement dynamique des composites densifiés par $Zr_{10}Al_{10}Si$ est stable mais plutôt faible (0,18) en RTO. La formation de mullite n'a pas été prouvée. L'observation de la surface de ces disques ne fait pas apparaître de film de 3^{ème} corps similaire à celui mis en évidence sur les composites densifiés par $ZrSi_2$ (figure 54).

5.3.4. Alliage Ti6Al4V

Balayage d'énergies - BETSI

Les composites densifiés par Ti6Al4V présentent des coefficients de frottement moyens inférieurs à ceux des composites C/C-TiC qui sont eux mêmes faibles par rapport à ceux des composites C/C (figure 55). La bosse d'usure caractéristique des faibles énergies n'apparaît plus mais dès les énergies intermédiaires et encore plus à haute énergie, les taux d'usure deviennent élevés (figure 56).

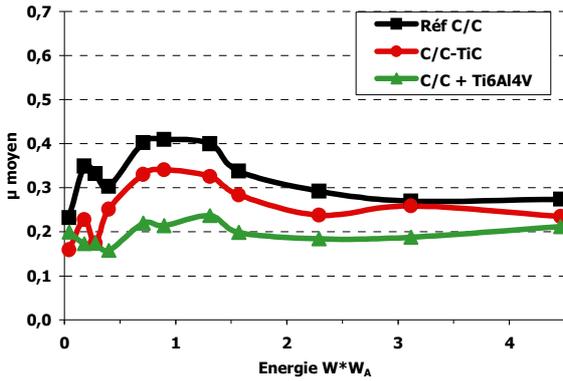


Figure 55 : Coefficient de frottement moyen - BETSI - C/C + Ti6Al4V

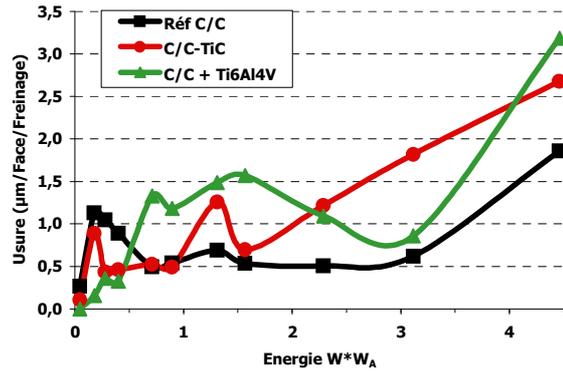


Figure 56 : Comportement en usure - BETSI - C/C + Ti6Al4V

Cycles d'usure – mini-BETSI

Ce protocole de test vient confirmer les résultats précédents. Les coefficients de frottement moyens sont faibles lors des taxiages à froid (figure 58), ce qui se traduit par une usure faible au cours de chaque série de cycles (figure 60). Lors des taxiages à chaud, le μ moyen est élevé (0,35), équivalent à celui des composites C/C-TiC. En freinage de détresse, sa valeur moyenne reste au dessus de 0,2 (figure 59).

A haute température, l'usure des C/C densifiés par RMI de Ti6Al4V est multipliée par 10 par rapport à celle des C/C densifiés par le titane (figure 60).

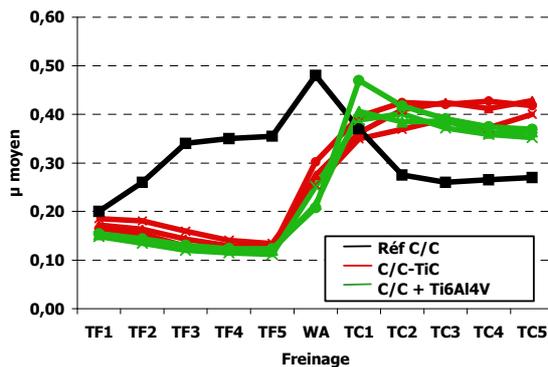


Figure 58 : Coefficient de frottement moyen – BETSI – C/C + Ti6Al4V – Cycles

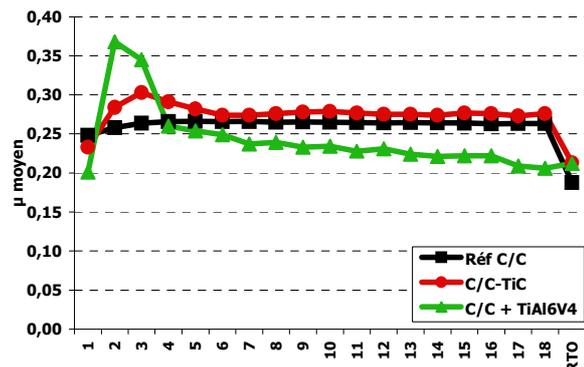


Figure 59 : Coefficient de frottement moyen – BETSI – C/C + Ti6Al4V – 18 freinages d'énergie 2 * W_A + 1 RTO

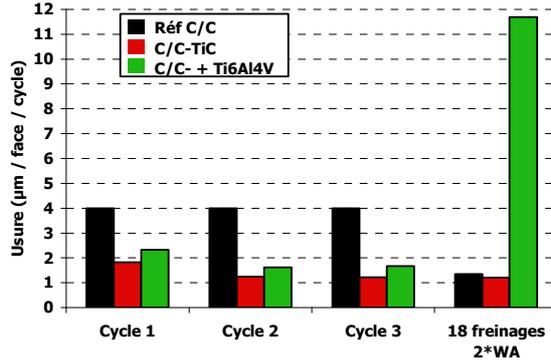


Figure 60 : Comportement en usure – BETSI - C/C + Ti6Al4V – Cycles et freinages d'énergies 2*W_A

5.3.5. Alliage Ti20Si

Balayage d'énergies - BETSI

L'ajout de silicium dans les composites C/C-TiC conduit à une augmentation importante du coefficient de frottement aux basses températures (figure 61). Sa valeur (proche de 0,7) est équivalente à celle observée dans le cas des composites C/C-SiC. Cependant, pour les composites à matrice SiC, le frottement se maintient à une valeur élevée jusqu'à des énergies intermédiaires. Dans le cas des composites densifiés par Ti20Si, le μ moyen chute dès la troisième série de freinages pour se situer autour de 0,25 pour une énergie équivalente à un freinage d'atterrissage.

