

THESE

présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir
Le grade de Docteur

Ecole doctorale des sciences pour l'ingénieur de Lyon :
Mécanique, Energétique, Génie civil, Acoustique (MEGA)
Spécialité : Génie Mécanique

Par
Mohamed GOUIDER

Tribologie des composites Carbone/Carbone : Echelles et contributions relatives de la mécanique et de la physico-chimie

Soutenue le 6 décembre 2004 devant la Commission d'examen

Jury MM.

| | | | |
|---------------|------------|--|--------------|
| DELHAES P. | D.R CNRS | CRPP Bordeaux (UPR CNRS 8641) | Président |
| ELEOD A. | Professeur | Univ. Technique de Budapest (Hongrie) | Rapporteur |
| ZAIDI H. | Professeur | Université de Poitiers | Rapporteur |
| JACQUEMARD P. | Docteur | Messier-Bugatti div. Carbone Industrie | Examinatrice |
| TICHY J. | Professeur | Rensselaer Polytechnic Institute (NY, USA) | Examineur |
| BERTHIER Y. | D.R CNRS | LaMCoS - INSA Lyon (UMR 5514) | Directeur |
| ESTRADE H. | D.R CNRS | CRMD Orléans (UMR 6619) | Invitée |
| THEBAULT J. | Docteur | SNECMA Propulsion Solide | Invité |

| SIGLE | ECOLE DOCTORALE | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE |
|---------|---|---|
| | CHIMIE DE LYON | M. Denis SINOÛ Université Claude Bernard Lyon 1 Lab Synthèse Asymétrique UMR UCB/CNRS 5622 Bât 308 2 ^{ème} étage 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.44.81.83 sinou@univ-lyon1.fr |
| E2MC | ECONOMIE, ESPACE ET MODELISATION DES COMPORTEMENTS | M. Alain BONNAFOUS Université Lyon 2 14 avenue Berthelot MRASH Laboratoire d'Economie des Transports 69363 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Alain.Bonnafous@mrash.fr |
| E.E.A. | ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE | M. Daniel BARBIER INSA DE LYON Laboratoire Physique de la Matière Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.64.43 Daniel.Barbier@insa-lyon.fr |
| E2M2 | EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2 | M. Jean-Pierre FLANDROIS UMR 5558 Biométrie et Biologie Evolutive Equipe Dynamique des Populations Bactériennes Faculté de Médecine Lyon-Sud Laboratoire de Bactériologie BP 1269600 OULLINS Tél : 04.78.86.31.50 Jean-Pierre.Flandrois@biomserv.univ-lyon1.fr |
| EDIIS | INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE http://www.insa-lyon.fr/ediis | M. Lionel BRUNIE INSA DE LYON EDIIS Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.60.55 lbrunie@if.insa-lyon.fr |
| EDISS | INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ibcp.fr/ediss | M. Alain Jean COZZONE IBCP (UCBL1) 7 passage du Vercors 69367 LYON Cedex 07 Tél : 04.72.72.26.75 cozzone@ibcp.fr |
| | MATERIAUX DE LYON http://www.ec-lyon.fr/sites/edml | M. Jacques JOSEPH Ecole Centrale de Lyon Bât F7 Lab. Sciences et Techniques des Matériaux et des Surfaces 36 Avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.51 Jacques.Joseph@ec-lyon.fr |
| Math IF | MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE http://www.ens-lyon.fr/MathIS | M. Franck WAGNER Université Claude Bernard Lyon 1 Institut Girard Desargues UMR 5028 MATHEMATIQUES Bâtiment Doyen Jean Braconnier Bureau 101 Bis, 1 ^{er} étage 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.27.86 wagner@desargues.univ-lyon1.fr |
| MEGA | MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://www.lmfa.ec-lyon.fr/autres/MEGA/index.html | M. François SIDOROFF Ecole Centrale de Lyon Lab. Tribologie et Dynamique des Systèmes Bât G8 36 avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.14 Francois.Sidoroff@ec-lyon.fr |

Novembre 2003

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Directeur : **STORCK A.**

Professeurs :

| | |
|-----------------------------------|--|
| AMGHAR Y. | LIRIS |
| AUDISIO S. | PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE |
| BABOT D. | CONT. NON DESTR. PAR RAYONNEMENTS IONISANTS |
| BABOUX J.C. | GEMPPM*** |
| BALLAND B. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| BAPTISTE P. | PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS |
| BARBIER D. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| BASKURT A. | LIRIS |
| BASTIDE J.P. | LAEPSI**** |
| BAYADA G. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| BENADDA B. | LAEPSI**** |
| BETEMPS M. | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| BIENNIER F. | PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS |
| BLANCHARD J.M. | LAEPSI**** |
| BOISSE P. | LAMCOS |
| BOISSON C. | VIBRATIONS-ACOUSTIQUE |
| BOIVIN M. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES SOLIDES |
| BOTTA H. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Développement Urbain |
| BOTTA-ZIMMERMANN M. (Mme) | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Développement Urbain |
| BOULAYE G. (Prof. émérite) | INFORMATIQUE |
| BOYER J.C. | MECANIQUE DES SOLIDES |
| BRAU J. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Thermique du bâtiment |
| BREMOND G. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| BRISAUD M. | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| BRUNET M. | MECANIQUE DES SOLIDES |
| BRUNIE L. | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION |
| BUFFIERE J-Y. | GEMPPM*** |
| BUREAU J.C. | CEGELY* |
| CAMPAGNE J-P. | PRISMA |
| CAVILLE J.Y. | GEMPPM*** |
| CHAMPAGNE J-Y. | LMFA |
| CHANTE J.P. | CEGELY*- Composants de puissance et applications |
| CHOCAT B. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Hydrologie urbaine |
| COMBESCURE A. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| COURBON | GEMPPM |
| COUSIN M. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures |
| DAUMAS F. (Mme) | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et Thermique |
| DJERAN-MAIGRE I. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL |
| DOUTHEAU A. | CHIMIE ORGANIQUE |
| DUBUY-MASSARD N. | ESCHIL |
| DUFOUR R. | MECANIQUE DES STRUCTURES |
| DUPUY J.C. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| EMPTOZ H. | RECONNAISSANCE DE FORMES ET VISION |

| | |
|-----------------------------------|---|
| ESNOUF C. | GEMPPM*** |
| EYRAUD L. (Prof. émérite) | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| FANTOZZI G. | GEMPPM*** |
| FAVREL J. | PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS |
| FAYARD J.M. | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |
| FAYET M. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES SOLIDES |
| FAZEKAS A. | GEMPPM |
| FERRARIS-BESSO G. | MECANIQUE DES STRUCTURES |
| FLAMAND L. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| FLEURY E. | CITI |
| FLORY A. | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATIONS |
| FOUGERES R. | GEMPPM*** |
| FOUQUET F. | GEMPPM*** |
| FRECON L. (Prof. émérite) | REGROUPEMENT DES ENSEIGNANTS CHERCHEURS ISOLES |
| GERARD J.F. | INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES |
| GERMAIN P. | LAEPSI**** |
| GIMENEZ G. | CREATIS** |
| GOBIN P.F. (Prof. émérite) | GEMPPM*** |
| GONNARD P. | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| GONTRAND M. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| GOUTTE R. (Prof. émérite) | CREATIS** |
| GOUJON L. | GEMPPM*** |
| GOURDON R. | LAEPSI**** |
| GRANGE G. (Prof. émérite) | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| GUENIN G. | GEMPPM*** |
| GUICHARDANT M. | BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE |
| GUILLOT G. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| GUINET A. | PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS |
| | |
| GUYADER J.L. | VIBRATIONS-ACOUSTIQUE |
| GUYOMAR D. | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| HEIBIG A. | MATHEMATIQUE APPLIQUEES DE LYON |
| JACQUET-RICHARDET G. | MECANIQUE DES STRUCTURES |
| JAYET Y. | GEMPPM*** |
| JOLION J.M. | RECONNAISSANCE DE FORMES ET VISION |

Novembre 2003

| | |
|--|--|
| JULLIEN J.F. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures |
| JUTARD A. (Prof. émérite) | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| KASTNER R. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Géotechnique |
| KOULOUMDJIAN J. (Prof. émérite) | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION |
| LAGARDE M. | BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE |
| LALANNE M. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES STRUCTURES |
| LALLEMAND A. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et thermique |
| LALLEMAND M. (Mme) | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et thermique |
| LAREAL P. (Prof. émérite) | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Géotechnique |
| LAUGIER A. (Prof. émérite) | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| LAUGIER C. | BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE |

| | |
|--|--|
| LAURINI R. | INFORMATIQUE EN IMAGE ET SYSTEMES D'INFORMATION |
| LEJEUNE P. | UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE |
| LUBRECHT A. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| MASSARD N. | INTERACTION COLLABORATIVE TELEFORMATION TELEACTIVITE |
| MAZILLE H. (Prof. émérite) | PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE |
| MERLE P. | GEMPPM*** |
| MERLIN J. | GEMPPM*** |
| MIGNOTTE A. (Mle) | INGENIERIE, INFORMATIQUE INDUSTRIELLE |
| MILLET J.P. | PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE |
| MIRAMOND M. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Hydrologie urbaine |
| MOREL R. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES FLUIDES ET D'ACOUSTIQUES |
| MOSZKOWICZ P. | LAEPSI**** |
| NARDON P. (Prof. émérite) | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |
| NAVARRO Alain (Prof. émérite) | LAEPSI**** |
| NELIAS D. | LAMCOS |
| NIEL E. | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| NORMAND B. | GEMPPM |
| NORTIER P. | DREP |
| ODET C. | CREATIS** |
| OTTERBEIN M. (Prof. émérite) | LAEPSI**** |
| PARIZET E. | VIBRATIONS-ACOUSTIQUE |
| PASCAULT J.P. | INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES |
| PAVIC G. | VIBRATIONS-ACOUSTIQUE |
| PECORARO S. | GEMPPM |
| PELLETIER J.M. | GEMPPM*** |
| PERA J. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Matériaux |
| PERRIAT P. | GEMPPM*** |
| PERRIN J. | INTERACTION COLLABORATIVE TELEFORMATION TELEACTIVITE |
| PINARD P. (Prof. émérite) | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| PINON J.M. | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION |
| PONCET A. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| POUSIN J. | MODELISATION MATHEMATIQUE ET CALCUL SCIENTIFIQUE |
| PREVOT P. | INTERACTION COLLABORATIVE TELEFORMATION TELEACTIVITE |
| PROST R. | CREATIS** |
| RAYNAUD M. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Transferts Interfaces et Matériaux |
| REDARCE H. | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| RETIF J-M. | CEGELY* |
| REYNOUARD J.M. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures |
| RICHARD C. | LGEF |
| RIGAL J.F. | MECANIQUE DES SOLIDES |
| RIEUTORD E. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES FLUIDES |
| ROBERT-BAUDOUY J. (Mme) (Prof. émérite) | GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES |
| ROUBY D. | GEMPPM*** |
| ROUX J.J. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON – Thermique de l'Habitat |
| RUBEL P. | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION |
| SACADURA J.F. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Transferts Interfaces et Matériaux |
| SAUTEREAU H. | INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES |
| SCAVARDA S. (Prof. émérite) | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |

| | |
|--|---|
| SOUIFI A. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| SOUROUILLE J.L. | INGENIERIE INFORMATIQUE INDUSTRIELLE |
| THOMASSET D. | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| THUDEROZ C. | ESCHIL – Equipe Sciences Humaines de l’Insa de Lyon |
| UBEDA S. | CENTRE D’INNOV. EN TELECOM ET INTEGRATION DE SERVICES |
| VELEX P. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| VERMANDE P. (Prof émérite) | LAEPSI |
| VIGIER G. | GEMPPM*** |
| VINCENT A. | GEMPPM*** |
| VRAY D. | CREATIS** |
| VUILLERMOZ P.L. (Prof. émérite) | PHYSIQUE DE LA MATIERE |

Directeurs de recherche C.N.R.S. :

| | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| BERTHIER Y. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| CONDEMINÉ G. | UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE |
| COTTE-PATAT N. (Mme) | UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE |
| ESCUDE D. (Mme) | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON |
| FRANCIOSI P. | GEMPPM*** |
| MANDRAND M.A. (Mme) | UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE |
| POUSIN G. | BIOLOGIE ET PHARMACOLOGIE |
| ROCHE A. | INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES |
| SEGUELA A. | GEMPPM*** |
| VERGNE P. | LaMcos |

Directeurs de recherche I.N.R.A. :

| | |
|-------------------|--|
| FEBVAY G. | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |
| GRENIER S. | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |
| RAHBE Y. | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |

Directeurs de recherche I.N.S.E.R.M. :

| | |
|---------------------------|---------------------------|
| KOBAYASHI T. | PLM |
| PRIGENT A.F. (Mme) | BIOLOGIE ET PHARMACOLOGIE |
| MAGNIN I. (Mme) | CREATIS** |

* **CEGELY** CENTRE DE GENIE ELECTRIQUE DE LYON

** **CREATIS** CENTRE DE RECHERCHE ET D’APPLICATIONS EN TRAITEMENT DE L’IMAGE ET DU SIGNAL

*****GEMPPM** GROUPE D’ETUDE METALLURGIE PHYSIQUE ET PHYSIQUE DES MATERIAUX

******LAEPSI** LABORATOIRE D’ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DES PROCEDES ET SYSTEMES INDUSTRIELS

*A ma Femme, à mon Fils,
A mes Parents, à mes Frères,
A mes Amis ...*

*« Tout ce qui est nouveau n'est pas tout à fait vrai,
tout ce qui est vrai n'est pas tout à fait nouveau »*

EYRING

Remerciements

L'étude présentée dans ce mémoire a été réalisée au Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Solides (La.M.Co.S) de l'INSA de Lyon et au Centre de Recherche sur la Matière Divisée à Orléans (C.R.M.D) en collaboration avec Messier-Bugatti division Carbone Industrie, dans le cadre du CPR CNRS-SNECMA « friction des composites C/C ».

Je remercie les professeurs Louis FLAMAND et Alain COMBESCURÉ directeurs successifs du La.M.Co.S (Ex- LMC) pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier vivement Yves BERTHIER et Henriette ESTRADE pour avoir dirigé ce travail, pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir soutenu tout au long de ce travail. Je remercie également Bernard ROUSSEAU et Sylvie BONNAMY du C.R.M.D ainsi que Pascale JACQUEMARD de Messier-Bugatti pour leurs contributions constructives à l'avancement de ce travail.

Je suis profondément reconnaissant à Messieurs Hamid ZAIDI et Andras ELEOD d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Messieurs Pierre DELHAES, John TICHY, et Jacques THEBAULT pour s'être intéressés à ce travail et pour leur participation à ce jury.

Une petite partie du travail présentée dans ce mémoire a été réalisée par Jean-Christophe COSSON durant son stage DUT, je le remercie pour tout le sérieux qu'il a manifesté pour sa réalisation.

Je voudrais remercier tous les membres du LaMCoS et plus particulièrement Nicolas DEVEAUX, Thierry DUPASQUIER et Claude GODEAU pour leurs aides à la réalisation des essais expérimentaux, ainsi que mes co-bureau successifs Jérôme ROCCHI et Hachem HAJMOURAD pour leur bonne humeur et leurs encouragements.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier et d'exprimer ma gratitude à toute ma famille : mes parents et mes frères et surtout à ma femme Nesrine ainsi qu'à tous mes amis notamment Adel, Sondess, Lassad, Carmen, Ali et Nadia pour leurs soutiens moral et leurs encouragements.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION | 1 |
| 1. Thème de recherche | 1 |
| 2. Contexte scientifique | 2 |
| 3. Présentation du mémoire | 3 |
| | |
| CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 5 |
| | |
| 1. Introduction | 7 |
| 2. Propriétés des composites C/C | 7 |
| 2.1. Les composites C/C et le freinage aéronautique | 7 |
| 2.2. Propriétés des matériaux carbonés | 8 |
| 2.2.1. Structures des matériaux graphitiques | 8 |
| 2.3. Les composites Carbone/Carbone | 15 |
| 2.3.1. Les fibres de carbonées | 16 |
| 2.3.2. La matrice carbonée | 18 |
| 2.3.3. Mise en œuvre des composites C/C | 19 |
| 2.3.4. Propriétés des composites C/C | 20 |
| 2.4. Conclusion | 23 |
| 3. Eléments de tribologie | 24 |
| 3.1. Introduction | 24 |
| 3.2. Théorie du troisième corps | 24 |
| 3.2.1. Le triplet tribologique | 25 |
| 3.2.2. L'accommodation de vitesse | 26 |
| 3.2.3. Le circuit tribologique | 27 |
| 3.3. Dégradation des matériaux | 28 |
| 3.4. Conclusion | 31 |
| 4. Friction des composites C/C | 31 |
| 4.1. Cas des matériaux graphitiques | 32 |
| 4.1.1. Comportement tribologique de base | 32 |

| | | |
|---|---|-----------|
| 4.1.2. | Instabilités du frottement | 34 |
| 4.1.3. | Influence du troisième corps | 37 |
| 4.1.4. | Conclusion | 38 |
| 4.2. | Cas des composites C/C | 39 |
| 4.2.1. | Introduction | 39 |
| 4.2.2. | Influence de l'environnement et de la température | 39 |
| 4.2.3. | Rôle de l'oxydation | 42 |
| 4.2.4. | Influence de la pression et de la vitesse | 45 |
| 4.2.5. | Formation du troisième corps | 48 |
| 4.2.6. | Comportements en simulations de freinage | 48 |
| 4.2.7. | Influence des propriétés des matériaux | 54 |
| 4.3. | Conclusion | 56 |
| 5. | Conclusion générale | 57 |
| 6. | Contexte scientifique | 58 |
| 7. | Objectifs de la thèse | 60 |
| CHAPITRE II DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE | | 63 |
| 1. | Introduction | 65 |
| 2. | Matériaux étudiés | 65 |
| 3. | Dispositif expérimental | 66 |
| 3.1. | Tribomètre « Lorient » | 67 |
| 3.1.1. | Présentation des éprouvettes | 68 |
| 3.1.2. | Mesures tribométriques | 69 |
| 3.1.3. | Environnement du contact | 71 |
| 3.1.4. | Visualisation de la piste du frottement | 72 |
| 3.1.5. | Acquisition | 73 |
| 3.1.6. | Conclusion | 73 |
| 3.2. | Spectromètre de masse | 73 |
| 3.2.1. | Equipements | 74 |
| 3.2.2. | Mesures | 74 |
| 3.2.3. | Paramétrage et calibration | 77 |
| 3.2.4. | Etalonnage | 78 |
| 3.2.5. | Domaine de linéarité | 79 |
| 3.2.6. | Limites et inconvénients | 80 |
| 3.2.7. | Conclusion | 81 |

| | | |
|--|--|------------|
| 4. | Mise en œuvre des essais | 82 |
| 4.1. | Couplage entre tribomètre et spectromètre de masse | 82 |
| 4.2. | Evolution du dispositif | 82 |
| 4.2.1. | Interventions sur le spectromètre de masse | 83 |
| 4.2.2. | Autres évolutions | 83 |
| 4.2.3. | Conclusion | 85 |
| 4.3. | Problématique du rodage | 85 |
| 4.4. | Protocole d'essais | 87 |
| 4.5. | Exploitation des données | 90 |
| 4.6. | Conclusion | 92 |
| 5. | Techniques de caractérisations | 93 |
| 5.1. | Introduction | 93 |
| 5.2. | La microscopie optique | 94 |
| 5.2.1. | Introduction | 94 |
| 5.2.2. | Application à l'observation des composites C/C | 94 |
| 5.2.3. | Conclusion | 96 |
| 5.3. | Microscopie Electronique à Balayage | 97 |
| 5.4. | Microscopie à Force Atomique (AFM) | 100 |
| 5.5. | Conclusion | 102 |
| 6. | Conclusion générale | 102 |
| CHAPITRE III ETUDE DE LA TRANSITION DE FROTTEMENT | | 105 |
| 1. | Introduction | 107 |
| 2. | Essais avec transition de frottement | 107 |
| 2.1. | Matériau G : reproductibilité et stabilité | 107 |
| 2.1.1. | Phase 1 : frottement bas dès la mise en rotation | 108 |
| 2.1.2. | Phase 2 : baisse suite au déclenchement du chauffage | 109 |
| 2.1.3. | Phase 3 : déclenchement de la transition brutale | 109 |
| 2.1.4. | Phase 4 : régime permanent | 110 |
| 2.1.5. | Conclusion | 110 |
| 2.2. | Matériau NG : comportement versatile | 111 |
| 2.2.1. | Famille I : comportement « classique » | 112 |
| 2.2.2. | Famille II : arrêt du dusting | 113 |
| 2.2.3. | Famille III : deuxième transition | 115 |
| 2.2.4. | Conclusion | 116 |
| 2.3. | Synthèse | 117 |

| | | |
|--|---|----------------|
| 3. | Visualisation de la transition de frottement | 118 |
| 3.1. | Introduction | 118 |
| 3.2. | Aspect des surfaces frottées | 118 |
| 3.3. | Evolution de la piste pendant la transition | 119 |
| 3.4. | Conclusion | 121 |
| 4. | Expertises tribologiques des surfaces usées | 121 |
| 4.1. | Aspects macroscopiques | 121 |
| 4.2. | Aspects microscopiques | 123 |
| 4.2.1. | Cas d'un régime permanent de frottement haut | 124 |
| 4.2.2. | Cas de la famille II de frottement | 129 |
| 4.2.3. | Conclusion | 131 |
| 4.3. | Aspects nanométriques | 132 |
| 4.4. | Différences de dégradations entre fibre et matrice | 137 |
| 4.5. | Conclusion | 139 |
| 5. | Essais interrompus | 140 |
| 5.1. | Introduction | 140 |
| 5.2. | Milieu de la transition | 140 |
| 5.3. | Résultats des essais interrompus | 144 |
| 5.3.1. | Introduction | 144 |
| 5.3.2. | Protocole opératoire | 144 |
| 5.3.3. | Résultats | 147 |
| 5.4. | Conclusion | 150 |
| 6. | Conclusion générale | 151 |
| CHAPITRE IV RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES | | 153 |
| 1. | Introduction | 155 |
| 2. | Réponse des 1^{ers} corps au chauffage en statique | 155 |
| 3. | Changement du protocole opératoire | 157 |
| 3.1. | Essais sans chauffage additionnel | 157 |
| 3.1.1. | Comportements des deux matériaux | 157 |
| 3.1.2. | Expertise des surfaces frottées | 158 |
| 3.1.3. | Conclusion | 160 |
| 3.2. | Frottement à chaud | 160 |
| 3.3. | Essais à palier de température de longue durée | 162 |
| 3.4. | Conclusion | 164 |

| | | |
|---------------------------------------|--|------------|
| 4. | Influence de l'état initial des surfaces frottantes | 164 |
| 5. | Influence de la température | 168 |
| 5.1. | Influence sur la vitesse d'usure | 168 |
| 5.2. | Influence sur la composition gazeuse dans le contact | 172 |
| 5.3. | Conclusion | 174 |
| 6. | Essais sous atmosphère neutre | 174 |
| 7. | Fiabilité de l'analyse de gaz dans le contact | 176 |
| 8. | Conclusion | 180 |
| CHAPITRE V DISCUSSION GÉNÉRALE | | 183 |
| 1. | Introduction | 185 |
| 2. | Régimes de comportement tribologique | 185 |
| 3. | Interprétation des fluctuations du frottement | 186 |
| 4. | Evolution de la composition gazeuse | 187 |
| 4.1. | Cas de l'usure faible | 188 |
| 4.2. | Cas de l'usure élevée | 188 |
| 4.3. | Interprétation de l'évolution de la composition gazeuse | 189 |
| 5. | Action de la chimie superficielle | 190 |
| 5.1. | Cas du régime d'usure faible | 191 |
| 5.2. | Cas du régime d'usure élevée | 192 |
| 6. | Influence de la température | 193 |
| 7. | Déclencheur de la transition | 194 |
| 8. | Mécanismes de détachement de particules | 197 |
| 8.1. | Cas des fibres | 197 |
| 8.1.1. | Cas des fibres parallèles à la surface frottante | 197 |
| 8.1.2. | Cas des fibres perpendiculaires à la surface frottante | 199 |
| 8.1.3. | Cas des fibres inclinées | 200 |
| 8.1.4. | Conclusion | 201 |
| 8.2. | Cas de la matrice | 201 |
| 8.3. | Conséquences sur « l'usure d'ensemble » du matériau | 203 |
| 9. | Le troisième corps | 204 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 9.1. | Cas du régime d'usure faible | 205 |
| 9.2. | Cas du régime d'usure élevée | 205 |
| 9.3. | Evolution des débits de 3 ^{ème} corps | 207 |
| 9.4. | Conclusion | 209 |
| 10. | Scénario du fonctionnement du contact | 210 |
| 10.1. | Introduction | 210 |
| 10.2. | Rappels | 210 |
| 10.3. | Fonctionnement du contact | 212 |
| 10.3.1. | Régime d'usure faible avant la transition | 212 |
| 10.3.2. | Transition et régime permanent | 213 |
| 10.4. | Essais de validation du scénario proposé | 215 |
| 10.4.1. | Réduction de la densité de la « peau » des pions | 215 |
| 10.4.2. | Fragilisation mécanique de la surface du disque | 218 |
| 10.5. | Conclusion | 220 |
| 11. | Influence de la nature du matériau | 221 |
| 11.1. | Aspects communs aux deux matériaux | 222 |
| 11.2. | Aspects différenciant les deux matériaux | 223 |
| 11.2.1. | Aspects mécaniques | 223 |
| 11.2.2. | Aspects thermiques | 223 |
| 11.3. | Conclusion | 224 |
| 12. | Représentation synthétique du scénario | 224 |
| | CONCLUSION GÉNÉRALE | 227 |
| 1. | Contexte de l'étude | 227 |
| 2. | Objectifs et démarche expérimentale | 227 |
| 3. | Résultats des essais de frottement | 228 |
| 3.1. | Conditions d'essais | 228 |
| 3.2. | Familles de comportement tribologique | 229 |
| 3.2.1. | Résultats tribométriques | 229 |
| 3.2.2. | Résultats spectrométriques | 229 |
| 3.3. | Résultats complémentaires | 230 |
| 4. | Interprétations des résultats | 231 |
| 4.1. | Régimes de comportement tribologique | 231 |
| 4.2. | Fluctuations de frottement | 231 |
| 4.3. | Echanges gazeux | 232 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.4. | Aspects lié à la température | 232 |
| 5. | Mécanismes de détachement de particules | 233 |
| 5.1. | Aspects généraux | 233 |
| 5.2. | Détachement de particules | 233 |
| 5.3. | Accommodation des vitesses et circuit tribologique | 234 |
| 6. | Scénario de fonctionnement du contact | 235 |
| 7. | Influence de la nature du matériau | 237 |
| 8. | Apports du travail de la thèse | 238 |
| 9. | Perspectives | 239 |
| | RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 241 |
| | ANNEXE A PRINCIPE DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE | 247 |
| 1. | Introduction | 247 |
| 2. | La source d'ions | 248 |
| 3. | L'analyseur ou filtre de masse | 249 |
| 4. | Le détecteur | 250 |
| 5. | Exploitation d'un spectre de masse | 250 |
| | ANNEXE B ANALYSE D'IMAGES | 253 |
| 1. | Dispositif utilisé | 253 |
| 2. | Protocole d'acquisition d'image | 254 |
| 3. | Protocole de traitement d'images | 254 |
| 4. | Le seuillage | 255 |
| 5. | L'échantillonnage des images | 256 |

Introduction

1. Thème de recherche

Les matériaux composites Carbone/Carbone (C/C) ont été développés essentiellement pour des applications de très hautes températures (jusqu'à 4000°C) telles que : les tuyères des moteurs de fusées, protection des corps de rentrée dans l'atmosphère,... Depuis la fin des années 1960, grâce à leurs excellentes propriétés thermo-mécaniques (capacité thermique 2,5 fois supérieure que celle de l'acier, bonne résistance mécanique jusqu'à 2000°C...) et leur faible densité (environ le 1/3 de celle de l'acier), les composites C/C ont été utilisés pour des applications de freinage très haute performance spécialement en aéronautique. *Concorde* était le premier avion civil à être équipé de freins en C/C avant que leur utilisation se généralise pour la majorité des gros porteurs en remplacement notamment des disques en acier. L'utilisations des freins en composites C/C s'est, ensuite, généralisée à d'autres types de freinage tels que les voitures de compétitions (F1), les chars, les freins d'hélices, ...

Le rôle d'un frein à friction consiste à transformer l'énergie cinétique en chaleur puis à la dissiper, c'est pourquoi en aéronautique l'ensemble des disques d'un frein est couramment appelé « puits de chaleur ». A titre indicatif, pour un avion d'une masse de 400 tonnes environ, l'énergie cinétique à absorber dans les conditions d'un freinage de service, rapportée à chaque puits de chaleur, est de l'ordre de 125 MJ [GUIC 96]. Par ailleurs, les freins doivent subir une large gamme de sollicitations thermo-mécaniques imposées par différents types de freinages de durée et de niveau d'énergie différents (les valeurs sont relatives à un Airbus A300-600) :

- *Freinages de taxiage* : ils correspondent aux coups de frein donnés à basse vitesse (quelques mètres par seconde), lorsque l'avion circule entre l'aérogare et la piste (taxiage à froid) ou l'inverse après l'atterrissage (taxiage à chaud). Dans les deux cas, leur nombre varie de 5 à 20, à une énergie de l'ordre de 1 MJ, et à une décélération de 1 à 2 m/s² [GUIC 96]. C'est pendant l'opération de taxiage à froid que le taux d'usure est le plus élevé [FRAN 03],
- *Freinage d'atterrissage de service* : il correspond au ralentissement de l'avion après un atterrissage courant, généralement assisté par l'inversion de poussée. Dans ce cas, l'énergie est de l'ordre de 14 MJ, la vitesse initiale est de 15 m/s au minimum et le coefficient de frottement est d'environ 0,3 à 0,4 [AWAS 88]. La température des disques peut atteindre 500°C [GUIC 96],

- *Freinage d'urgence ou RTO (Refused Take Off)* : il correspond au cas du décollage interrompu de l'avion. Ce dernier est alors à charge maximale (réservoir plein de Kérosène). La décélération normalisée est de l'ordre de $2,1 \text{ m/s}^2$ mais les avionneurs exigent plus. L'énergie dissipée est de l'ordre de 81 MJ pour une vitesse initiale de l'ordre de 92 m/s [GUIC 96]. La température de surface des disques peut atteindre localement 3000°C , la température de volume 1500°C et le coefficient de frottement reste faible entre 0,1 et 0,2 [AWAS 88].

Pour chaque types de freinage, c'est d'abord, la stabilité du frottement qui est recherchée pour des raisons de confort et de sécurité puis une usure modérée voire limitée pour des raisons économiques. Les composites C/C s'avèrent très performants dans le cas des freinages à haute énergie. En revanche, à basse énergie leur comportement tribologique est souvent instable, imprévisible et caractérisé par une usure élevée. Une meilleure compréhension de ce comportement, sans doute lié aux interactions des matériaux avec l'environnement, conduirait à un meilleur emploi de ce type de freins.

2. Contexte scientifique

C'est donc dans un souci d'amélioration des performances de leurs disques de freins en composites C/C, qu'à la fin de l'année 1998 *MESSIER-BUGATTI* filiale de la *SNECMA* ait lancé, pour une durée de quatre années, en partenariat avec le *CNRS* un Contrat Programme de Recherche (CPR), intitulé «CPR friction des composites C/C». Son objectif est la compréhension des phénomènes physiques gouvernant le frottement et l'usure de ces matériaux. Plusieurs laboratoires ont alors mené des études multi-échelles (de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique) et couvrant plusieurs domaines scientifiques (thermodynamique, énergétique, tribologie, mécanique de l'endommagement, physico-chimie...). Le travail présenté dans ce mémoire s'insère dans le cadre de ce CPR. Il est le fruit de la collaboration entre le Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Solides de l'INSA de Lyon (Ex. LMC) et le Centre de Recherche sur la Matière Divisée d'Orléans. C'est donc l'association de compétences en tribologie et en mécanique des contacts à des compétences en physico-chimie et en caractérisations des matériaux divisés notamment carbonés.

Ce travail a commencé par le Post-doc de Catherine Monéger (Mars – Octobre 2000). Son objectif initial était de découpler l'influence des paramètres mécaniques et physico-chimiques sur le comportement tribologique des composites C/C. Pour cela, un spectromètre de masse a été associé à un tribomètre Pion/Disque afin d'analyser, in-situ, l'évolution de la composition gazeuse dans le contact pendant le frottement. L'essentiel du travail de Catherine Monéger a consisté à réaliser des essais exploratoires dont les résultats ont mis en évidence des corrélations entre les mesures tribométriques et les mesures spectrométriques. La validation de la faisabilité de cette démarche expérimentale inédite

pour l'étude du comportement tribologique des composites C/C a ainsi justifié le déclenchement de ma thèse.

3. Présentation du mémoire

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Nous présenterons, d'abord, dans le premier chapitre une étude bibliographique permettant de bien connaître les différentes propriétés des composites C/C (mécaniques, thermiques et physico-chimiques) avec en particulier la présentation des travaux concernant leur comportement tribologique. A la fin de ce chapitre nous définirons plus précisément les objectifs de cette étude.

Le Chapitre II sera consacré à la présentation de la démarche expérimentale choisie, il contiendra en particulier une présentation du dispositif expérimental, du déroulement des essais réalisés et des techniques de caractérisation utilisées pour les expertises tribologiques.

Les Chapitres III et IV présenteront les principaux résultats obtenus. En particulier, ils comprendront les mesures effectuées lors des différentes séries d'essais ainsi que les images issues des expertises tribologiques.

Enfin, le Chapitre V comprendra les interprétations de l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion, à la suite desquels sera proposé un scénario de fonctionnement général du contact avec des essais spécifiques pour sa validation.

Chapitre I

Etude bibliographique

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1. | Introduction | 7 |
| 2. | Propriétés des composites C/C | 7 |
| 2.1. | Les composites C/C et le freinage aéronautique | 7 |
| 2.2. | Propriétés des matériaux carbonés | 8 |
| 2.3. | Les composites Carbone/Carbone | 15 |
| 2.4. | Conclusion | 23 |
| 3. | Eléments de tribologie | 24 |
| 3.1. | Introduction | 24 |
| 3.2. | Théorie du troisième corps | 24 |
| 3.3. | Dégradation des matériaux | 28 |
| 3.4. | Conclusion | 31 |
| 4. | Friction des composites C/C | 31 |
| 4.1. | Cas des matériaux graphitiques | 32 |
| 4.2. | Cas des composites C/C | 39 |
| 4.3. | Conclusion | 56 |
| 5. | Conclusion générale | 57 |
| 6. | Contexte scientifique | 58 |
| 7. | Objectifs de la thèse | 60 |

1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à présenter les travaux de la littérature en relation avec le sujet de cette étude. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur la connaissance des matériaux composites C/C (propriétés thermiques, mécaniques, physico-chimiques...) et les facteurs influençant la variation de ces propriétés (mise en œuvre, température, oxydation...). Ceci est très important dans la mesure où le sujet est pluridisciplinaire et une bonne connaissance du matériau est nécessaire. Dans un deuxième temps, nous nous pencherons particulièrement sur la tribologie de composites C/C. Ces travaux nous serviront de point de départ pour diriger cette étude et qui permettront de s'orienter dans une démarche adéquate permettant d'avancer dans la compréhension du comportement tribologiques des composites C/C en général, et les variétés, à étudier, de ces matériaux en particulier.

2. Propriétés des composites C/C

2.1. Les composites C/C et le freinage aéronautique

Le matériau de freinage idéal pour l'aéronautique serait à la fois léger et capable de supporter des freinages intenses tout en ayant un coefficient de frottement stable pour des raisons de confort et de sécurité, et une usure faible pour des raisons économiques. Il doit avoir une bonne tenue mécanique même à très hautes températures, une capacité et une conductivité thermiques élevées afin d'absorber et d'évacuer la chaleur dissipée par le frottement lors du freinage. La Figure 1 montre la capacité de différents matériaux à absorber l'énergie du freinage en fonction de leurs températures. Le béryllium présente de bonnes caractéristiques pour le freinage, mais ce matériau n'est pas utilisé car en plus d'être cher sa poussière est toxique. Par rapport aux disques de frein en acier, ceux en composites C/C représentent une bonne alternative et même un gain de performances considérables.