L'augmentation du frottement à basse énergie s'accompagne d'une usure accrue par rapport au composite C/C-TiC, mais équivalente à celle d'un C/C (figure 62). La disparition de la deuxième bosse d'usure, visible dans le cas du C/C-TiC aux environs de 350°C, et une diminution sensible de l'usure à haute température sont constatées.

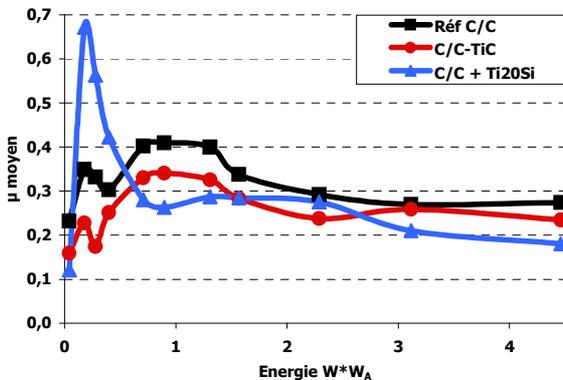


Figure 61 : Coefficient de frottement moyen - BETSI - C/C + Ti20Si

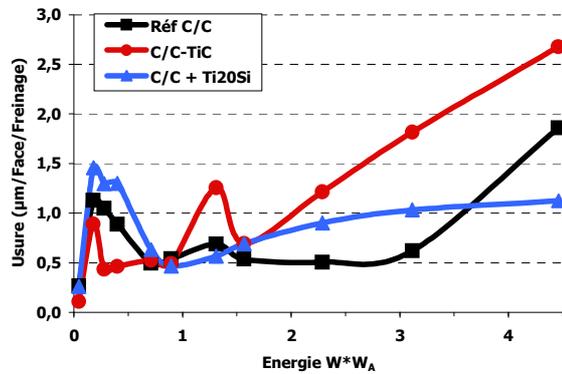


Figure 62 : Comportement en usure - BETSI - C/C + Ti20Si

Cycles d'usure - BETSI

Les résultats issus du protocole « cycles d'usure » ne mettent pas en évidence des coefficients de frottement élevés pour les faibles températures. Ils sont en fait équivalents à ceux obtenus avec les composites C/C-TiC. Lors des taxiages à froid les μ moyens restent faibles (figure 63), ce qui se traduit par des taux d'usure divisés par 4 comparativement aux composites C/C (figure 65).

L'influence du carbure de silicium semble en revanche se manifester lorsque l'énergie du freinage augmente. Le coefficient de frottement moyen chute alors à 0,15 (figure 64). Il est remarquable que lors du freinage de détresse, sa valeur soit supérieure à 0,2, satisfaisant ainsi les exigences requises pour une application en freinage aéronautique.

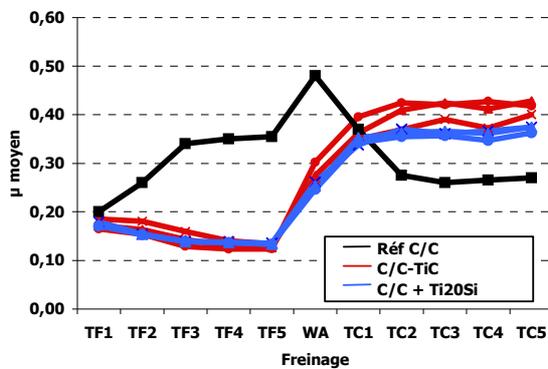


Figure 63 : Coefficient de frottement moyen – BETSI – C/C + Ti20Si – Cycles

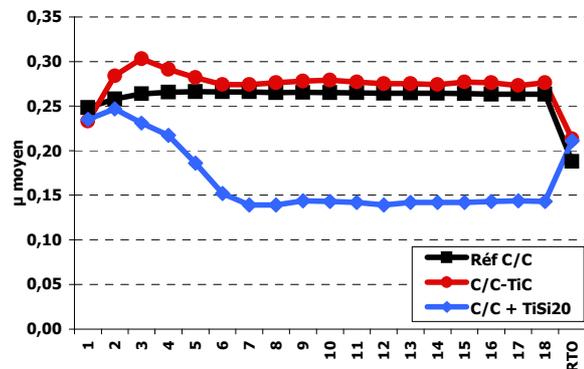


Figure 64 : Coefficient de frottement moyen – BETSI – C/C + Ti20Si) – 18 freinages d'énergie 2 * WA + 1 RTO

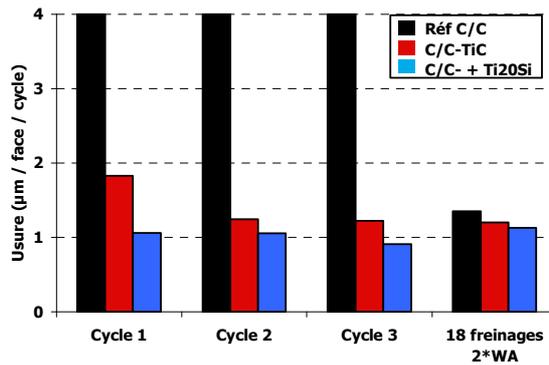


Figure 65 : Comportement en usure – BETSI - C/C + Ti20Si – Cycles et freinages d'énergies 2*WA

5.3.6. Discussion sur les composites C/C densifiés par des alliages de titane

L'introduction de l'aluminium dans le système Ti-C n'apporte pas de résultats très satisfaisants tant du point de vue de l'élaboration que du comportement tribologique. Même si l'ajout d'aluminium

améliore la résistance à l'oxydation du titane, cette influence n'est plus assurée dans le cas de la RMI puisque le titane et l'aluminium se dissocient pour réagir avec le carbone.