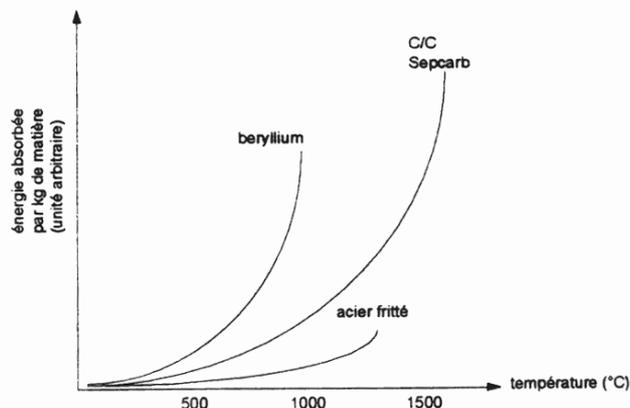


Figure 1. Performances de différents matériaux en freinage [CULL 94]

En effet, l'utilisation des composites C/C dans les puits de chaleur a contribué à réduire considérablement la masse des systèmes de freins d'environ 50 %, tout en augmentant leur durée de vie. Par exemple pour un *Airbus A300* le gain de poids est de l'ordre de 500 kg et le nombre de freinages passe à 1500 au lieu de 1000 pour les freins en acier. De plus, les freins en composites C/C présentent une meilleure sécurité surtout dans le cas des atterrissages de détresse (RTO) en comparaison avec les freins en acier qui sont utilisés à leurs limites de résistance thermique. Ainsi, les matériaux composites C/C constituent une bonne réponse adéquate aux freinages hautes performances. Cependant, ils ne sont pas des matériaux parfaits et présentent quelques points faibles, notamment une sensibilité au processus de gazéification en milieu oxydant à haute température (à partir de 400°C) [LAHA 90] [JONE 86].

2.2. Propriétés des matériaux carbonés

2.2.1. Structures des matériaux graphitiques

Le carbone possède différentes formes dont les plus connues sont le diamant et le graphite. Les variétés qui interviennent dans la structure des composites C/C appartiennent aux familles des carbones *graphitiques* constitués, essentiellement, par une association d'empilements de couches parallèles d'atomes de carbone formant chacune un réseau hexagonal bidimensionnel, ces couches sont appelés *plans de base* ou *plans graphitiques*, leurs bords sont appelés *surfaces prismatiques*. Le graphite hexagonal constitue l'état parfait de cette organisation avec un empilement bi périodique (ABAB...) et parallèle des plans graphitiques (cf. Figure 2). La distance entre deux atomes de carbone d'un même plan est de 0,142 nm alors qu'entre les plans elle s'élève à 0,3354 nm. Dans ce système, chaque atome de carbone possède trois valences saturées (électrons σ hybridés sp^2) dans le plan de la couche à laquelle il appartient et une valence libre. L'ensemble des valences libres des atomes de chaque couche forme un nuage électronique délocalisé (électrons π).

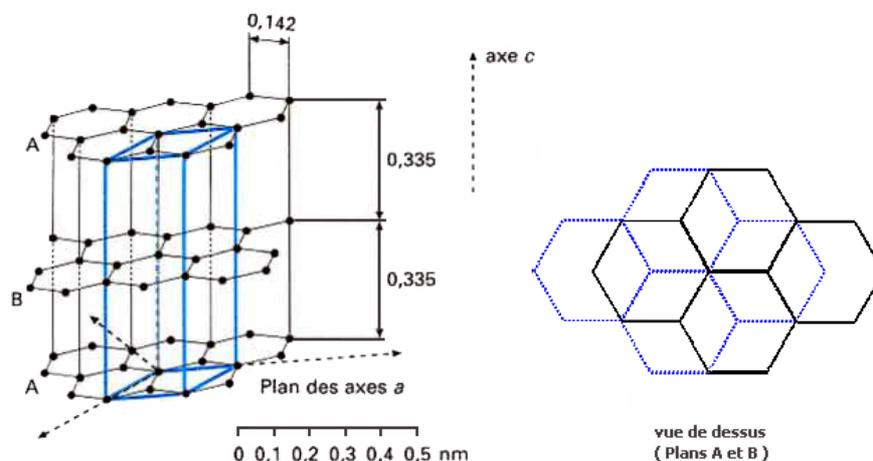


Figure 2. Structure du graphite hexagonal [COUL 94]

Ainsi, les liaisons entre les atomes de carbones d'une même couche sont des liaisons covalentes fortes tandis que les liaisons entre plans successifs sont faibles, de type Van Der Waals. Dans la plupart des cas réels, la structure d'un matériau carboné est constituée d'une multitude de cristallites de tailles finies formées par des paquets de plans graphitiques, généralement turbostratiques, avec des défauts d'empilements, des lacunes et des dislocations reliés entre eux par des carbones non sp^2 (cf. Figure 3).

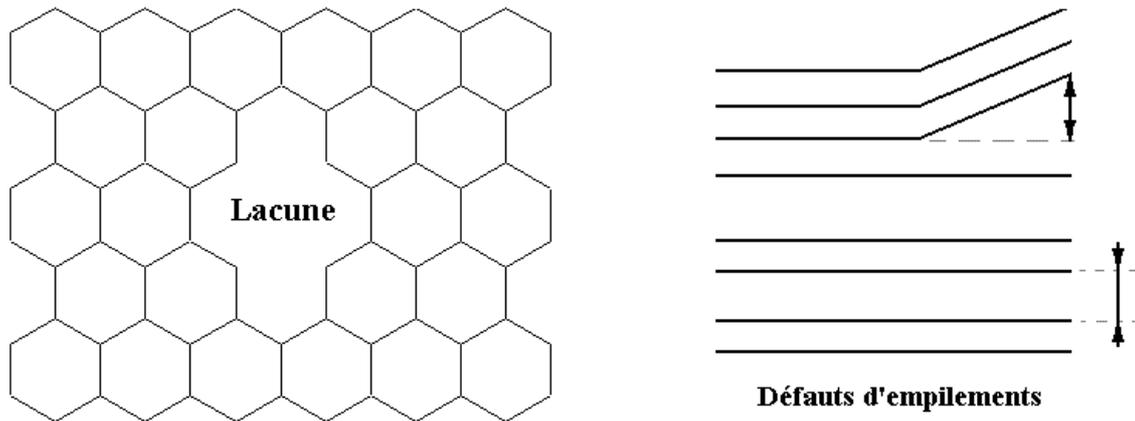


Figure 3. Exemples de défauts dans la structure d'un matériau graphitique [BERN 97]

Dans un matériau carboné graphitisable les cristallites ont la même orientation et pourront donc croître facilement avec une organisation tridimensionnelle la plus proche possible de celle du graphite. La distance interplan, souvent supérieure à la valeur théorique et la taille des cristallites (diamètre moyen L_a et hauteur moyenne L_c) permettent de connaître le degré de graphitisation du matériau considéré (cf. Figure 4).

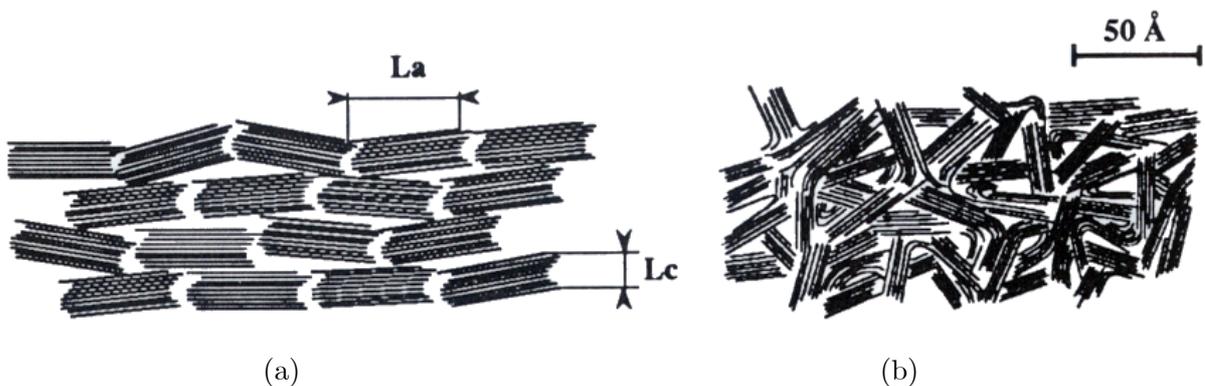


Figure 4. Représentation schématique de la structure d'un matériau carboné : (a) graphitisable et (b) non graphitisable [BERN 97]

Les structures des différents carbones graphitisables sont plus ou moins organisées et l'obtention d'un état proche du graphite nécessite des traitements thermiques à haute température ($> 2200^\circ\text{C}$). La Figure 5 illustre l'évolution structurale d'un carbone amorphe vers un état très proche du graphite en fonction de la température du traitement thermique.

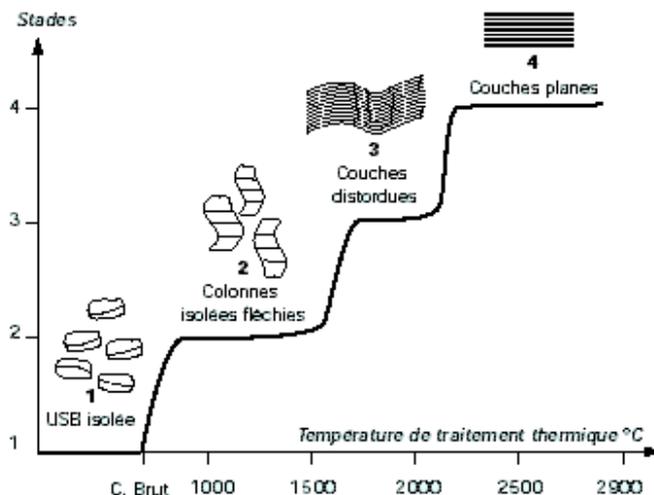


Figure 5. Evolution de la graphitisation d'un carbone brut en fonction du traitement thermique [COUL 94]

Deux étapes intermédiaires sont à noter, la formation d'*Unités Structurales de Base* (USB) communes à tous les carbones, elles constituent des petits empilements de structure aromatique d'épaisseur limitée à 10 \AA (3 plans). La seconde, est la formation de paquets *turbostratiques* qui correspondent à l'empilement de plans graphitiques désorientés par des rotations aléatoires selon leur axe ternaire, c'est le stade précédant le passage à la structure du graphite.

2.2.1.1. Propriétés des matériaux carbonés

La légèreté (masse volumique ρ_v inférieure ou égale à $2,26 \text{ g/cm}^3$) et l'excellent caractère réfractaire (température de sublimation à la pression atmosphérique d'environ 3600°C et température de fusion à 100 bars de 3900°C) sont parmi les propriétés les plus importantes des matériaux carbonés. La plupart de ces propriétés évoluent significativement avec la température du traitement thermique et pour un matériau carboné donné elles évoluent aussi avec la température de mesure. Ainsi, plus le degré de graphitisation d'un matériau carboné est élevé, plus ses caractéristiques se rapprochent de celles du graphite.

La structure cristalline du graphite lui confère des propriétés remarquables mais marquées par une grande anisotropie entre la direction longitudinale des plans de base et la direction transversale. Ceci est dû, évidemment, aux natures des liaisons intra et inter plans.

2.2.1.2. Propriétés thermiques du graphite

Le graphite a une exceptionnelle stabilité thermique en atmosphère non oxydante. Sa dilatation thermique est très faible, notamment, selon la direction des plans de base (son coefficient de dilatation thermique est négatif jusqu'à 400°C , au-delà $\alpha_{//} \approx 1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\perp} \approx 28,3. 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Sa conductivité thermique est exceptionnellement élevée selon les

plans de base (à température ambiante elle est comparable à celle du diamant, $\lambda_{//} \approx 20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ soit cinq fois environ celle du cuivre) alors que suivant l'axe transversal le graphite est un bon isolant thermique ($\lambda_{//}/\lambda_{\perp} \approx 340$ à température ambiante). Enfin, le graphite possède une bonne capacité thermique dont la variation en fonction de la température est illustrée à la Figure 6 [BERN 97] et [HAND 03].

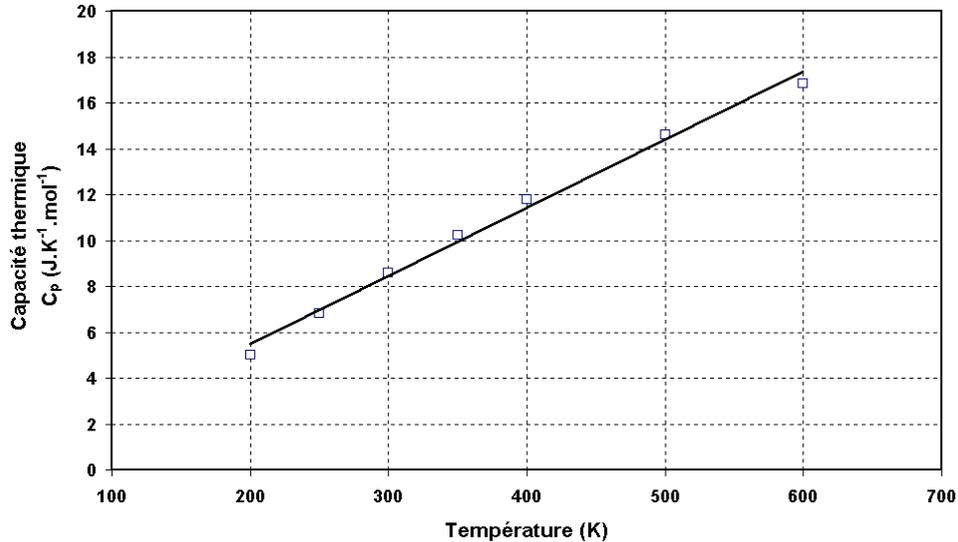


Figure 6. Evolution de la capacité thermique du graphite entre 200 et 600 K [HAND 03]

2.2.1.3. Propriétés mécaniques du graphite

Les propriétés en traction du graphite sont excellentes selon la direction des plans de base ($E_{//} = 1060 \text{ GPa}$). A titre de comparaison, le module d'un cristal cubique comme le fer est cinq fois plus faible. Par contre, le module selon le plan transversal possède une valeur très faible ($E_{\perp} = 4,5 \text{ GPa}$) ce qui laisse prévoir une grande aptitude au clivage et une faible résistance au cisaillement parallèlement aux plans de base [BERN 97].

2.2.1.4. Propriétés chimiques du graphite

A température ambiante le graphite est chimiquement stable, mais à haute température il est sensible aux processus de gazéification en s'oxydant par l'oxygène, l'eau ou le gaz carbonique (CO_2). Les mécanismes et réactions d'oxydation seront plus détaillés dans le paragraphe suivant. Dans une atmosphère oxydante (l'air par exemple), l'oxydation intervient dès la température de 400°C mais celle-ci est fortement accélérée et catalysée par la présence d'impuretés métalliques telles que le plomb, le fer, le manganèse, le cuivre... Ainsi, à 450°C la vitesse d'oxydation d'un graphite dans l'air est multipliée par 450000 en présence de 150 ppm de plomb [COUL 94] [BERN 97]. Cette sensibilité à l'oxydation constitue le point faible majeur des matériaux carbonés et limite considérablement leur utilisation à haute température.

Néanmoins, il existe des revêtements à base de borate ou de carbure de silicium qui apportent une protection non négligeable contre l'oxydation mais qui restent, toutefois, plus ou moins satisfaisants. En le purifiant, la durée de vie du graphite peut être multipliée par dix et augmente la température de son utilisation de 100°C. Il existe aussi d'autres méthodes pour limiter l'oxydation du graphite comme l'addition d'inhibiteurs d'oxydation (phosphate d'aluminium, magnésium ou bore) mais leur utilisation n'est pas compatible avec toutes les applications.

Par ailleurs, en raison de sa structure en feuillets et de son caractère amphotère, le graphite peut former une multitude de composés d'intercalation avec des espèces électronégatives (donneurs d'électrons, principalement des alcalins) ou électropositives (accepteurs d'électron, des halogènes et des halogénures métalliques). Dans les composés d'intercalation les couches de carbone sont écartées et il se produit un échange électronique entre les couches du graphite et les molécules intercalées. Ce type de réaction peut causer des problèmes de corrosions catastrophiques. Enfin, les carbones en général forment des carbures avec tous les métaux à haute température [BERN 97].

2.2.1.5. 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 entre ces molécules et le solide) ou bien physisorbées (liaisons de Van der Waals entre ces molécules et les couches chimisorbées ou bien les atomes ou les molécules du solide lui-même). Dans le cas du graphite, mais aussi des matériaux carbonés en général, les couches chimisorbées sont constituées sous atmosphère ambiante par des molécules oxygénées [BART 78] formant ainsi des *complexes superficiels* dont quelques exemples sont présentés dans la Figure 7.

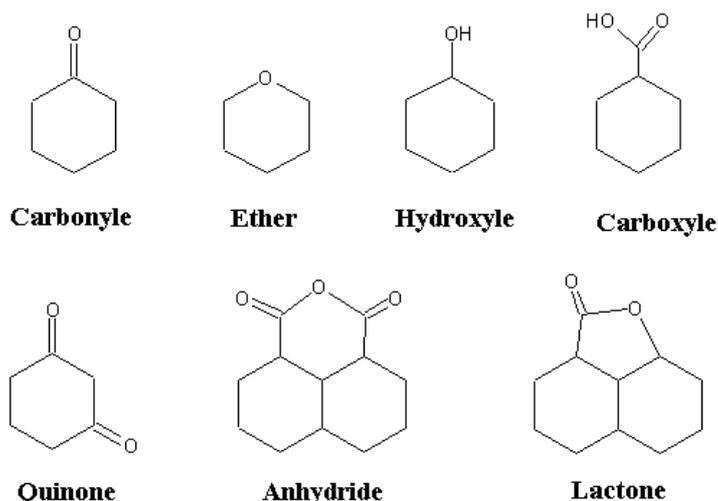
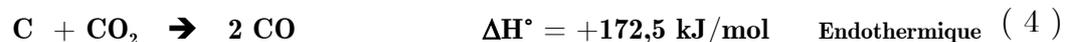
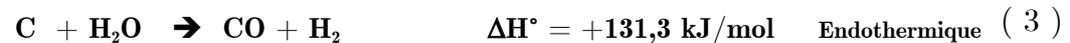


Figure 7. Exemples de fonctions oxygénées chimisorbées sur les surfaces prismatiques

Etant polaires, ces complexes de surface attirent des molécules d'eau qui forment les couches physisorbées [BLAN 97]. La structure lamellaire du graphite a pour conséquence

de faire apparaître deux types de surfaces : les plans de bases et les surfaces prismatiques constituées par les atomes de bord ayant des électrons de valence libres. L'énergie de surface des plans de base calculée par O'Pierson [O'PIE 90] est de l'ordre de 1100 mJ/m², mais expérimentalement Bryant et al [BRYA 64], par clivage sous vide, ont trouvé des valeurs de l'ordre de 875mJ/m², cette différence peut être due à d'éventuelles contaminations des surfaces clivées avec des molécules résiduelles. Concernant les surfaces prismatiques, leur énergie de surface a été évaluée théoriquement par Bowden, Tabor et al. [BOWD 64] qui ont trouvé des valeurs extrêmement élevées de l'ordre de 5000mJ/m² (même valeur estimée par O'Pierson [O'PIE 90]), ce qui suggère l'existence de ce type de surfaces uniquement sous vide parfait. Sous atmosphère ambiante, les surfaces prismatiques et les défauts des plans de base constituent des sites privilégiés de chimi-sorption de molécules oxygénées. Ils interviennent, également, dans les réactions de gazéification du carbone à haute température (à partir de 400°C), ils sont ainsi appelés *sites actifs*. La quantification des sites actifs par des mesures de l'aire de la surface active (ASA) permet de caractériser la réactivité des carbones [VIX 03].

Plusieurs gaz interagissent avec le carbone pour le gazéifier. Les réactions de gazéification peuvent être endo- ou exothermiques. Les plus importantes d'entre elles, faisant intervenir des molécules oxygénées, sont les réactions (1) à (4) suivantes:



Plusieurs paramètres jouent un rôle important sur la vitesse de gazéification des matériaux carbonés : outre la température, leur texture (porosité, distribution et tailles des pores...), leur pureté (présence de catalyseurs ou inhibiteurs), leur structure cristalline (degré de graphitisation, défauts...), leur réactivité (ASA...), la nature de l'atmosphère oxydante (concentrations, nature et débits des gaz...) [VIX 03] [JIQI 02] [LABR 01]. Des exemples de mécanismes de gazéification proposés par Ahmed et Back. [AHME 85, 87], McCarroll et al. [McCA 71], et Kelemen et al. [KELE 85] se résument en trois grandes étapes, à savoir : adsorption des molécules oxygénées, réarrangement des complexes surfaciques puis désorption de CO et de CO₂. Le rapport CO/CO₂ dépend de la nature des complexes surfaciques et augmente avec la température. La Figure 8 illustre un exemple de mécanisme de formation de CO₂ à partir d'une surface prismatique et d'une molécule d'oxygène gazeuse [AHME 85].

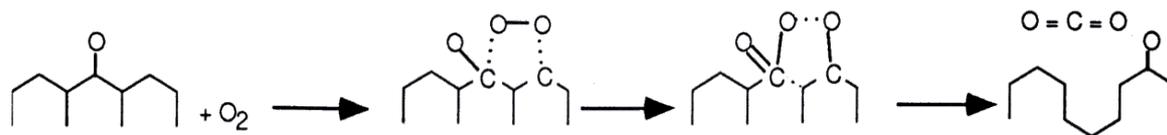


Figure 8. Exemple de mécanisme de gazéification selon Ahmed et Back [AHME 85]

Selon Blanco et al. [BLAN 97] les réactions de gazéification du carbone font intervenir la mobilité des atomes d'oxygène et du carbone à la surface selon les configurations stéréochimiques. Ainsi, les complexes superficiels peuvent réagir entre eux ou avec des molécules d'oxygène provenant de gaz extérieurs pour produire du CO et/ou du CO₂. Les auteurs proposent alors un résumé des réactions intermédiaires entre molécules oxygénées sous forme de complexes de surface, notés C(O) et C(O₂), ou de gaz et les atomes de carbone surfaciques (cf. Figure 9). Dans le même esprit, De la Puente et al. suggèrent que les complexes surfaciques peuvent se modifier par réarrangement des molécules adsorbées sous l'effet de la température (groupe carboxyle à partir d'un groupe lactone...) [PUEN 97]. Ainsi, au cours de la gazéification ces modifications peuvent changer les concentrations des espèces produites.

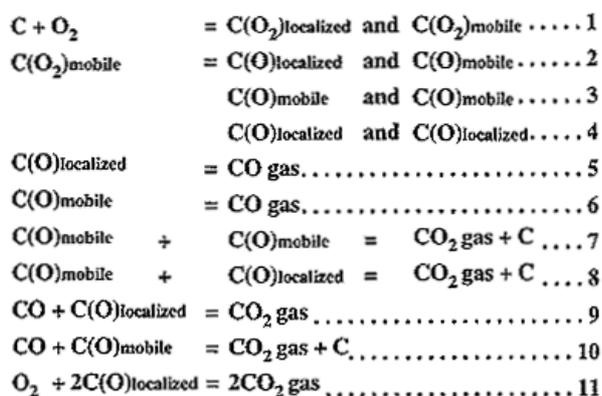


Figure 9. Réactions intermédiaires entre carbone surfacique et molécules oxygénées [BLAN 97]

Les atomes de carbone gazéifiés laissent des liaisons libres à la surface du matériau carboné. Ces liaisons, très énergétiques, peuvent selon les conditions thermodynamiques (température, environnement...) : se cicatrifier entre elles pour reformer des liaisons C-C, chimisorber des molécules gazeuses environnantes pour reformer des complexes superficiels et éventuellement participer encore à la gazéification ou rester libres en attente pour réagir. Dans ce dernier cas elles sont appelées **liaisons pendantes**. Ces dernières peuvent aussi être obtenues en cassant mécaniquement des liaisons C-C notamment suite à des dégradations ou à un détachement de particules pendant le frottement. Le comportement des liaisons pendantes est très important dans la détermination des interactions entre la surface du matériau carboné et son environnement gazeux (réactions chimiques, adsorption...) et solide (forces adhésives...).

2.2.1.6. Relation entre graphite et matériaux carbonés

Les propriétés fondamentales (thermo-mécaniques et physico-chimiques) du graphite sont transférées aux matériaux carbonés mais varient de manière très importante avec leur structure cristalline réelle (degré de graphitisation, orientation des cristallites...) et leur texture (défauts, porosité...). Ainsi, quelques propriétés sont améliorées et d'autres sont modifiées avec une anisotropie moins marquée. A titre indicatif, la Figure 10 donne une idée sur l'étendue des valeurs pour une propriété donnée, elle présente une comparaison de quelques propriétés de carbones graphitisables industriels avec celles du graphite parfait dans les sens parallèle et perpendiculaire aux plans de base.

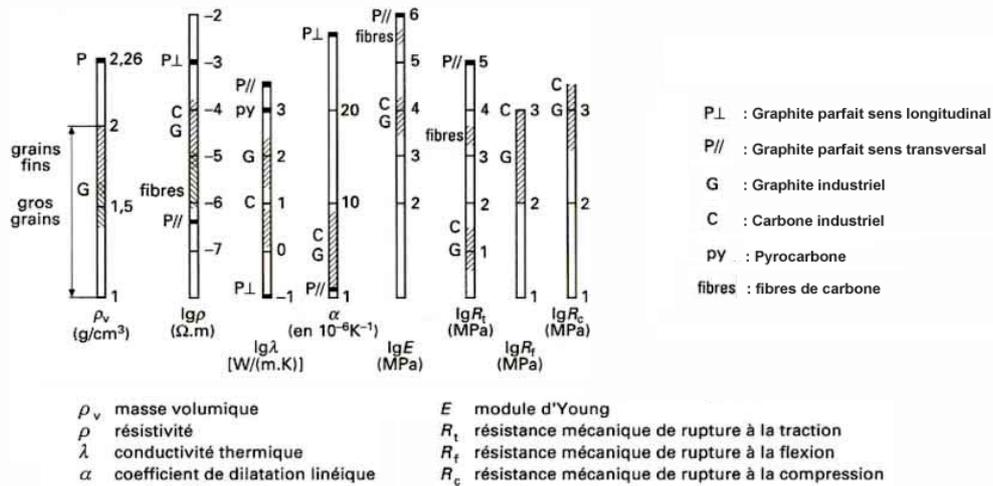


Figure 10. Propriétés de carbones industriels par rapport à celles du graphite parfait [COUL 94]

Pour mieux comprendre l'impact des propriétés du graphite sur celles des composites C/C il est nécessaire de se pencher sur la structure de ces matériaux en particulier celle de leurs constituants (fibres et matrice).

2.3. Les composites Carbone/Carbone

Un matériau composite résulte d'un assemblage intime d'au moins deux corps non miscibles à structure différente dont les caractéristiques individuelles se combinent et se complètent pour donner un matériau hétérogène dont les performances globales sont améliorées. Typiquement les composites sont constitués d'un *renfort fibreux*, qui représente l'armature du matériau, noyé dans une *matrice* comblant le vide entre les fibres et donnant au composite sa cohésion et forme finales. Le renfort fibreux peut être sous différentes formes (tissu, tresse, tricot, non tissé...) selon l'usage du matériau et les propriétés recherchées. Dans le cas des composites C/C, le renfort et la matrice sont tous deux en carbone mais leurs structures sont totalement différentes.

2.3.1. Les fibres de carbonées

Les fibres de carbonées sont élaborées à partir de la pyrolyse d'une fibre organique ou à partir du filage de brai. L'origine de la fibre est appelé *précurseur*, ainsi toute fibre de carbone est désignée par la nature de son précurseur notée « *Ex-précurseur* ». Les propriétés d'une fibre de carbone dépendent naturellement de son précurseur mais aussi des conditions de sa mise en œuvre, comme tout matériau carboné. Le procédé de fabrication des fibres Ex-brai n'est pas encore bien maîtrisé elles sont donc peu utilisées. Les fibres de *polyacrylonitrile* (PAN) sont les précurseurs les plus répandus actuellement et donnent des fibres de carbone de très hautes performances. La Figure 11 décrit le procédé de fabrication de deux catégories de fibres de carbone Ex-PAN.

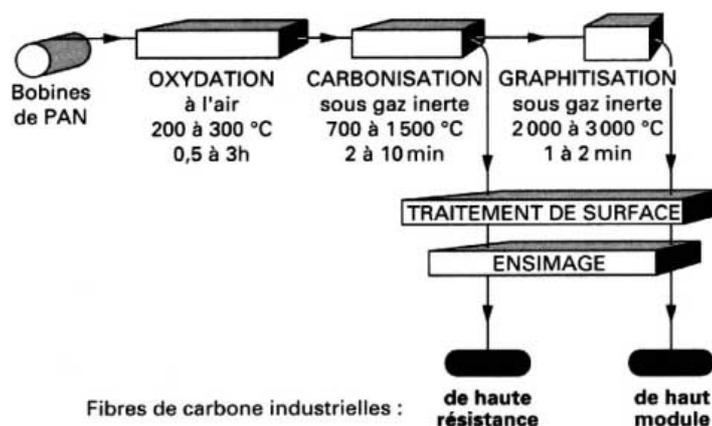


Figure 11. Procédé de fabrication de fibres de carbone Ex-PAN HM et HR [LUYC 94]

En effet, les fibres de carbonées sont classées arbitrairement, à partir de leurs propriétés en traction selon cinq catégories :

- Les fibres d'*usage général* (UG) dont le module est inférieur à 200 GPa,
- Les fibres *haute résistance* (HR) dont le module est compris entre 200 et 250 GPa,
- Les fibres de *module intermédiaire* (MI) compris entre 250 et 400 GPa,
- Les fibres *haut module* (HM) compris entre 400 et 600 GPa,
- Les fibres *très haut module* (THM) qui dépasse 600 GPa.

La mise en œuvre des fibres notamment le traitement thermique modifie radicalement leurs propriétés. En effet, le traitement thermique intervient sur l'arrangement des plans polyaromatiques formant la microstructure des fibres. La Figure 12 présente son influence sur les propriétés mécaniques en traction des fibres Ex-PAN. Il est à noter que le module de traction augmente avec la température alors que la résistance à la rupture atteint son maximum vers une température de traitement thermique de l'ordre de 1400°C.

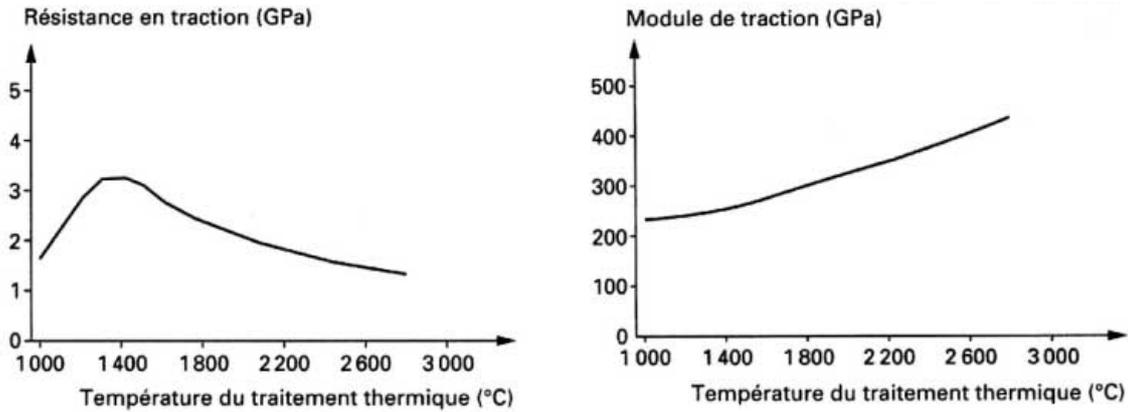


Figure 12. Influence du traitement thermique sur le module et la résistance en traction des fibres de carbone Ex-PAN [LUYC 94]

A l'issue de l'étape de carbonisation une fibre contient entre 90 à 97% de carbone et moins de 10% d'hétéroatomes (essentiellement azote, moins de 1% d'oxygène et très peu d'hydrogène). La structure d'une telle fibre est constituée d'une répartition désordonnée d'USB de très petites taille (1 nm) raccordées entre elles par des jonctions présumées contenir les hétéroatomes. La structure globale est orientée selon l'axe de la fibre et froissée dans son plan perpendiculaire (Figure 13 a). Les propriétés mécaniques de la fibre dépendent, en effet, de la densité des jonctions entre les USB et de la compacité de la structure. L'étape de graphitisation permet d'éliminer la majorité des hétéroatomes de la fibre. Ainsi, une fibre de carbone graphitisée est pure à plus de 99%. La structure d'une telle fibre contient alors des USB de plus grande taille (5 nm) dont les soudures conduisent à une structure plus dense, plus compacte et plus continue (cf Figure 13 b). Ces structures particulières des fibres de carbone leur confèrent une très grande anisotropie dans leurs propriétés comme le graphite.

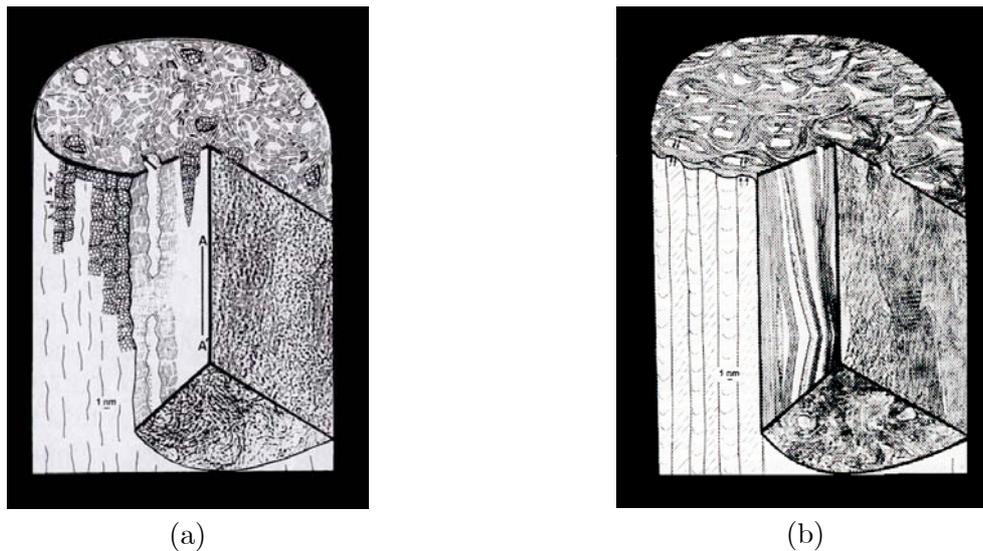


Figure 13. Modèles de microstructure de fibres de carbone Ex-PAN :
(a) Fibre HR (b) Fibre HM [BONN 98]

Le traitement de surface et l'ensimage subis par les fibres de carbone après leur fabrication ont pour but, respectivement, d'améliorer leur capacité d'adhésion lorsque celles-ci vont être utilisées comme renfort d'un composite et de faciliter leur manipulation lors des étapes de mise en œuvre textile (bobinage, tissage...).

2.3.2. La matrice carbonée

Le type de matrice carbonée le plus couramment utilisée dans les composites C/C est celle issue du craquage par pyrolyse d'hydrocarbures légers au contact d'un support (dans ce cas il s'agit du renfort fibreux) porté à haute température comprise entre 800 et 2000°C. Ce procédé est appelé *Infiltration chimique en phase vapeur* (abréviation en anglais CVI). Le carbone ainsi obtenu est appelé *pyrocarbone*. Pour éviter la formation de noir de carbone le gaz précurseur est utilisé sous pression réduite, souvent dilué dans un gaz porteur inerte (N₂, Ar). Il en résulte des vitesses de dépôt très faibles de l'ordre du micromètre au millimètre par heure selon les conditions opératoires. La croissance des pyrocarbones se fait généralement sous forme de cônes et donne une allure granuleuse à leurs surfaces. Néanmoins, l'orientation globale des cristallites se fait préférentiellement suivant le plan de dépôt. Dans le cas de composites C/C à matrice en pyrocarbone, ce dernier se dépose d'une manière concentrique autour des fibres.