Le matériau obtenu présente un comportement qui fait de lui un candidat absolument inadéquat pour une application en freinage. La réaction d' Al_4C_3 avec l'eau est favorisée par l'augmentation de température et doit être effective au cours des freinages d'énergie élevée, conduisant à des taux d'usure importants et à l'élimination de Ti6Al4V comme solution possible pour la densification des composites de friction.

Les résultats obtenus sur les composites densifiés par Ti20Si ne permettent pas de juger clairement de l'intérêt de ces matériaux. Le carbure de silicium permet d'obtenir un matériau avec un nombre de décohésions limité. Les deux types de protocoles réalisés ne font pas apparaître les mêmes résultats notamment à basse énergie. L'action du SiC sur le coefficient de frottement n'apparaît pas sur les essais réalisés en « cycle d'usure ». Pour les énergies faibles et intermédiaires (taxiages et freinages d'atterrissage), le coefficient de frottement semble subir l'influence du TiC. Pour les énergies plus élevées, le SiC jouerait un rôle dans la chute du μ . Contre toute attente cependant, le coefficient de frottement en RTO est stable et supérieur à 0,2.

Le comportement tribologique de ce matériau est donc à considérer avec précaution. Même si il semble possible de favoriser le passage en frottement haut des composites C/C-TiC tout en satisfaisant les exigences liées au freinage de détresse, des essais complémentaires sur des composites contenant du SiC et du TiC devrait être réalisés.

6. Synthèse des résultats

Au vu de l'ensemble des résultats tribologiques obtenus sur les différents matériaux élaborés via la RMI, il est possible de mettre en évidence des tendances de comportement tribologique caractéristiques de chaque carbure (tableau 3).

		SiC	ZrC	TiC
μ	Taxiages à froid	Elevé	Elevé	Faible
	Taxiages à chaud	Elevé	Elevé	Elevé
	Freinages d'atterrissage	=	=	Faible
	Energie = 2 * W_A	Faible	=	=
	Freinage de détresse	Faible	=	=
Usure	Taxiages à froid	Faible	=	Faible
	Taxiages à chaud	=	=	Faible
	Freinages d'atterrissage	Elevée	Elevée	=
	Energie = 2 * W_A	Elevée	Elevée	=

Tableau 3 : Caractéristiques tribologiques des composites C/C-SiC, C/C-ZrC et C/C-TiC comparées à celles des C/C

Les composites à matrice SiC élaborés par RMI se composent de carbone, de carbure de silicium et de silicium libre. Les phases sont généralement cohésives entre elles. L'introduction du carbure de silicium implique des coefficients de frottement moyens élevés (0,6). Cependant, au fur et à mesure de l'augmentation des énergies de freinage, les valeurs diminuent, jusqu'à devenir insuffisantes pour satisfaire les conditions du freinage de détresse. Quant aux taux d'usure, ils sont très faibles à basse énergie et se traduisent par l'absence de la bosse d'usure caractéristique des C/C. Ils augmentent ensuite avec l'énergie.

Les composites C/C-ZrC étudiés se caractérisent par la présence de décohésions entre la matrice carbone et la matrice carbure et par l'absence de métal résiduel. Ils présentent des coefficients de frottement plus élevés que les composites C/C pour les freinages de faibles énergies, puis des valeurs de μ équivalentes lorsque l'énergie augmente. Le comportement en freinage de détresse est ainsi satisfaisant. Les μ élevés à froid coïncident avec la bosse d'usure. La cohésion des phases au sein du matériau peut être mise en cause, facilitant la production de particules dures dans le contact qui vont participer à l'usure par abrasion et à l'élévation du coefficient de frottement. Pour les énergies intermédiaires, l'usure est faible, elle augmente très rapidement à haute énergie, dès que l'oxydation entre en action. Le fait de bloquer les accès faciles de l'oxygène au sein du matériau avec une redensification par du pyrocarbone, permet de rendre les taux d'usure à chaud équivalents à ceux de la référence C/C.

Des décohésions sont également observées dans les **composites C/C-TiC**. Les taux d'usure associés aux freinages de taxiage sont cependant faibles, inférieurs à ceux des composites C/C. Lors des taxiages à froid, les taux d'usure faibles peuvent être corrélés au frottement bas (0,15). A la différence des C/C-ZrC, une influence abrasive des particules de carbure sur l'usure et le coefficient de frottement n'est donc pas observée. Seul le rôle lubrifiant de particules d'oxyde de titane hydraté peut expliquer ce μ faible associé à une usure elle-même faible. Lors des énergies plus élevées, les valeurs du μ et de l'usure sont comparables à celles de la référence. Aux températures correspondantes, l'eau a été éliminée. A haute énergie, la différence par rapport aux composites C/C-ZrC s'explique par une cinétique d'oxydation du TiC plus lente.

L'association de ces différents carbures dans la matrice permet de retrouver les différentes influences et caractéristiques inhérentes à chacun.

L'augmentation de la quantité de SiC dans la matrice des composites C/C-ZrC induit un lissage de l'usure à basse et à haute température. Le carbure de silicium assure l'absence de décohésion, moins de particules sont libérées dans le contact. L'influence positive du SiC joue à basse énergie. En RTO par contre, l'ajout de SiC se fait ressentir par une chute du μ . Cependant, la remontée abrupte en fin de freinage de détresse, caractéristique des composites à matrice SiC n'apparaît pas, le ZrC pourrait en être à l'origine.

Dans le comportement tribologique des composites densifiés par Ti₂₀Si, les effets du TiC et du SiC se répercutent. Les taxiages à froid voient des μ faibles comme les C/C-TiC, une élévation du μ par la suite puis une chute pour les énergies très élevées est associée au carbure de silicium. Les

taux d'usure en cycle sont faibles. L'action du SiC sur le freinage de détresse semble ne pas se manifester puisque le temps d'arrêt est satisfaisant.