Les propriétés des pyrocarbones sont directement liées aux conditions du dépôt et aux différents paramètres de fabrication (précurseurs, substrat, température, traitement thermique...). L'observation des pyrocarbones est couramment effectuée par microscopie optique en lumière polarisée. Avec ce dispositif, ils présentent des *croix de Malte* de différents aspects selon leur degré d'anisotropie optique directement liée à leur microstructure. En effet, il existe des pyrocarbones plus ou moins anisotropes et classés en deux catégories : le *Laminaire Rugueux* (LR) et le *Laminaire Lisse* (LL). Ce dernier est formé par des feuillets moins étendus et constitue un état intermédiaire entre le pyrocarbone isotrope et le pyrocarbone LR possédant une forte anisotropie, une aptitude à la graphitisation plus importante et des propriétés proches de celles du graphite (cf. Figure 14).

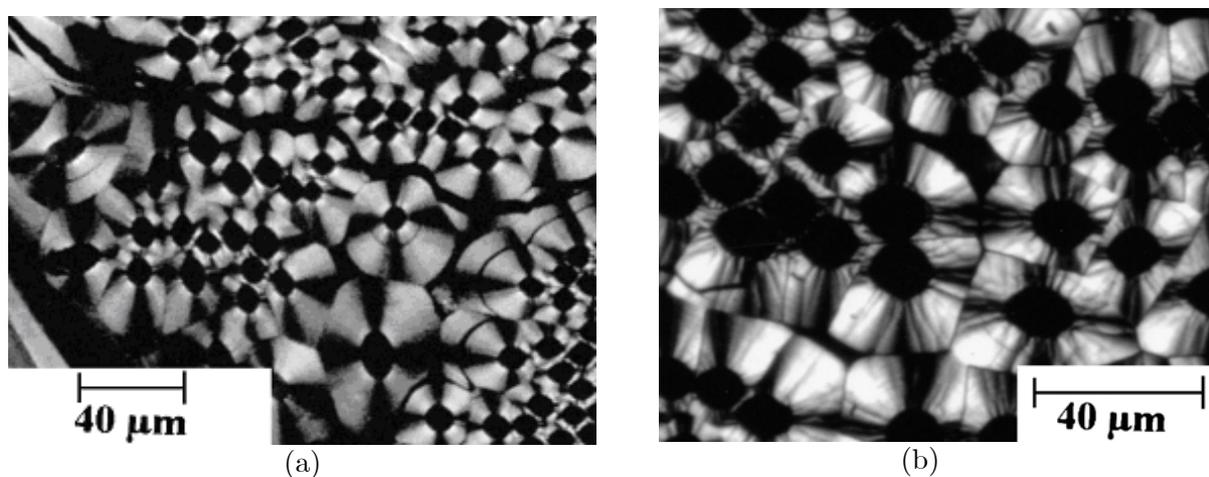


Figure 14. Clichés obtenus par microscopie optique en lumière polarisée de pyrocarbones entourant des fibre de carbone: (a) Laminaire lisse et (b) Laminaire rugueux [OBER 02]

Par ailleurs, d'autres précurseurs tels que des résines phénoliques et du brai peuvent être utilisés pour fabriquer des matrices pour composites C/C ayant des propriétés différentes de celles des pyrocarbones. Ces types de matrice n'intervenant pas dans les matériaux étudiés, ils ne feront pas l'objet de plus de détails.

2.3.3. Mise en œuvre des composites C/C

Après avoir présenté les deux composants des composites C/C, les étapes de fabrication de ces derniers seront détaillées dans ce paragraphe. Le renfort est d'abord mis au point par des procédés textiles (en général orienté suivant la direction de l'effort de la pièce à construire) puis intervient l'étape de *densification* de ce dernier par la matrice. La densification est une opération très délicate et très longue, dans le cas d'une matrice en pyrocarbone plusieurs « écroutages » (usinage de la surface pour recouvrir l'accessibilité à la porosité interne) sont nécessaires afin de densifier le cœur du matériau (cf. Figure 15)

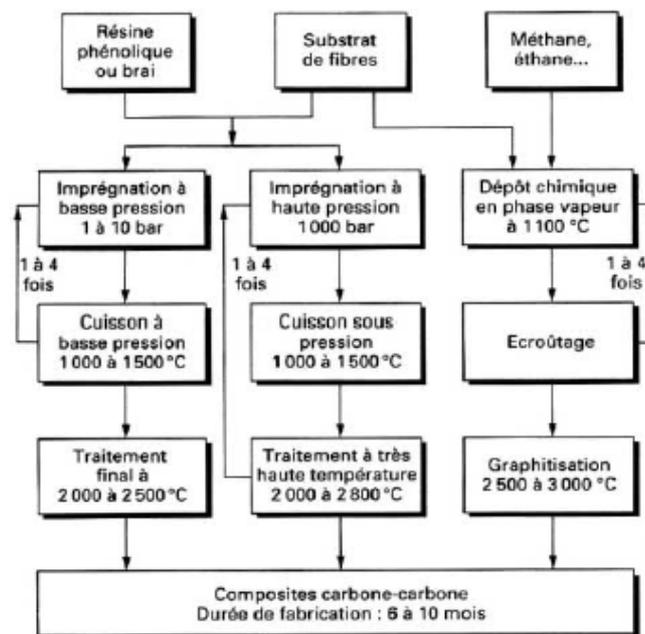


Figure 15. Principe de fabrication des composites C/C [LUYC 94]

En effet, il existe deux cas limites pour densifier un matériau poreux dont la porosité doit obligatoirement être ouverte sur l'extérieur : l'infiltration pure (comblement de toute la porosité interne) ou le blocage de la porosité de surface par dépôt superficiel rendant la pénétration nulle. Dans la pratique, la mise au point de la densification consiste à maximiser le dépôt à cœur et retarder le moment où le dépôt deviendra obturant (cf. Figure 16).

Ainsi, les composites C/C possèdent une importante porosité interne due au processus de fabrication (macroporosité issue d'une « mauvaise » densification et une microporosité commune à tous les carbones industriels issue de la transformation des

précurseurs). Par ailleurs, le contrôle du processus de fabrication est primordial durant la densification car des défauts telle qu'une croissance de microfissures peuvent apparaître lors du traitement thermique ultérieur [JORT 92].

Une dernière étape de traitement thermique à haute température peut à la fin s'ajouter après la densification afin de provoquer une graphitisation partielle de la matrice carbonée.

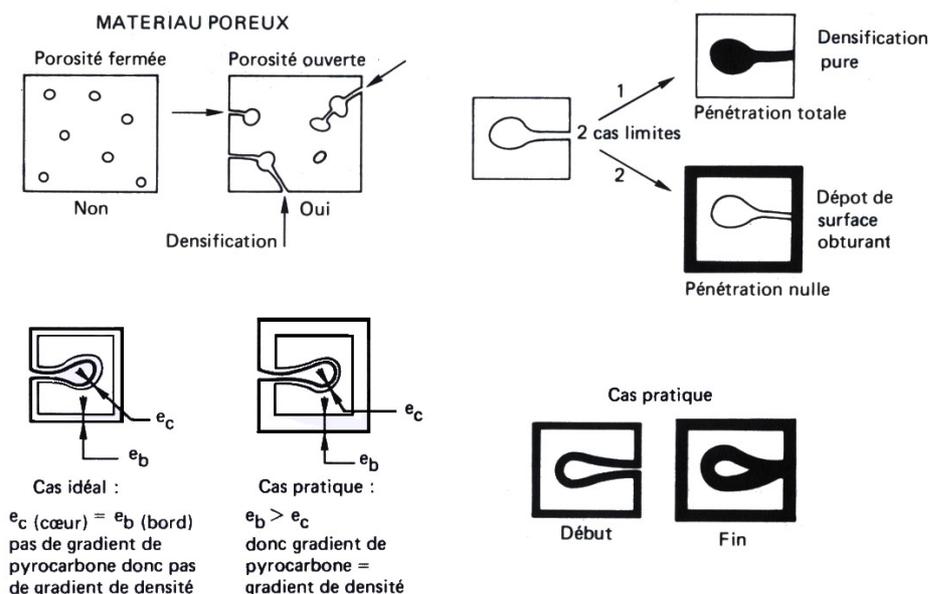


Figure 16. Aspects de la densification des matériaux poreux [BERT 99]

2.3.4. Propriétés des composites C/C

Les matériaux composites C/C sont des matériaux hautes performances. Les applications faisant intervenir ces matériaux dans des domaines très techniques tels que les industries aéronautiques, aérospatiales et militaires témoignent de leur efficacité. Ce sont leurs exceptionnelles propriétés thermo-mécaniques qui font leur succès. L'éventail des renforts et des procédés de densification permet d'avoir de multiples combinaisons et d'obtenir une très large gamme de composites C/C répondant aux diverses applications auxquelles ils sont destinés. Donc les propriétés de ces composites sont bien spécifiques à chacun d'entre eux. Néanmoins, ils gardent des points communs avec les matériaux graphitiques puisqu'ils combinent la légèreté (densité de 1,4 à 2) et le caractère réfractaire avec des propriétés thermo-mécaniques conservées et parfois améliorées jusqu'à 2500°C. Parmi les propriétés les plus remarquables peuvent être citées une résistance et un module élastique élevés (respectivement 60 à 700 MPa et 25 à 380 GPa), une très bonne rigidité, une très faible dilatation thermique, une bonne résistance à la fatigue et une excellente résistance aux chocs thermiques due, entre autres, à une bonne conductibilité thermique... Toutes ces propriétés dépendent de plusieurs paramètres dont les principaux sont : les

qualités, structures et textures des fibres et de la matrice, le taux et l'orientation des fibres, la porosité...

2.3.4.1. Mise en œuvre et propriétés des composites C/C

Anand et al. [ANAN 95] ont étudié expérimentalement les effets de la mise en œuvre sur les mécanismes de fissuration et de déformation de composites C/C stratifiés sous sollicitations uniaxiales de compression et de cisaillement. Ils observent une grande dépendance des propriétés mécaniques relatives au nombre de cycles d'imprégnation par carbonisation et aux différents traitements thermiques. En effet, un composite C/C 2D stratifié ayant subi 3 cycles d'imprégnation et un traitement thermique à 800°C, possède une densité de microfissures six fois supérieure à celle d'un composite C/C 2D stratifié ayant subi un traitement thermique à 1700°C après 4 cycles d'imprégnation. Mais les auteurs ne donnent aucun renseignement sur la variation des propriétés mécaniques suite aux différents traitements thermiques.

Selon la température du traitement thermique, les composites C/C se comportent différemment. Ainsi pour un composite C/C unidirectionnel ayant subi un traitement à 1100°C, Zaldivar et al. [ZALD 95] ont observé une faible aptitude à la déformation de la matrice et un mode de rupture non fragile des fibres. Pour un composite identique dans sa composition et sa structure, mais ayant subi un traitement thermique à 1600°C, ils ont observé une diminution de l'adhésion fibre/matrice, donc un déchaussement plus rapide des fibres ainsi que des fissurations dans la matrice.

Des apparitions de microfissures, causées par les contraintes thermiques, sont d'autre part observées dans la matrice. Pour un composite C/C 3D, Jortner et al. [JORT 86] décrivent la formation et le comportement de ce type de fissures par un modèle mathématique. Ils observent que les effets thermiques sont plus importants au voisinage de la surface, et que ces fissures de surface s'agrandissent lorsqu'elles sont sollicitées en cisaillement (frottement), elles jouent donc un rôle important dans le comportement tribologique du composite.

Dhami et al. [DHAM 95] ont comparé les comportements mécaniques de plusieurs composites C/C dont les modes et températures d'imprégnation de la matrice diffèrent. Il ressort de cette étude que les différents composites obtenus possèdent des comportements en traction et en flexion très variés. Un composite C/C imprégné par voie liquide (résine phénolique) possède une contrainte à la rupture en traction (mesurée en flexion 3 points) de 11 à 30 MPa, alors que celui ayant une matrice en pyrocarbone est de 35 à 55 MPa.

Ces quelques travaux sur l'influence de la mise en œuvre sur les propriétés mécaniques des composites C/C montrent bien l'importance de celle-ci. Cependant, cette

influence ne se limite pas aux seules propriétés mécaniques mais elle touche aussi leurs propriétés physico-chimiques, thermiques et par conséquent leur comportement tribologique.

2.3.4.2. L'oxydation des composites C/C

L'effet de l'oxydation par air, à une température de 467°C, sur les propriétés mécaniques d'un composite C/C a été étudié par Zhao et al. [ZHAO 84]. Ils ont observé l'influence sur le module élastique d'un composite C/C du temps d'oxydation qui se traduit par une perte de masse. Ainsi, un composite C/C dont la masse volumique initiale est de 1,55 g/cm³ ayant un module d'Young de 32 GPa a vu sa densité chuter à 0,7 et son module presque s'annuler lorsqu'il a perdu 50% de sa masse au cours de l'oxydation. L'évolution du module d'Young n'est pas décrite entre les deux températures.

Crocker et al. ont montré que la perte de masse d'un composite C/C 2D au cours d'une oxydation à 700°C induit une perte de rigidité du matériau. Le composite C/C considéré a un module initial de 20 GPa. Celui-ci chute à 7 GPa lorsque le matériau a perdu 30% de sa masse lors de l'oxydation [CROC 90].

Pour un composite unidirectionnel à base de brai, Ahearn et al. [AHEA 96] ont étudié l'effet de traitements à hautes températures qui favorisent une perte de poids essentiellement localisée aux interfaces fibres/matrice ainsi que dans les pores et les fissures internes. Ce qui peut, donc, avoir des conséquences catastrophiques sur le comportement mécanique du matériau de frottement. A titre indicatif, le module de traction mesuré en flexion d'un matériau composite C/C a chuté de 44% alors que la perte de masse était de 1 et de 2%.

Les mêmes constats ont été faits par S.Labruquère et al. [LABR 01] en étudiant la relation entre la structure et l'oxydation de composites C/C (fibres Ex-PAN, matrice en pyrocarbone). Il s'est avéré que l'oxydation s'attaque, effectivement, aux interfaces fibre/matrice de la surface vers la profondeur en même temps que la surface du composite (fibre et matrice). Il a été aussi montré que l'oxydation d'une matrice en pyrocarbone LL s'oxyde latéralement à partir de l'interface avec les fibres de la même manière que sa surface alors que la matrice en pyrocarbone LR (donc plus anisotrope) s'oxyde d'avantage depuis la surface vers la profondeur (cf. Figure 17).

C.Vix-Guterl et al. [VIX 03] ont étudié l'oxydation de composites C/C (matrice à base de brai) à 823 K sous air sec et air humide. La réactivité des matériaux a été étudiée avec celles des fibres et matrices prises séparément à partir d'analyses d'ASA. Les résultats expérimentaux ont montré qu'aussi bien les fibres que la matrice s'oxydent dans le composite mais il semble que les fibres sont plus réactives que la matrice. Le traitement thermique à 2270 K des composites fait baisser significativement leur taux d'oxydation. Ceci est due aux changements structuraux et texturaux des composites (graphitisation de la matrice). Par ailleurs, il semble aussi que les composites C/C s'oxydent moins sous air

humide que sous air sec. Les auteurs attribuent cet effet à un blocage partiel des sites actifs par la vapeur d'eau (effet inhibiteur).

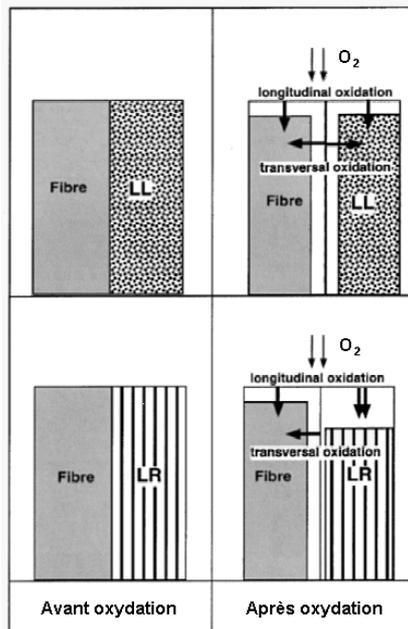


Figure 17. Représentation schématique de l'oxydation [LABR 01]

2.4. Conclusion

Les composites C/C sont des matériaux de hautes performances thermo-mécaniques mais leur utilisation à hautes températures ($> 400^\circ$) en atmosphère réactive est limitée à cause de leur sensibilité à l'oxydation. Cette dernière touche préférentiellement les zones faibles du matériau à savoir : l'interface fibre/matrice, les défauts et la porosité. Pour augmenter leur résistance à l'oxydation, les composites C/C peuvent être traité thermiquement à haute température. Les principaux avantages de la graphitisation d'un composite C/C est d'améliorer la structure cristalline de sa matrice qui se traduit par l'amélioration de ses propriétés thermiques, l'ouverture d'une partie des porosités interne, la relaxation des contraintes internes. Mais, ce traitement de graphitisation aura aussi un effet négatif sur l'adhésion entre la fibre et la matrice dû au réarrangement des plans graphitiques de cette dernière et peut donc fragiliser la cohésion du matériau [LEGE 92]. Ainsi la mise en œuvre des composites C/C est déterminante de leurs propriétés thermo-mécaniques et physico-chimiques donc, certainement, de leur comportement tribologique. Ce dernier fera particulièrement l'objet du paragraphe 3 de ce chapitre.

3. Eléments de tribologie

3.1. Introduction

La tribologie est définie comme la science qui permet le mouvement relatif entre des surfaces qui interagissent. Elle concerne, le frottement, la lubrification et l'usure. C'est une science faisant appel à la pluridisciplinarité, elle requiert des connaissances en science des matériaux, à des connaissances relatives aux surfaces et à la mécanique. Au cours des dernières décennies, la tribologie a bien évolué : au départ elle s'intéressait principalement au volume des matériaux en contact [BOWD 64] [HALL 75] pour arriver à la tribologie des interfaces [GODE 84] en passant par la tribologie des surfaces [BUCK 81] [GEOR 82].

La tribologie des interfaces matérialise le milieu interfacial entre les deux corps en contact, en lui affectant des propriétés différentes de ces derniers et qui lui sont propre. Sur le plan fondamental, la tribologie des interfaces présente le frottement et l'usure différemment en distinguant le processus de détachement de particules et l'usure. Si les particules détachées restent piégées dans le contact, ce dernier fonctionnant à deux corps devient un contact à *trois corps*. Un contact tribologique ou *tribo-système* (cf. Figure 18) est ainsi composé de trois éléments principaux: les solides A et B en contact appelés **premiers corps** et le milieu interfacial I défini sous le terme de **troisième corps**. Auxquels s'ajoute l'environnement E du contact qui ne peut être ignoré puisqu'il constitue l'ambiance de fonctionnement du contact donc le milieu d'échanges du contact avec l'extérieur. Il est ainsi déterminant dans le comportement physico-chimique des matériaux au cours du frottement y compris le troisième corps et il joue un rôle à travers d'autres facteurs tels que : sa température, sa composition et sa pollution éventuelle.

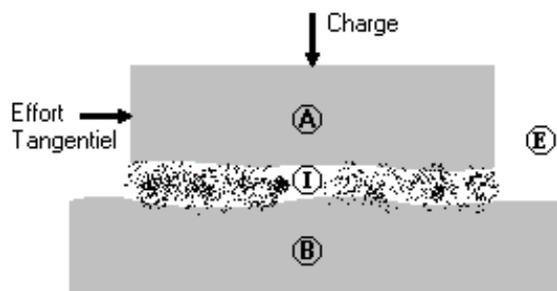


Figure 18. Schéma d'un tribo-système

3.2. Théorie du troisième corps

La lubrification hydrodynamique a été traitée théoriquement par *Reynolds* à partir des équations de la mécanique des fluides. Pour des conditions de fonctionnement données, le profil de vitesses et la distribution des contraintes normales et tangentielles dans

un film de lubrifiant épais peuvent être déterminés. Par ailleurs, la rhéologie d'un lubrifiant est déterminée par sa viscosité. Dans le cas d'un contact « sec », il n'y a pas de théorie analogue ni un paramètre équivalent à la viscosité pour caractériser la rhéologie du troisième corps solide, qui ne peut pas non plus être assimilé à un milieu continu. Une théorie globale du frottement non lubrifié n'est pas accessible aujourd'hui car le domaine est pluridisciplinaire (mécanique, thermique, physico-chimie et science des matériaux) où chaque discipline ne peut formaliser le problème à elle seule.

Dans les années 1980 avec l'approche de la tribologie des interfaces, un concept phénoménologique a été élaboré par Godet et Berthier à partir d'observations expérimentales [GODE 84] [BERT 90]. Il est basé sur une approche globale de l'usure avec la prise en compte de l'enchaînement décrivant la vie du troisième corps dans le contact depuis le détachement des particules à partir des premiers corps jusqu'à leur élimination définitive du contact. L'analyse des phénomènes physiques conduisant à l'usure est structurée à partir de trois notions (propres à la tribologie des interfaces), à savoir : le triplet tribologique, les mécanismes d'accommodation des vitesses et le circuit tribologique [BERT 00].

3.2.1. Le triplet tribologique

Le triplet tribologique est constitué par le mécanisme contenant le contact, les premiers corps et le troisième corps. Le mécanisme gouverne les conditions de travail des contacts en leur transmettant les charges statiques ou dynamiques, et en leur imposant une cinématique, une température et un environnement. Dans les essais de laboratoire, ce sont les tribomètres qui constituent les mécanismes mécaniques qui sont généralement différents des mécanismes réels du contact étudié. Chaque mécanisme comprend un ou plusieurs contacts et chaque contact contient ses propres premiers corps. Dans le cas du freinage aéronautique, le mécanisme est constitué par l'ensemble du frein contenant le « puits de chaleur » (cf. Figure 19), lui-même faisant partie de l'ensemble du train d'atterrissage.

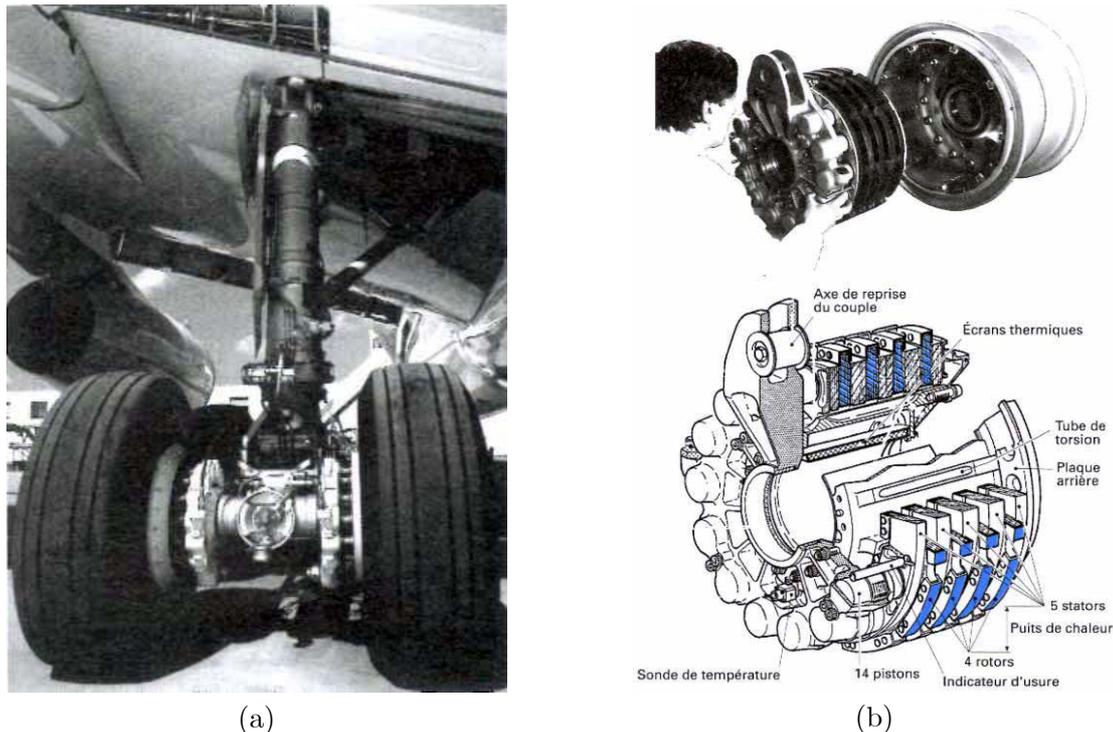


Figure 19. Mécanismes contenant le « puits de chaleur » : (a) Train d’atterrissage d’un *Airbus A340* et (b) Système de frein multi disques en composites C/C d’un *Airbus A300-600* [GUIC 96]

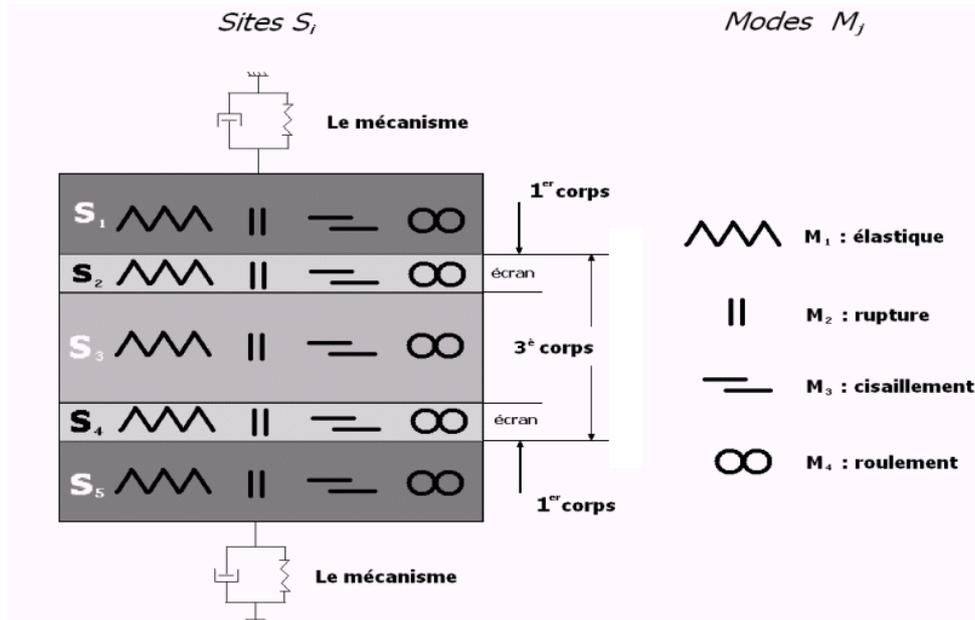
Quant aux premiers corps, ils absorbent les sollicitations des mécanismes et doivent éviter les avaries ou les transformations qu’entraînent ces sollicitations aussi bien en profondeurs (en volume) qu’en peau ou en surface.

3.2.2. L’accommodation de vitesse

Le modèle proposé par Y.Berthier [BERT 90, 00] suggère l’existence de cinq sites possibles ($S_1 \dots S_5$) d’accommoder les différences entre les vitesses au cours du frottement. Ce sont les deux premiers corps (sites S_1 et S_5), le troisième corps (site S_3) et les écrans constitués des couches moléculaires surfaciques des premiers corps telles que les couches de pollution, de molécules adsorbées (sites S_2 et S_4). Chaque site est susceptible d’accommoder les vitesses selon quatre modes différents ($M_1 \dots M_4$) à savoir : la déformation élastique, la rupture par fissuration normale à la surface du contact, le cisaillement y compris la déformation plastique et le roulement par formation de billes ou de rouleaux dans le contact (cf. Figure 20). Les différentes combinaisons $S_i M_j$ constituent ainsi les vingt mécanismes d’accommodation de vitesse qui peuvent exister dans un contact. Dans le cas particulier de la lubrification hydrodynamique c’est le troisième corps fluide qui accommode la vitesse par cisaillement, ce qui correspond à un mécanisme $S_3 M_3$.

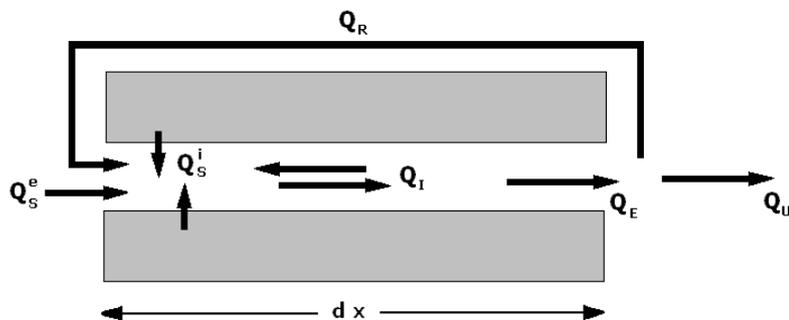
Lorsque le contact fonctionne avec un troisième corps solide les différents mécanismes d’accommodation de vitesse peuvent coexister ou se succéder ils sont donc définis pour un contact et un intervalle de temps élémentaires. L’identification des $S_i M_j$ « activés » en un instant et un endroit du contact donnés, permet de relier les variations du

frottement aux phénomènes physiques dans le contact. Ainsi, il serait possible de relativiser les contributions actions de la mécanique, de la physico-chimie et des effets matériaux. Les $S_i M_j$ sont donc un outil d'expertise des contacts fonctionnant avec un troisième corps solide.



3.2.3. Le circuit tribologique

Au cours du frottement les particules de troisième corps sont constamment en mouvement et sont soumises à des gradients de vitesse. Par conséquent, dans le contact les particules circulent sous forme de flux de matière, c'est la notion des *débits de troisième corps* regroupés sous le concept du circuit tribologique (cf. Figure 21) proposé par Y.Berthier pour compléter le concept des mécanismes d'accommodation de vitesse et comprendre la relation entre le troisième corps et l'usure dans un contact donné [BERT 90, 00].



Ces débits de troisième corps sont :

- *Le débit source externe noté Q_s^i* : c'est le troisième corps « naturel » créé dans le contact à partir du détachement de particules issues des premiers corps suite à leurs dégradations,
- *Le débit source externe noté Q_s^e* : c'est du troisième corps « artificiel » constitué de particules venant de l'extérieur du contact. Dans certains cas ce troisième corps est volontairement introduit dans le contact par exemple lors du démarrage d'une locomotive, du sable est injecté dans le contact entre les roues et les rails,
- *Le débit interne noté Q_i* : le débit interne représente la manière dont circule le troisième corps dans le contact par exemple un changement de cohésion, de ductilité...,
- *Le débit d'éjection noté Q_e* : c'est le débit représentant le troisième corps qui sort du contact, il est divisé en deux parties : le débit de recirculation et le débit d'usure,
- *Le débit de recirculation noté Q_r* : c'est le débit représentant la partie du troisième corps qui sort du contact et qui s'y réintroduit ultérieurement par exemple dans le cas d'un système Pion / Disque.
- *Le débit d'usure noté Q_u* : il représente la partie du troisième corps qui quitte le contact définitivement sous une action mécanique ou physico-chimique. C'est donc le débit représentant l'usure réelle.

3.3. Dégradation des matériaux

La définition de l'usure reste jusqu'à nos jours délicate et très ambiguë. Elle est souvent définie par la perte de matière ou de fonctionnalité suite à une détérioration due au frottement. Par ailleurs, l'usure peut être bénéfique dans le cas où elle est bien contrôlée par exemple lors de rodages de machines... Il n'existe pas d'unité standard ou conventionnelle de l'usure, en particulier pour le *taux d'usure* généralement exprimé par la masse perdue rapportée à la distance parcourue et/ou à la surface du frottement. Il peut être inadapté pour plusieurs cas à cause de la diversité des formes possibles de détériorations des matériaux. Les mécanismes de dégradation des matériaux donnant naissance au débit source et conduisant à l'usure des matériaux sont classés selon plusieurs familles dont les principales sont :

- *L'usure abrasive* : le phénomène d'abrasion intervient lorsqu'un corps dur se déforme plastiquement avec ou sans enlèvement de matière par un autre corps plus mou. Elle est donc purement mécanique. L'usure abrasive peut intervenir à deux ou à trois corps (cf. Figure 22). En général, des sillons parallèles à la direction du déplacement ou des empreintes laissées par les particules dures sur le corps mou sont bien visibles à l'issue d'une telle usure.

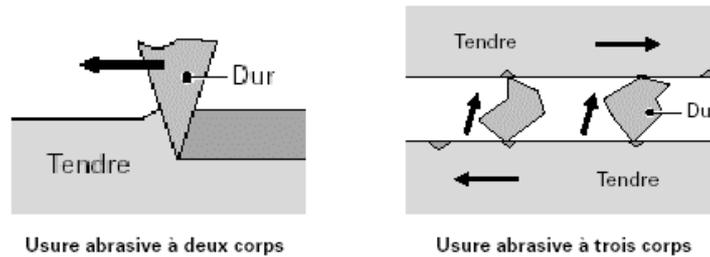


Figure 22. Phénomènes élémentaires de l'usure abrasive [KAPS 01]

- *L'usure adhésive* : entre les corps frottants, peuvent se créer des jonctions au niveau des zones de contact donnant ainsi naissance à des liaisons adhésives (soudures froides fréquentes avec les métaux) dont les résistances mécaniques peuvent dépasser celle de l'un des matériaux en contact. Dans ce cas, sous l'effet du cisaillement un transfert de matière entre les deux corps antagonistes se met en place (cf. Figure 23). Les particules détachées peuvent empirer la situation par effet « boule de neige » donnant, ainsi, naissance à une usure très sévère. Dans le cas où les liaisons d'adhésion sont faibles, le transfert de matière est limité et l'usure reste douce. L'usure adhésive est donc à la fois d'origine mécanique et physico-chimique.

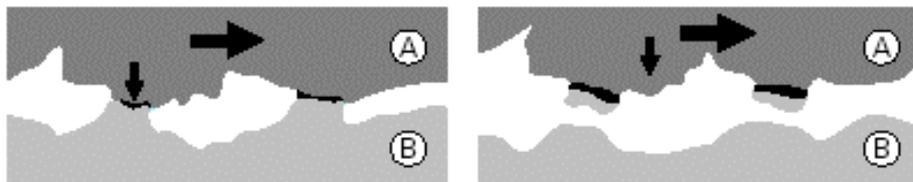


Figure 23. Phénomènes élémentaires de l'usure adhésive [KAPS 01]

- *L'usure par fissuration* : les contraintes mécaniques engendrées par le frottement peuvent causer la création et la propagation de fissures. Dans le cas de matériaux ductiles tels que les métaux, le phénomène de fissuration peut être favorisé par la *fatigue superficielle* due à l'effet de gradient de contraintes cycliques. On peut aussi avoir parfois le phénomène de *délamination* dû à la formation de fissures parallèles à la surface du frottement et localisées dans une profondeur ne dépassant pas typiquement les 50 μm (cf. Figure 24). Le délamination peut aussi survenir dans le cas des revêtements où il y a une décohésion entre le substrat et le revêtement.

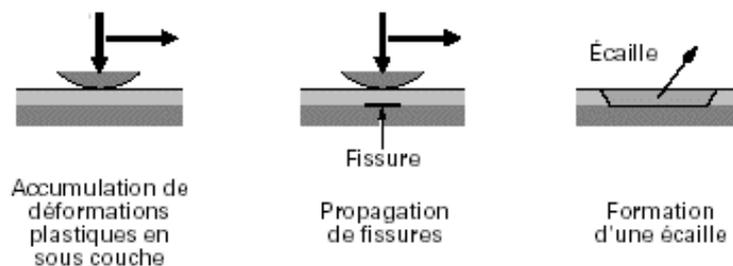


Figure 24. Fissuration d'un matériau ductile [KAPS 01]

Dans le cas des matériaux fragiles tels que les céramiques, les fissures se créent dans les zones où les contraintes en tension sont les plus importantes donc leur création est liée au dépassement local du seuil de rupture du matériau et par conséquent elles sont, en général, perpendiculaires à la surface du frottement (cf. Figure 25).