A travers les résultats obtenus avec les composites densifiés par Zr10Al10Si et Ti6Al4V, quelques remarques peuvent être formulées au sujet de l'aluminium. Le principal problème est le risque de formation du carbure d'aluminium à l'origine des taux d'usure importants à haute température sur les composites contenant du titane et de l'aluminium.

7. Conclusion

L'élaboration via le procédé RMI des composites C/C-ZrC et C/C-TiC conduit à la **formation d'une décohésion à l'interface matrice carbone/matrice carbure** et à l'obtention d'un matériau dont les phases ne sont pas cohésives entre elles. L'utilisation en friction d'un tel matériau se traduit par des taux d'usure élevés. Afin de remédier à cet inconvénient, différentes méthodes d'élaboration des composites de friction ont été étudiées afin d'obtenir des phases liées entre elles et ainsi restreindre la quantité de particules qui partent facilement dans le contact.

Dans le cas de la **réinfiltration par le pyrocarbone après RMI** de zirconium, l'objectif n'est que partiellement atteint puisque le pyrocarbone issu de la seconde densification est observé au niveau des décohésions mais ne suffit pas à assurer une parfaite cohésion des phases entre elles. Par contre, cette redensification **limite la dégradation de la matrice carbone et l'accès de l'oxygène au ZrC**. En ce qui concerne les essais tribologiques, il en résulte une **diminution de l'usure à haute température**. A basse température, la bosse d'usure est présente et il n'est pas possible de trancher entre l'action abrasive des particules de ZrC dont la production dans le contact est facilitée par les décohésions ou l'assurance que l'ajout de ZrC dans la matrice des composites de friction n'a aucune influence sur l'augmentation de l'usure à basse température.

L'apport d'une **source supplémentaire de carbone** que constitue la présence des **xérogels de carbone** dans la porosité n'a **pas permis de résoudre les problèmes de décohésion** et d'attaque de la matrice par le métal liquide. Des solutions sont envisageables, l'emploi de xérogels de plus forte densité au sein des porosités des composites C/C devrait conduire à du ZrC sans avoir à puiser le carbone sur les parois des pores, une barrière de diffusion en surface des pores devant limiter la diffusion du carbone matriciel CVI dans le zirconium. Reste que les xérogels ont donné la possibilité de remplir de carbure une plus grande partie de la porosité des composites C/C que ne le permettait la réalisation de la seule RMI par les métaux Zr ou Ti. Le rôle de la porosité résiduelle sur le comportement tribologique du matériau n'a cependant pas été mis en évidence par les tests effectués, peut-être était-il masqué par l'action des particules de carbure qui participent à l'usure abrasive.

Les meilleurs résultats obtenus par rapport aux problèmes de décohésion sont issus de **l'utilisation des alliages**. La **formation d'une couche de carbure de silicium à l'interface entre la matrice et le carbure de titane ou de zirconium** permet de limiter voire de supprimer, en fonction de la quantité de SiC, les décohésions au sein du matériau. Il en découle des cinétiques réduites

d'oxydation des phases carbures, notamment ZrC, et un accès limité à des surfaces de pyrocarbone laissées poreuses par l'attaque du métal liquide.

L'emploi des alliages permet par ailleurs de combiner la présence de plusieurs carbures dans la matrice des composites de friction. Il semble alors possible d'associer les influences des différents carbures afin de pallier aux inconvénients de chacun, avec le risque de les cumuler.

Conclusion

Le freinage aéronautique exige des matériaux qui non seulement possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques mais aussi se caractérisent par des taux d'usure faibles et des coefficients de frottement stables et suffisamment élevés sur une large gamme énergétique. Les matériaux doivent également être légers et résister à très haute température. Les freinages de détresse se caractérisent en effet par des températures de surface de l'ordre de 2000°C.

La synthèse bibliographique a souligné d'une part que les composites C/C sont adaptés aux conditions du freinage aéronautique, et d'autre part que les composites à matrice céramique peuvent être une alternative aux composites C/C dans une optique d'amélioration des durées de vie.

L'objectif de la thèse était **d'introduire un carbure dans la matrice des composites de friction et d'évaluer son influence sur la vitesse d'usure et le coefficient de frottement** des matériaux. Le choix du carbure, orienté par des travaux antérieurs relatifs aux composites à matrice SiC, s'est porté sur le **ZrC** et le **TiC**. L'ajout de SiC dans la matrice induit des usures faibles et des μ élevés à basse température mais aussi une chute du μ en freinage de détresse qui se traduit par des durées de freinage trop longues par rapport aux exigences des avionneurs.

Les composites C/C-ZrC et C/C-TiC ont été élaborés via un procédé rapide et relativement facile à mettre en œuvre : **l'imprégnation réactive par un métal fondu**. Présentant un comportement mouillant vis-à-vis du carbone et du carbure associé, le métal progresse par capillarité dans le réseau poreux du composite sur une épaisseur de quelques centimètres. Les températures d'élaboration utilisées conduisent à des coefficients de diffusion élevés et à la **totale réaction du métal avec le carbone** de la matrice pour former un carbure. Des temps de **palier de 15 minutes** suffisent, à une température supérieure à la température de fusion. Les taux de **porosités résiduelles** sont importants comparés à la siliciuration. Ils peuvent être réduits en densifiant au préalable la porosité par un **xérogel de carbone**. Les matériaux ainsi élaborés se caractérisent cependant par une **décohésion à l'interface entre les matrices carbone et carbure** ainsi que par la **dégradation du pyrocarbone** après l'attaque du métal liquide, en relation avec des phénomènes de retrait et de diffusion unidirectionnelle.

Les résultats des essais tribologiques ont montré la nécessité d'effectuer des tests sur des éprouvettes de taille BETSI afin de pouvoir juger de l'intérêt des matériaux pour une application en freinage aéronautique. En effet, la réalisation des essais sur les disques de taille mini BETSI ne met pas forcément en évidence toutes les caractéristiques du comportement des matériaux en friction.