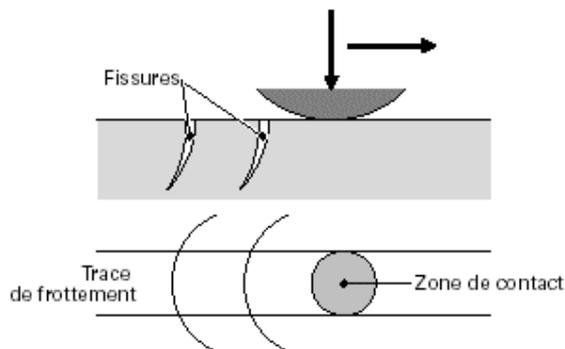


Figure 25. Fissuration d'un matériau fragile [KAPS 01]

- *L'usure tribochimique ou corrosive* : Cette forme d'usure intervient lorsque le frottement se produit dans un environnement réactif pour les matériaux en présence (atmosphère oxydante ou corrosive...). Dans ce cas, l'endommagement est gouverné par une réaction chimique des premiers ou troisième corps. D'abord, le détachement de particules est initié d'une manière quelconque (adhésion, abrasion...), ensuite, la réaction chimique peut permettre la formation d'un film mince protecteur des premiers corps et qui fait office d'écran contre l'usure adhésive entre les surfaces frottantes. Mais, la rupture de ce film par les sollicitations du frottement relancera le processus depuis son début et un autre cycle recommencera. La cinétique de ce phénomène sera donc contrôlée par la compétition entre la formation du film réactionnel et sa destruction par le frottement. Ainsi, la réactivité d'un milieu peut être primordiale dans la lutte contre l'usure adhésive et son choix devrait être judicieux car d'une part, elle doit être suffisamment élevée pour former rapidement un film tribochimique mais d'autre part, cette réactivité ne doit pas être excessive pour ne pas consommer les corps en contact (cf. Figure 26).

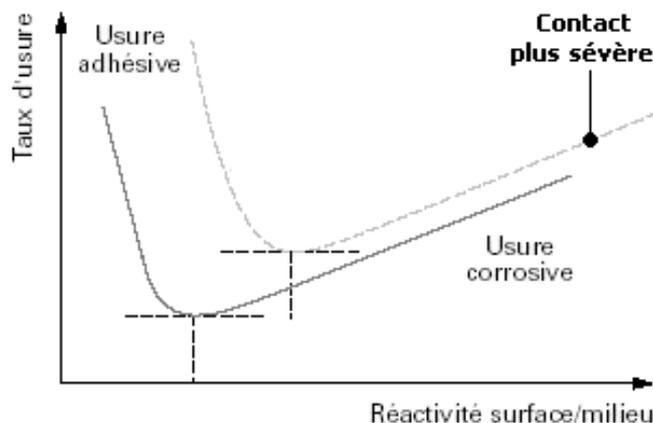


Figure 26. Compétition entre l'usure adhésive et l'usure corrosive [KAPS 01]

- *Autres types d'usure* : il existe d'autres formes d'usure telles que l'usure par érosion (usure d'une surface par un fluide chargé de particules), l'usure due au « fretting » (mouvement alternatif de faible amplitude entre les corps en contact associé à l'oxydation des particules détachées) et l'usure par décohesion (un fluide s'intercale entre les deux solides en contact et détache des grosses particules par la force de son adhésion aux surface frottées, cette forte adhésion provient de la création d'un simili vide entre le fluide et le solide par le biais de son ménisque). Il existe aussi une sorte d'usure très douce causée par des **Transformations Tribologiques Superficielles** (TTS). En effet, il s'agit de transformations locales d'une faible profondeur des surfaces en contact (de quelques nanomètres à quelques micromètres), qui ont comme conséquence un changement de l'état physique de la matière contenue dans cette épaisseur (changement de phase, déformation plastique y compris la fatigue superficielle, écoulement, changement de structure...) traduit par une augmentation significative de la dureté du matériau d'où sa fragilisation. Ainsi, des particules de très faible taille (nanométrique) peuvent se détacher.

3.4. Conclusion

Quoique la modélisation du frottement et de l'usure s'avère très délicate et difficile à mettre en place surtout dans le cadre du frottement « sec », la démarche relative à la tribologie des interfaces, constitue une première étape importante dans le chemin du développement de la modélisation des contacts secs et de l'usure. En effet, le troisième corps est considéré comme un traceur de l'évolution du contact et ses échanges avec l'extérieur, à défaut d'une instrumentation fiable permettant l'étude expérimentale d'un contact. Une des méthodes les plus prometteuses actuellement s'inspirant du concept du troisième corps en tenant compte à la fois de sa nature comme une matière divisée et les sollicitations mécaniques et physico-chimiques qu'il peut subir, est la modélisation granulaire proposée par Lubrecht et al. [LUBR 96] puis développée par Iordanoff, Fillot et al. [IORD 02] [FILL 04].

4. Friction des composites C/C

Le milieu aéronautique est très discret, il y a peu de publications concernant le comportement tribologique des composites C/C utilisés en freinage haute performance. Néanmoins, il y a eu des travaux sur les matériaux graphitiques utilisés aussi dans des applications de frottement, dont le comportement est très proche de celui des composites C/C. Ces travaux ont permis d'ouvrir la porte aux études et à la compréhension du comportement tribologique des matériaux de freinage en composites C/C. Les principales études concernant les matériaux graphitiques seront d'abord présentées, elles seront suivies par celles concernant les composites C/C.

4.1. Cas des matériaux graphitiques

Le graphite est connu comme étant un matériau « autolubrifiant » grâce à sa capacité à avoir un coefficient de frottement faible ($< 0,15$). Cette propriété intéressante était attribuée, en premier lieu par Bragg, à la facilité du clivage et à la faible résistance au cisaillement du graphite du fait de sa structure lamellaire marquée par les faibles interactions entre les plans de base [BRAG 28]. Cette explication fut abandonnée à la suite d'observations ultérieures. En effet, le graphite et les matériaux carbonés perdent leur propriété lubrifiante sous vide. Dans ces conditions, le coefficient de frottement est élevé (peut atteindre 0,8) et il est associé à une usure importante.

4.1.1. Comportement tribologique de base

Savage a montré qu'une atmosphère contenant de la vapeur d'eau empêche les graphites (utilisés dans les balais de générateurs électriques) de perdre leur propriété lubrifiante (cf. Figure 27) et que la quantité d'eau nécessaire pour remplir ce rôle est conditionnée par la présence d'oxygène [SAVA 48, 51, 56].

En effet, ce dernier peut créer des complexes de surface oxygénés susceptibles de favoriser la physi-sorption des molécules d'eau [ANDR 70] [BLAN 97]. Des molécules organiques ainsi que l'oxygène peuvent aussi avoir un « effet lubrifiant » sur les graphites [SAVA 48, 56] [LANC 80, 81, 90]. Pour chaque gaz il existe une pression partielle critique au-delà de laquelle les graphites sont préservés de l'usure. Par ailleurs, des molécules telles que l'azote et d'autres gaz inertes ne sont pas efficaces [CAMP 48].

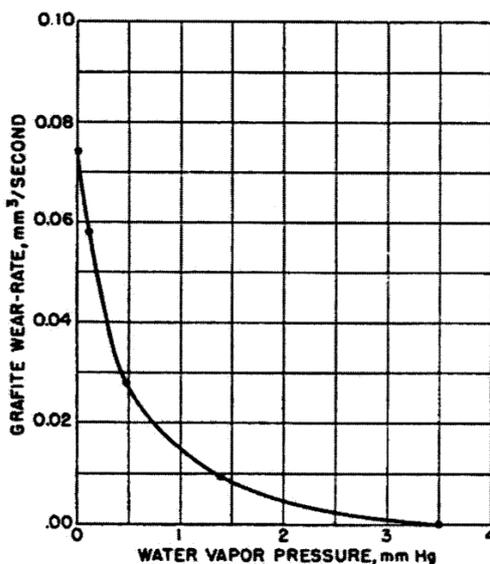


Figure 27. Influence de la vapeur d'eau sur l'usure du graphite [SAVA 48]

Par ailleurs, Midgley et Teer ont attribué la propriété lubrifiante des carbonés aux faibles forces existantes entre cristallites graphitiques au sein de ces matériaux qui peuvent être affectées par les phénomènes d'adsorption [MIDG 61]. A partir d'essais sous des conditions environnementales différentes Longley et al. [LONG 63] ont montré que le faible frottement des matériaux carbonés hautement graphitiques est dû à leurs faibles énergies de surface associées aux espèces adsorbées. De la même manière, ils ont observé que des matériaux carbonés faiblement graphitiques et non graphitiques peuvent présenter un frottement aussi faible. Ils ont donc conclu que l'anisotropie structurale du graphite n'est pas suffisante pour expliquer les propriétés lubrifiantes de ce dernier.

Plus récemment, Yen [YEN 95] a étudié l'effet de l'atmosphère sur le frottement des matériaux carbonés. A partir d'essais de frottement avec un système Pion/Disque à très faible vitesse (pour s'affranchir de l'élévation de température) et sous atmosphère contrôlée, il a pu montrer que, d'une part, la structure des matériaux intervient peu sur le comportement tribologique de base de ces derniers, il a donc confirmé que la structure anisotrope du graphite et son aptitude au clivage n'expliquent pas son frottement faible dans l'air. D'autre part, il a confirmé aussi que la vapeur d'eau joue un rôle de lubrifiant pour les matériaux carbonés. Cependant l'oxygène peut avoir un double effet : l'un est réversible lorsqu'il agit comme lubrifiant et fait baisser brusquement le frottement et l'autre est irréversible puisque le frottement peut augmenter lentement et continuellement (cf. Figure 28). Il a attribué ce phénomène à l'augmentation de l'aire réelle du contact due à une usure douce gouvernée par un processus tribochimique.

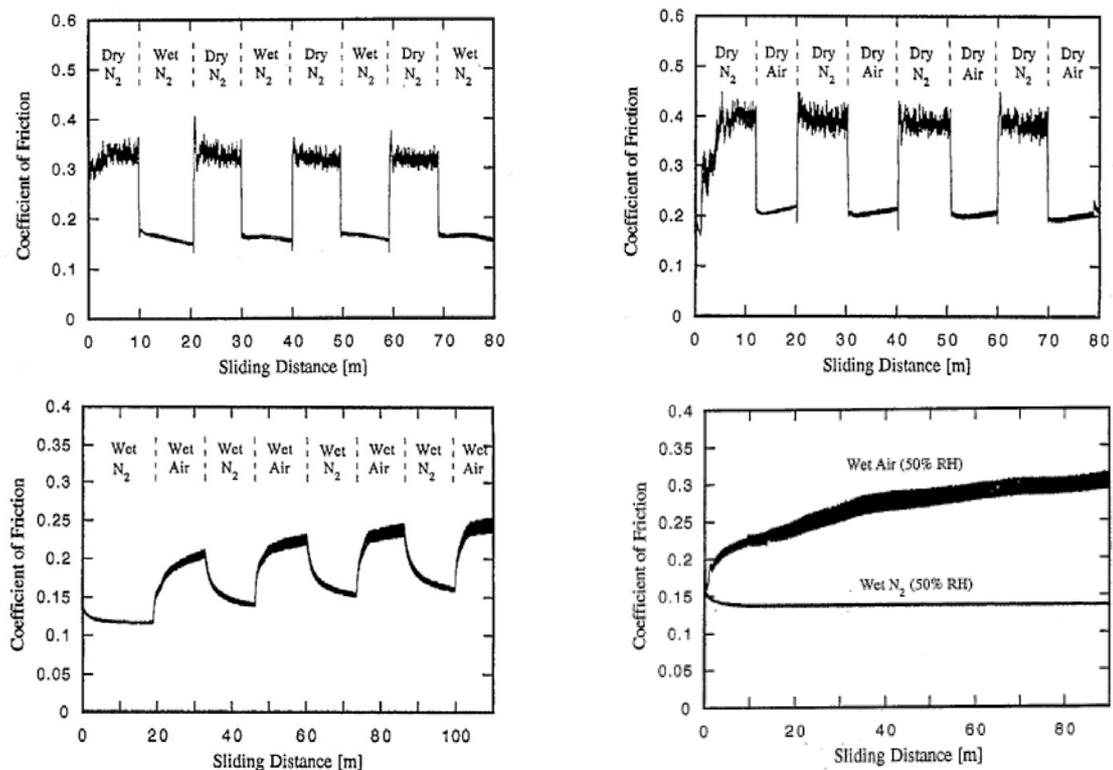


Figure 28. Influence de l'atmosphère ambiante sur le frottement d'un graphite [YEN 95]

Par conséquent, les propriétés tribologiques des matériaux graphitiques dépendent fortement de leurs interactions avec l'environnement, donc, essentiellement de leur physico-chimie superficielle et des phénomènes d'adsorption. Mais ces paramètres peuvent être modifiés par les conditions du contact d'où l'existence de phénomènes transitoires et de régimes différents de frottement et d'usure. Ces instabilités feront l'objet du paragraphe suivant.

4.1.2. Instabilités du frottement

Il a été montré qu'en dessous d'une certaine pression partielle critique de vapeur d'eau un frottement et une usure élevés des matériaux graphitiques sont inévitables [SAVA 48, 56]. De même Lancaster a constaté que l'action lubrifiante de la vapeur d'eau ne se manifeste que dans une plage donnée de températures du contact. Il a ainsi montré qu'il existe une combinaison critique de pression, vitesse et température pouvant établir un régime où les matériaux carbonés perdaient leur propriété lubrifiante et le coefficient de frottement devenait élevé. Ce passage à un tel régime était associé à une usure importante et une éjection de particules d'usure très fines en dehors du contact. Ce régime a été alors baptisé « **dusting** » en raison de la ressemblance de ces particules avec la poussière [LANC 75, 80, 81].

Deux régimes de frottement ont été donc identifiés, le premier correspond à un frottement faible où les propriétés lubrifiantes des graphites sont conservées, il est couramment appelé *frottement bas*, et le second correspond à un frottement élevé, généralement associé à une usure importante, il est appelé *frottement haut*. La transition entre ces deux régimes est souvent brutale, son origine et les mécanismes physiques la gouvernant sont très complexes. Plusieurs hypothèses ont été émises au sujet de cette transition mais aucune d'entre elles n'est complètement satisfaisante à cause de l'interdépendance des phénomènes thermo-mécaniques et physico-chimiques mis en jeu durant le frottement.

Lancaster a associé la transition à une température critique de contact entre aspérités qu'il a pu estimer, par la théorie de température flash, à 150-185°C pour les matériaux graphitiques et à 500°C pour les carbones non graphitiques [LANC 75]. L'obtention de la température critique dépend de plusieurs paramètres : d'une part, les conditions du frottement (pression, vitesse, température ambiante, propriétés thermiques du matériau...), d'autre part, les paramètres influençant le nombre, la taille et la distribution des aspérités dans le contact (rugosité, état de surface, formation de troisième corps, l'aire du contact...). Lorsque la température critique est atteinte, l'eau physisorbée est complètement désorbée et le régime de frottement haut se déclenche.

Mais cette vision paraît assez simpliste. En particulier, Savage [SAVA 48, 56] a estimé à 10% uniquement des surfaces frottantes qui sont recouvertes par une monocouche d'eau adsorbée et que d'autres molécules organiques non polaires (uniquement physisorbées

sur les plans de base) sont plus efficaces que l'eau pour préserver les graphites contre l'usure. Par ailleurs, selon Roselman et Tabor [ROSE 76] le frottement des matériaux graphitiques est directement lié à l'existence de forces d'adhésion entre les surfaces prismatiques (sites ayant des énergies de surfaces les plus élevées) si ces dernières sont désorbées. Ces forces d'adhésion sont nettement diminuées en présence de vapeur d'eau (ou d'autres molécules). Ce qui suggère une éventuelle chimi-sorption de molécules d'eau sur les sites actifs. Concernant les forces d'adhésion des plans de base faiblement énergétiques, elles restent faibles même à vide et n'augmentent que lorsqu'ils sont endommagés, donc après la création de nouvelles surfaces prismatiques (cf. Figure 29). En d'autres termes, le frottement haut est dû à l'existence de liaisons pendantes actives.

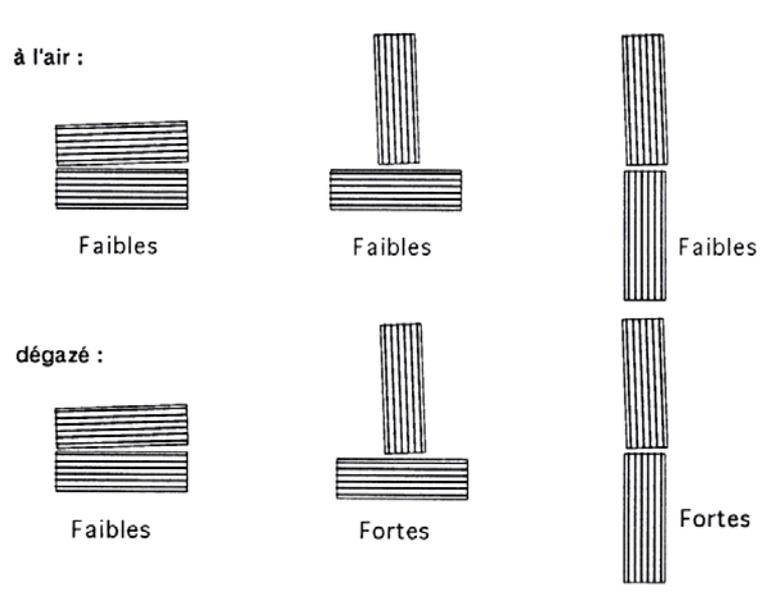


Figure 29. Interactions adhésives entre cristallites de graphite selon leur environnement et leurs orientations [BOWD 64]

Finalement, Lancaster et Pritchard [LANC 80, 81] ont proposé un modèle de « **réservoir** » pour expliquer la transition entre les deux régimes du frottement. Ils se basent sur le fait que la chimi-sorption sur les sites actifs fraîchement créés n'est pas direct mais alimentée par la migration de molécules initialement physisorbées sur les plans de base voisins jouant le rôle d'un réservoir. Ces molécules sont susceptibles de se déplacer vers les surfaces prismatiques à fur et à mesure de leur formation, l'énergie d'activation de la migration étant moindre que l'énergie de désorption. Lancaster a donc proposé le scénario suivant : le frottement crée constamment des surfaces prismatiques constituant des sites potentiels de chimi-sorption. Les molécules ayant le plus de chance d'être chimisorbées sont celles qui sont les plus accessibles du fait de leur proximité et/ou de leur mobilité (i.e. molécules physisorbées sur les plans de base). Lorsque la température critique est dépassée, les molécules d'eau physisorbées sont complètement désorbées et les réservoirs n'alimentent plus les liaisons pendantes fraîchement créées. Il en résulte l'accroissement de l'adhésion et l'agglomération des particules élémentaires issues de l'endommagement des premiers corps

par abrasion. D'où l'augmentation des contraintes de frottement et le passage à un régime de frottement haut.