La difficulté de compréhension des mécanismes tribologiques mis en jeu réside dans **l'interdépendance des paramètres thermo-mécaniques et physico-chimiques**. Par ailleurs, il est souvent difficile de corrélérer l'aspect des surfaces frottantes et du 3^{ème} corps avec le comportement en usure et en frottement des matériaux.

Le comportement tribologique de différents composites à matrice carbone/carbure a pu être évalué, et l'influence de divers carbures sur ce comportement a été déterminée. C'est ainsi que même si aucun des matériaux élaborés ne conduit à un comportement tribologique satisfaisant quelles que soient les conditions énergétiques, les résultats obtenus dans le cadre de la thèse fournissent une

base de données exploitable quant au développement d'un composite de friction à usure réduite et satisfaisant toutes les exigences du freinage aéronautique.

Rappelons un des résultats obtenus dans le chapitre 2, à savoir **l'excellent comportement des composites C/C-ZrC et C/C-TiC en freinage de détresse**, avec un coefficient de frottement stable et suffisamment élevé. Ce point étaye les hypothèses établies sur le comportement des composites à matrice SiC en RTO qui attribuaient la chute du μ à la présence de phases visqueuses. Le remplacement du SiC par un carbure donnant lieu à des oxydes à point de fusion élevé permet de conserver un μ suffisamment élevé, supérieur à 0,2.

L'introduction du ZrC dans la matrice ne conduit pas, comme le carbure de silicium, au lissage de la bosse d'usure à basse température. Les μ **moyens** correspondant aux freinages **basse énergie** sont cependant **élevés**. Dans le cas des composites à matrice SiC, ces μ élevés induiraient localement des températures élevées, ce qui provoquerait la désorption des molécules d'eau et donc le passage en frottement haut à une température plus basse que pour les composites C/C. Ainsi, la bosse d'usure à basse température, liée à la transition frottement bas/frottement haut, n'apparaît plus. Cet effet du SiC sur l'usure serait annihilé dans le cas du ZrC par la **production de débris**, facilitée par une mauvaise cohésion des phase entre elles, qui participent à l'usure abrasive. Les effets liés à la décohésion posent également problème lors des freinages d'énergies élevées. En effet, à 650°C, **l'oxydation rapide des matrices carbone et carbure** est favorisée par un accès facile de l'oxygène au ZrC et au pyrocarbone dégradé, ce qui se traduit par une **usure importante** des matériaux densifiés par ZrC au delà de 400°C. Cette usure peut être ramenée au niveau de celle des composites C/C en limitant les cinétiques d'oxydation du ZrC et du pyrocarbone. Témoins en sont les résultats obtenus sur les composites **redensifiés par le pyrocarbone après RMI** et les composites densifiés par **les alliages de zirconium**.

L'obtention d'une matrice mixte carbone/carbure de zirconium à partir du procédé RMI ne convient donc pas à une utilisation en freinage aéronautique.

Le fait que le carbure de zirconium introduit dans la matrice via le procédé RMI ne donne pas de résultats satisfaisants, ne signifie pas que ce carbure est à éliminer en tant que phase susceptible de diminuer l'usure à basse température. Il serait intéressant d'incorporer le ZrC à partir d'un autre procédé d'élaboration qui conduirait à l'obtention d'une **matrice cohésive** et ainsi pouvoir valider le fait que les μ élevés engendrés par l'ajout d'une céramique dans la matrice s'accompagnent d'une usure faible. L'utilisation du ZrC dans les composites de friction ne pourra cependant se faire qu'à la condition de le protéger d'une oxydation rapide qui conduirait à un éclatement du matériau.

Les composites à matrice TiC élaborés par RMI sont quant à eux intéressants de par les usures faibles constatées notamment lors du protocole « cycle d'usure ». L'ajout du TiC dans la matrice a une influence tout à fait différente par rapport au SiC et au ZrC. Pour les freinages de taxiage à froid, les coefficients de frottement ne sont pas élevés. La mise en place d'un **film lubrifiant** constitué de particules de carbone et de TiO_2 hydraté dont la cohésion est maintenue jusqu'à une température plus élevée par rapport aux composites C/C, déplace le passage en frottement haut vers les hautes températures. Ces μ **faibles** sont associés à une **usure faible à basse température**. A haute température, des cinétiques d'oxydation plus lentes comparées au ZrC permettent de conserver

des taux d'usure équivalents à ceux des C/C. Les μ faibles ne sont normalement pas adaptés à une application en freinage aéronautique, ils sont cependant moins gênants pour les freinages de faible énergie.

Les composites C/C-TiC méritent cependant d'être améliorés. L'élaboration par RMI induit en effet la présence de décohésions à l'interface matrice de carbone/matrice carbure, qui facilitent le départ de débris dans le contact ainsi que l'oxydation des matrices carbone et carbure. Obtenir une matrice mixte carbone/carbure de titane dont les phases seraient cohésives entre elles et conserver la matrice pyrocarbone intacte serait plus satisfaisant. D'autres procédés d'élaboration pourraient être choisis ou, à partir de la voie RMI, il faudrait empêcher l'attaque de la matrice par le métal liquide en protégeant le pyrocarbone par une interphase qui limiterait la diffusion du carbone. Il s'agirait ensuite d'apporter une source de carbone pour la réaction avec le métal.

Une autre option intéressante est la **combinaison de plusieurs carbures** au sein de la matrice et la possibilité de combiner les caractéristiques de chacun. Les **alliages Zr-Si** mettent en évidence la diminution de la bosse d'usure à basse température au fur et à mesure de l'ajout de silicium et d'une meilleure cohésion des phases au sein du matériau. Cependant, en freinage de détresse, des quantités élevées de silicium conduisent à la chute du coefficient de frottement. Au contraire, les **alliages Ti-Si** présentent un coefficient de frottement stable et suffisamment élevé en RTO. Il semble alors possible de **modifier les propriétés du film lubrifiant caractéristique des composites à matrice SiC par la présence d'un autre composé** dans la matrice de friction.

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence l'influence des carbures de zirconium et de titane, introduits par RMI dans la matrice des composites de friction, sur les propriétés tribologiques des composites C/C. Les résultats obtenus ont été comparés aux composites à matrice SiC élaborés par siliciuration. Si ZrC et TiC permettent de satisfaire les exigences liées au freinage de détresse, ils n'ont pas la même influence que le SiC pour les autres énergies de freinage. **L'utilisation du ZrC est compromise** par son comportement vis-à-vis de l'oxydation, le **TiC** est quant à lui **plus prometteur**.

Références bibliographiques

- [ADEL 1966]** L.M. Adelsberg, L.H. Cadoff, J.M. Tobin
Kinetics of the zirconium-carbon reaction at temperatures above 2000°C
Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1966, 236, 972-977
- [ADEL 1967]** L.M. Adelsberg, L.H. Cadoff
Reactions of liquid titanium and hafnium with carbon
Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1967, 239, 933-935
- [AWAS 1988]** S. Awasthi, J.L. Wood
C/C composite materials for aircraft brakes
Advanced Ceramic Materials, 1988, 3, 5, 449-451
- [BARN 1988]** P. Barnier, F. Thévenot
A comparative study of the oxidation resistance of zirconium carbide and zirconium oxycarbide
European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1988, 25, 495-508
- [BART 1978]** S.S. Barton, D.J. Gillespie, B.H. Harrison, W. Kemp
The structure of acidic surface oxides on carbon and graphite
Carbon, 1978, 16, 363-365
- [BELL 2004]** A. Bellucci, D. Gozzi, A. Latini
Overview of the TiC/TiO₂ (rutile) interface
Solid State Ionics, 2004, 172, 369-375
- [BELL 2005]** A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura, T. Noda, S. Otani
Zirconia growth on zirconium carbide single crystals by oxidation
Surface and coatings technology, 2005, 197, 294-302
- [BERT 1988]** Y. Berthier
Mécanisme et tribologie
Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, 1988, n°1988I SAL0050
- [BERT 1989]** Y. Berthier, M. Godet, M. Brendlé
Velocity accommodation in friction
Tribology Transactions, 1989, 32, 4, 490-496
- [BLAN 1997]** C. Blanco, J. Bermejo
Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance
Wear, 1997, 213, 1-2, 677-697
- [BOKR 1969]** J.C. Bokros
Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon
Chemistry and Physics of Carbon, vol 5, 1969, Ed. M. Dekker, 1-118
- [BOWD 1950]** F.P. Bowden and D. Tabor
The friction and lubrication of solids
Clarendon Press, London, 1950-1964
- [BREN 1999]** M.C. Brendle, P. Diss, F. Spano
3D optical-profilometric assessment of transfer and its significance for the mechanisms of primary particles detachment and wear
Wear, 1999, 225-229, 417-426
- [BRYA 1964]** P.J. Bryant, P.L. Gutshall
A study of mechanisms of graphite friction and wear
Wear, 1964, 7, 118-126
- [BULA 2004]** M. Bulanova, S. Firstov, I. Gornaya, D. Miracle
The melting diagram of the Ti-corner of the Ti-Zr-Si system and mechanical properties of as-cast compositions
Journal of alloys and compounds, 2004, 384, 106-114
- [BUCK 1981]** D.H. Buckley
Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication
Tribology's series 5, 1981

- [BYRN 2001]** C. Byrne, Z. Wang
Influence of thermal properties on friction performance of carbon composites
Carbon, 2001, 39, 12, 1789-1801
- [CHEN 1994]** J.D. Chen, C.P. Ju
Friction and wear of PAN/pitch, PAN/CVI and pitch/resin/CVI based carbon/carbon composites
Wear, 1994, 174, 129-135
- [CHEN 1995]** J.D. Chen, C.P. Ju
Effect of sliding speed on the tribological behavior of a PAN-pitch carbon-carbon composite
Materials Chemistry and Physics, 1995, 39, 174-179
- [CHEN 1996a]** J.D. Chen, J.H. Chern Lin, C.P. Ju
Effect of humidity on the tribological behavior of carbon-carbon composites
Wear, 1996, 193, 38-47
- [CHEN 1996b]** J.D. Chen, J.H. Chern Lin
Effect of load on tribological behavior of carbon-carbon composites
Journal of Materials Science, 1996, 31, 1221-1229
- [CSAK 2005]** O. Csakkel et al.
Influence of drying on the morphology of of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels
Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 124-133
- [DONN 1986]** J. B. Donnet, M. Brendle, T. L. Dhami and O. P. Bahl
Plasma treatment effect on the surface energy of carbon and carbon fibers
Carbon, 1986, 24, 6, 757-770
- [DU 2000]** Y. Du, J.C. Schuster
Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Titanium-Silicon-Carbon system
Journal of the American Ceramic Society 83, Vol. 1, pp 197 – 203, 2000
- [DUVI 1997]** E. Duvivier
Cinétique d'oxydation d'un composite carbone/carbone et influence sur le comportement mécanique
Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1997, n° 1692
- [EINS 1996]** E. O. Einset
Analysis of reactive melt infiltration: I. Derivation of the governing equations
General Electric Company, n°96CRD028, 1996
- [EUST 1999]** N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet
Wettability at high temperatures
Pergamon Materials Series, 1999
- [FAVR 1999]** A. Favre
Action du silicium liquide sur des matériaux carbonés
Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1999
- [FILL 1999]** A. Fillion
Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques
Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, 1999, n°2168
- [FOUQ 2003]** S. Fouquet
Comportement tribologique de matériaux composites à fibres de carbone et à matrice céramique dans le système Si-C
Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, 2003, n°2732
- [FRAG 2005]** N. Frage, N. Froumin, M. Aizenshtein, L. Kutsenko, D. Fuks, M.P. Dariel
Reactive wetting in titanium carbide/non-reactive metal systems
Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005, 9, 189-195
- [FRAN 2003]** M. François
Matériaux composites C/C pour le freinage aéronautique : éléments de compréhension des régimes de frottement et d'usure haut et bas
Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, 2003, n°2003-04

- [FROB 1987]** R. W. Froberg and T. E. Pratt, B.A. Grider, O.C. Miller
Brake System with Improved Brake Material
Brevet Parker Hannifin Corp, US Patent N° 4,815,572 , 1987
- [GEOR 1982]** J.M. Georges
Microscopic aspects of adhesion and lubrication
Tribology's series 5, 1982.
- [GEOR 2000]** J.M. Georges
Frottement, usure et lubrification
Paris, Eyrolles et CNRS Editions, 2000, 424 p.
- [GILM 1994]** R. Gilmore
La friction des composites carbone/carbone et le rôle de la chimie superficielle
Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace, 1994
- [GODE 1984]** M. Godet
The third body approach – A mechanical view of wear
Wear, 1984, 100, 437-452
- [GOUI 2004]** M. Gouider
Tribologie des composites Carbone/Carbone : Echelles et contributions relatives de la mécanique et de la physico-chimie
Thèse de doctorat INSA de Lyon, 2004, n°04-ISAL-00 90
- [GOZZ 1997]** D. Gozzi, G. Guzzardi, M. Montozzi, P.L. Cignini
Kinetics of high temperature oxidation of refractory carbides
Solid State Ionics, 1997, 101-103, 1243-1250
- [GOZZ 1999a]** D. Gozzi, M. Montozzi, P.L. Cignini
Apparent oxygen solubility in refractory carbides
Solid State Ionics, 1999, 123, 1-10
- [GOZZ 1999b]** D. Gozzi, M. Montozzi, P.L. Cignini
Oxidation kinetics of refractory carbides at low oxygen partial pressures
Solid State Ionics, 1999, 123, 11-18
- [HANZ 2003]** S. Hanzawa, N. Hashimoto
Novel composite material and production method for composite material
Brevet NGK Insulators, EP 1 346 969 A1, 2003
- [HORI 2004]** T. Horikawa et al.
Controllability of pores characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel
Carbon, 2004, 42, 1625-1633
- [HON 1979]** M.H. Hon, R.F. Davis
Self diffusion of C in polycrystalline β -SiC
Journal of Materials Science, 1979, 14, 2411-2421
- [HON 1980]** M.H. Hon, R.F. Davis
Self diffusion of Si in polycrystalline β -SiC
Journal of Materials Science, 1980, 15, 2073-2080
- [ICHA 2002]** J.C. Ichard
Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée
Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1, 2002
- [JOB 2005]** N. Job et al.
Carbon aerogels, cryogels and xerogels : influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials
Carbon, 2005, 43, 2481-2494
- [JU 2000]** C.P. Ju, J.H. Chern Lin, K.J. Lee, H.H. Kuo
Multi-braking tribological behaviour of PAN-pitch, PAN-CVI and pitch-resin CVI carbon/carbon composites
Materials Chemistry and Physics, 2000, 64, 197-214

- [KAPS 2001]** P. Kapsa, M. Cartier
Usure des contacts mécaniques : manifestations de l'usure
Technique de l'Ingénieur, 2001, BM 5067
- [KREN 1994]** W. Krenkel
CMC Materials for High Performance Brakes
ISTA Conference on Supercars, Aachen, 31 Oct.-4 Nov. 1994 (paper from the German Aerospace Research Establishment Institute of Structures and Design), Stuttgart
- [KREN 2000]** W. Krenkel, R. Kochendörfer
Method of manufacturing a friction element
Brevet DLR, US Patent N°6,086,814, 2000
- [KREN 2002]** W. Krenkel, B. Heidenreich, R. Renz
C/C-SiC composites for advanced friction systems
Advanced Engineering Materials, 2002, 4, 7, 427-436
- [LABR 1998]** S. Labruquère
Protection interne contre l'oxydation des composites carbone/carbone
Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, 1998
- [LACO 1991]** A. Lacombe
Friction System Using Refractory Composite Material
Brevet SEP, US patent N° 5,007,508, 1991
- [LANC 1975]** J.K. Lancaster
Transitions in the friction and wear of carbons and graphites sliding against themselves
ASLE Transactions, 1975, 18, 3, 187-201
- [LANC 1980]** J.K. Lancaster, J.R. Pritchard
On the dusting wear regime of graphite sliding against carbon
Journal of Applied Physics D, 1980, 13, 8, 1551-1564
- [LANC 1981]** J.K. Lancaster, J.R. Pritchard
Influence of environment and pressure on the transition to dusting wear of graphite
Journal of Applied Physics D, 1981, 14, 4, 747-762
- [LAU 2003]** S.K. Lau, S.J. Calandra, T.D. Nixon, E.R. Stover
Boron carbide based ceramic matrix composites
Brevet B. F. Goodrich Company, US Patent n°6,855,428, 2003
- [LEE 1996]** K.J. Lee, J.H. Chern Lin, C.P. Ju
Surface effect on braking behaviour of pitch-resin-CVI carbon-carbon composite
Wear, 1996, 199, 228-236
- [LEE 1997]** K.J. Lee, J.H. Chern Lin, C.P. Ju
Simulated-stop tribological behaviour of pitch-resin-CVI carbon-carbon composite
Materials Chemistry and Physics, 1997, 49, 3, 217-224
- [LEE 1999]** K.J. Lee, H.H. Kuo, J.H. Chern Lin, C.P. Ju
Effect of surface condition on tribological behaviour of PAN-CVI based carbon-carbon composite
Materials Chemistry and Physics, 1999, 57, 244-252
- [LI 1996]** J.G. Li, H. Hausner
Reactive wetting in the liquid silicon / solid carbon system
Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79, 873-880
- [LOCH 1998]** F. Lochet
Le rôle de la vitesse de glissement et de l'humidité dans le frottement basse énergie des composites carbone-carbone
Thèse de doctorat de l'Université de Haute-Alsace, 1998, n°98MULH0508
- [MURD 1991]** N. Murdie, C.P. Ju, J. Don, F.A. Fortunato
Microstructure of worn pitch/resin/CVI C-C composites
Carbon, 1991, 29, 335-342
- [NASL 1979]** R. Naslain
Introduction aux matériaux composites, Matrices métalliques et céramiques, 1979, 491 p.

- [OYAM 1996]** S.T. Oyama
The chemistry of transition metal carbides and nitrides
1996, 534 p.
- [OZCA 2005]** S. Ozcan, P. Filip
Microstructure and wear mechanisms in C/C composites
Wear, 2005, 259, 642-650
- [PIER 1993]** H. O. Pierson
Handbook of graphite, diamond and fullerenes
Noyes Publications, 1993, 399p.
- [PIER 1996]** H.O. Pierson
Handbook of refractory carbides and nitrides
1996, 338 p.
- [RAMA 1994]** G.A. Rama Rao, V. Venugopal
Kinetics and mechanism of the oxidation of ZrC
Journal of alloys and compounds, 1994, 206, 237-242
- [ROBI 2004]** C. Robin-Brosse
Note interne
- [SAVA 1948]** R.H. Savage
Graphite lubrication
Journal of Applied Physics, 1948,19, 1-10
- [SAVA 1956]** R.H. Savage, D.L. Shaefer
Vapor lubrication of graphite sliding contacts
Journal of Applied Physics, 1956,27, 136-138
- [SAVA 1993]** G. Savage
Carbon-carbon composites
Chapman & Hall, 1993, 389 p.
- [SARI 1969]** S. Sarian
Diffusion of titanium in TiC_x
Journal of Applied Physics, 40, 1969, 3515-3520
- [SEGH 2004]** S. Seghi, B. Fabio, J. Economy
Carbon/carbon-boron nitride composites with improved wear resistance compared to carbon/carbon
Carbon, 42, 2004, 3043-3048
- [SHAE 1995]** D.W. Shaefer et al.
Origin of porosity in resorcinol-formaldehyde aerogels
Journal of non-crystalline solids, 1995, 186, 159-167
- [SHIN 2005]** R. Shinavski, P. Filip
Carbon fiber-reinforced boron carbide friction materials
29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, Florida, 2005
- [SHIM 1990]** S. Shimada, T. Ishii
Oxidation kinetics of zirconium carbide at relatively low temperatures
Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73, 2804-2808
- [SHIM 1995]** S. Shimada, M. Nishisako, M. Inagaki, K. Yamamoto
Formation and microstructure of carbon-containing oxide scales by oxidation of single crystals of zirconium carbide
Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78, 41-48
- [SHIM 1996]** S. Shimada, M. Inagaki
Microstructural observation of the ZrC/ZrO₂ interface formed by oxidation of ZrC
Journal of Material Research, 1996, 11, 2594-2597
- [SHIM 1998]** S. Shimada, M. Yoshimatsu, M. Inagaki, S. Otani
Formation and characterization of carbon at the ZrC/ZrO₂ interface by oxidation of ZrC single crystals
Carbon, 1998, 36, 1125-1131

- [SHIM 2000]** S. Shimada, F. Yunazar
Oxidation of hafnium carbide and titanium carbide single crystals with the formation of carbon at high temperatures and low oxygen pressures
Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83, 721-728
- [SHIM 2001]** S. Shimada
Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon
Solid State Ionics, 2001, 141-142, 99-104
- [SHIM 2002]** S. Shimada
A thermoanalytical study on the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon
Solid State Ionics, 2002, 149, 319-326
- [SHIM 2004]** S. Shimada, K. Mochidsuki
The oxidation of TiC in dry oxygen, wet oxygen, and water vapor
Journal of Materials Science, 2004, 39, 581-586
- [STEM 2001]** P. Stempfle
Tribologie des matériaux carbonés – Etude des mécanismes contrôlant la formation et la stabilité du 3^{ème} corps en frottement sec
Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace, 2001
- [TAMO 1997]** H. Tamon et al.
Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde
Carbon, 1997, 35, 791-796
- [TATA 1989]** E. Tatarzycki, R. Webb
ASM Handbook : Friction, lubrication and wear technology, vol 18, Materials Park, 1989
- [VALL 2004]** J.M. Vallerot
Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique
Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I, 2004, n°2875
- [VANL 1989]** F.J.J. Van Loo et al
Diffusion of carbon in titanium carbide and zirconium carbide
Solid State Ionics, 1989, 32-33, 824-832
- [WEIM 1997]** A.W. Weimer
Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing
Chapman & Hall, 1997, 671 p.
- [WILL 2004]** B. Williams, R. Benander
Carbon-carbon reinforced melt infiltrated ceramic matrix composites
Brevet Ultramet, US Patent 2004/0207133, 2004
- [WU 1999]** P.Q. Wu, D. Drees, L. Stals, J.P. Celis
Comparison of wear and corrosion wear of TiN coatings under uni and bidirectional sliding
Surface and Coating Technology, 1999, 113, 251-258
- [YEN 1994]** B. K. Yen, T. Ishihara
The surface morphology and structure of carbon-carbon composites in high-energy sliding contact
Wear, 1994, 174, 111-117
- [YEN 1995]** B. K. Yen
Roles of oxygen in lubrication and wear of graphite in dusting and ambient conditions
Journal of materials Science Letters, 1995, 14, 1481-1483
- [YEN 1996a]** B. Yen, T. Ishihara
An investigation of friction and wear mechanisms of carbon-carbon composites in nitrogen and air at elevated temperatures
Carbon, 1996, 34, 489-498
- [YEN 1996b]** B.K. Yen, T. Ishihara
On temperature-dependent tribological regimes and oxidation of carbon-carbon composites up to 1800°C
Wear, 1996, 196, 254-262
- [YEN 1997]** B.K. Yen, T. Ishihara, I. Yamamoto
Influence of environment and temperature on dusting wear transitions of carbon-carbon composites
Journal of Material Science, 1997, 32, 681-686