Une conséquence importante de ces réservoirs est le retardement de la transition entre les deux régimes de frottement bas et haut. En effet, le matériau peut résister à une transition en fonction de la vitesse de consommation de ces réservoirs qui dépend des conditions du frottement et la pression partielle du contaminant. Bowden et Tabor [BOWD 64] avaient déjà montré que le temps de frottement bas est fonction du nombre de couches adsorbées d'acide stéarique (cf. Figure 30).

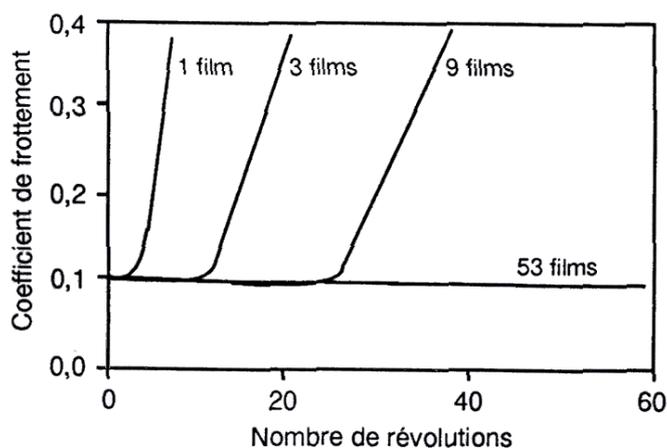


Figure 30. Retardement de la transition en fonction du nombre de couches adsorbées d'acide stéarique [BOWD 64]

Plus récemment, Lepage, Zaïdi, Paulmier et al. [LEPA 88] [ZAID 89, 90, 91] [PAUL 90] ont montré le rôle important de l'hydrogène comme gaz susceptible d'être chimisorbé et influencer le frottement. Ils considèrent, par ailleurs, que le processus de régulation du frottement tient plus à la vitesse de dissociation des molécules d'eau en radicaux OH et H lors de leur chimi-sorption qu'à leur mobilité à l'état physisorbé. Ces radicaux interagissent avec la surface carbonée pour former des complexes hydrogénés et hydroxylés sur lesquels d'autres molécules d'eau viennent se physisorber. La transition vers un frottement haut est effective si la quantité d'espèces physisorbées est insuffisante.

Ensuite, Zaïdi et Paulmier [ZAID 93, 95] ont conclu à l'issue d'autres travaux, que le frottement bas des graphites est dû à la combinaison de deux processus complémentaires : dans le premier les plans de base parallèles à la direction du frottement forment un film lisse sur les surfaces frottées ayant des propriétés tribologiques et une capacité de physisorption de gaz environnants intéressantes. Dans le second plus chimique, l'adsorption de gaz tels que l'oxygène, l'hydrogène et la vapeur d'eau (par dissociation des molécules) permet la passivation des liaisons pendantes et la diminution de l'énergie d'adhésion des surfaces frottées. Sous vide, le coefficient de frottement ne dépend pas de la température du contact (donc ni de la pression ni de la vitesse de frottement) car les énergies d'adhésion des surfaces frottantes restent constantes. Enfin, ils attribuent le

frottement haut sous air à l'augmentation de l'énergie d'adhésion des surfaces frottantes suite à la désorption des adsorbats par élévation de température.

4.1.3. Influence du troisième corps

Très peu d'études sur l'influence et l'évolution du troisième corps (appelé aussi *film de transfert*) sur le comportement tribologique des graphites ont été réalisées. Quelques constats sommaires ont été, cependant, rapportés dans la littérature. Selon Lancaster [LANC 75] les débris d'usure sont compactés en un film lisse couvrant les surfaces des premiers corps, ce film est nécessaire pour obtenir un frottement bas. De même, Zaïdi et Paulmier [ZAID 93, 95] ont corrélé la formation d'un film lisse formé de cristallites graphitiques orientées selon la direction du mouvement au régime de frottement bas (cf. paragraphe précédent). Mais dans la plupart des cas réels, le troisième corps constitue un film discontinu formé par des particules détachées des premiers corps qui peuvent être plus ou moins adhésives avec ces derniers ou cohésives entre elles. C'est dans cette voie que Brendlé et al. ont pu établir un modèle, à partir de l'étude du frottement graphite/acier et en utilisant des outils d'analyse d'images [BREND 90, 93, 94].

Le modèle de Brendlé intitulé « **modèle d'îlots fixes** », décrit l'agglomération de particules élémentaires autour de sites de nucléation fixes. Chaque agglomérat est alors assimilé à une aspérité contribuant à la fois à la résistance au frottement et à la portance. Cette dernière est attribuée à une résultante d'une indentation élastique (loi d'Hertz) de l'ensemble des agglomérats et d'une contribution dynamique due à l'angle d'attaque des agglomérats (création d'une force tangentielle locale) [BREN 90, 93]. L'existence d'un agglomérat résulte donc de l'équilibre entre la force de frottement locale tendant à l'éliminer, mais aussi aux forces adhésives s'exerçant à sa base qui le maintient donc immobile. Le comportement des agglomérats dépend aussi de l'environnement puisque la cohésion de ces derniers est fortement liée à l'état et à la durée de vie des liaisons pendantes. En effet, ces dernières si elles ne sont pas saturées par chimisorption, elles sont susceptibles de créer des liaisons covalentes inter particulaires très rigides. Ainsi, plus les liaisons pendantes sont abondantes plus la cohésion des agglomérats augmente, et plus les forces de frottements locales sont importantes (forces adhésives plus fortes) [DISS 97].

Selon Brendlé et al. [BREN 99], la formation d'un film de transfert constitué par un ensemble d'agglomérats fixes et de particules circulantes passe par trois phases (cf. Figure 31), à savoir :

- Une phase de **croissance** durant laquelle le volume de troisième corps croît en continu traduisant le détachement de particules élémentaires et la formation des agglomérats, cela suggère que toute particule détachée reste dans le contact ($Q_s=Q_i$ et $Q_n=0$),
- Une phase de **transition** durant laquelle la croissance du film est plus lente et marque un passage progressif vers un régime permanent. Lors de cette phase le débit d'usure est

déclenché mais la vitesse de formation du troisième corps reste supérieure à celle de l'usure ($Q_s = Q_i + Q_u$ avec $Q_u > 0$),

- Une phase **stationnaire** ou d'**équilibre dynamique** durant laquelle le volume du troisième corps reste constant, ce qui traduit l'équilibre entre détachement de particules et leur élimination du contact ($Q_s = Q_u$).

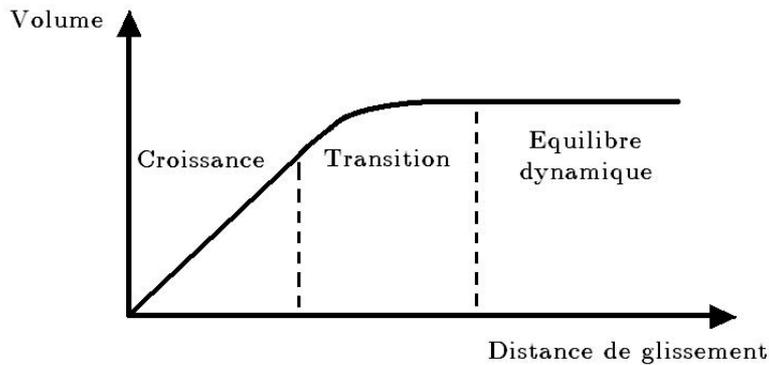


Figure 31. Phases de formation du troisième corps selon Brendlé et al. [BREN 99]

A partir de ce concept de stabilité du troisième corps, les auteurs ont essayé d'expliquer l'effet de ce dernier sur le frottement. En effet, selon eux les interactions adhésives semblent suffisantes pour former un film de transfert dès les premiers cycles de frottement, mais les aspérités formées ne sont pas capables de porter la charge dès le début. Il faut donc un certain temps avant que le film créé puisse porter la charge et de diminuer ainsi les interactions du frottement (accommodation de vitesses dans le volume du troisième corps).

4.1.4. Conclusion

L'étude du comportement tribologique des matériaux carbonés (essentiellement les graphites) a fait couler beaucoup d'encre. Tous les points de vue convergeaient à quelques détails près. Ce que nous pouvons retenir de ces études c'est que la propriété autolubrifiante du graphite sous air (régime de frottement bas et d'usure faible) est due à l'adsorption de vapeurs telles que la vapeur d'eau et l'oxygène. Cette adsorption permet en effet de saturer les liaisons pendantes très énergétiques et donc de diminuer leur énergie d'adhésion. Les liaisons pendantes seraient responsables d'un régime de frottement élevé et d'une usure importante. La transition entre les deux régimes est brutale et elle intervient s'il y a un manque de passivation des liaisons pendantes à la suite d'une désorption des molécules adsorbées ou d'une faible teneur de ces vapeurs dans l'environnement du contact. Ainsi, il a été démontré clairement que le comportement tribologique du graphite est en étroite relation avec les interactions entre les surfaces et l'environnement et qu'il est donc gouverné par les phénomènes d'adsorption. Néanmoins, les études des régimes de frottement et de l'usure n'étaient pas très complètes dans la mesure où il n'y a pas eu réellement des explications sur les mécanismes d'usure et surtout sur le rôle du troisième corps. En effet, ce

n'est qu'au cours de la dernière décennie que l'étude du troisième corps dans le cas d'un contact sec prenait plus d'ampleur, en même temps, l'étude des matériaux carbonés était essentiellement ciblée sur les composites Carbone/Carbone.

4.2. Cas des composites C/C

4.2.1. Introduction

Les propriétés tribologiques des matériaux composites C/C sont de plus en plus étudiées mais le nombre de publications reste limité. Comme les propriétés mécaniques et physico-chimiques de ces matériaux se rapprochent de celles du graphite, il en va de même pour leurs comportements tribologiques de base. Néanmoins, la complexité structurale et texturale des composites C/C rendent encore plus difficile la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du frottement. En particulier, d'autres paramètres s'ajoutent par rapport au cas des graphites tels que les natures des différentes fibres et des matrices, la porosité mais aussi les interfaces fibre/matrice et matrice/matrice. Le comportement tribologique des composites C/C a été étudié, dans la littérature, soit à partir de simulations de freinages (pour se rapprocher au plus près des conditions réelles) soit à partir d'essais de frottement continu avec des tribomètres Pion/Disque ou Disque/Disque. Les paramètres dont l'influence est la plus étudiée sont l'environnement, la nature du composite (structure, texture, précurseurs...) et la sévérité du contact (pression, vitesse, température). A l'issue des essais il est fréquent de trouver des caractérisations des surfaces frottées et/ou des particules d'usure.

4.2.2. Influence de l'environnement et de la température

Les composites C/C ne diffèrent pas des autres matériaux graphitiques puisque l'influence de l'environnement gouvernée par les phénomènes d'adsorption est très importante, ces derniers restent toutefois intimement liés à la température. Yen [YEN 95] a montré, que pour d'autres matériaux carbonés de la famille sp^2 , la vapeur d'eau et l'oxygène jouent le même rôle sur le comportement tribologique des composites C/C que dans le cas du graphite (cf. § 4.1.1). Il a aussi montré, dans d'autres travaux [YEN 96, 97] [ISHI 95] que les composites C/C possèdent un régime de frottement haut (avec dusting) sous atmosphère d'azote sec. Alors que sous air ambiant, au début le coefficient de frottement est généralement bas et stable, de l'ordre de 0,1 à 0,2. Une transition brutale est ensuite obtenue et fait passer le coefficient de frottement jusqu'à une valeur comprise entre 0,3 et 0,5. La valeur du frottement haut sous air reste inférieure à celle du frottement sous azote ce qui implique que l'oxygène joue aussi un rôle « lubrifiant » (jusqu'à 650°C) mais qui reste moins efficace que celui de la vapeur d'eau (cf. Figure 32).

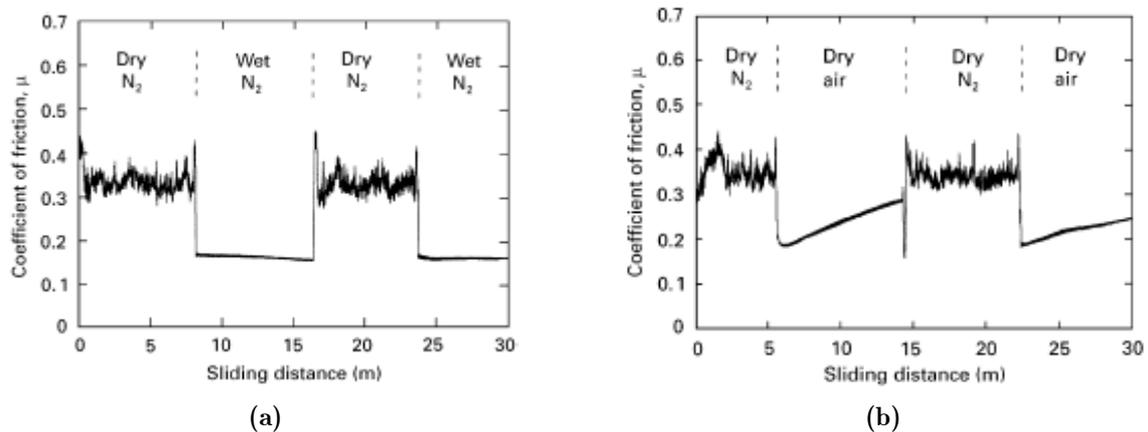


Figure 32. Influence de (a) la vapeur d'eau et de (b) l'oxygène sur le frottement des composites C/C [YEN 97]

Chen, Chern Lin et al. [CHEN 96A] ont étudié l'influence de la vapeur d'eau sur plusieurs types de composites C/C avec un dispositif Disque/Disque. Ils ont montré que plus l'humidité relative est élevée, plus la transition vers un régime de frottement haut est retardée et que les taux bas d'humidité relative conduisent à un taux d'usure et un frottement plus importants lors de la stabilisation de ce dernier après la transition.

Kustas et al. [KUST 95] ont testé des composites C/C 3D avec des essais de frottement alternatif sous vide ($6,7 \cdot 10^{-7}$ Pa) à la température ambiante et à 1000°C . Ils ont aussi testé les mêmes matériaux dans les mêmes conditions sous air ambiant (essai de référence). Ils ont remarqué que le frottement des composites à la température ambiante sous vide est très faible par rapport au frottement obtenu avec l'essai de référence. Par contre, le frottement sous vide à 1000°C s'est avéré aussi élevé (voir parfois supérieur) que ce dernier. Ils ont donc conclu que les gaz résiduels dans leur chambre à vide sont responsables du faible frottement obtenu dans les essais sous vide à température ambiante. Sous vide, à 1000°C ces contaminants se désorbent de la surface des composites et ne jouent plus leurs rôle de lubrifiants.

Yen et al. [ISHI 96] [YEN 97] ont étudié le comportement tribologiques de composites C/C sur une large gamme de températures (jusqu'à 1800°C). Ils ont prouvé, à l'issue d'essais de frottement en configuration Disque/Disque l'existence de trois régimes de frottement et d'usure (cf. Figure 33):

- Le régime d'usure « normale » : il correspond au régime de frottement bas et d'usure très faible attribué aux propriétés lubrifiantes des matériaux carbonés,
- Le régime de « désorption de la vapeur d'eau » : la transition du régime normal à celui-ci se passe généralement à une température de l'ordre de 150 à 200°C . Elle est attribuée à la désorption de la vapeur d'eau physisorbée sur les surfaces frottantes. Au cours de ce régime le frottement et l'usure sont élevés.

- Le régime de « désorption de l'oxygène » : le frottement est encore plus élevé que celui du régime précédent. La transition vers ce régime se passe à une température de l'ordre de 650 à 700°C. Cette transition rapide mais moins brutale que la précédente est attribuée à la désorption de l'oxygène chimisorbé sur les surfaces frottantes, ce qui a pour effet de laisser plus de liaisons pendantes non passivées d'où l'augmentation du frottement.

Les auteurs ont montré que les transitions d'un régime à un autre dépendent de la température mais pour chaque régime pris à part l'effet de la température reste négligeable. En effet, ceci est dû au fait qu'au sein d'un régime donné d'autres paramètres entrent en jeu dont le plus important est le troisième corps qui influence le frottement par sa rhéologie.

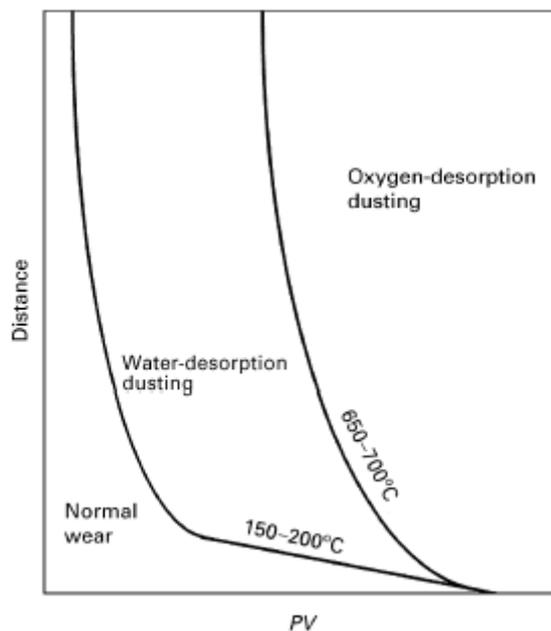


Figure 33. Les trois régimes de frottement sous air des composites C/C [YEN 97]

A titre indicatif, les auteurs ont réalisé deux essais de frottement sur le même matériau mais sous différentes pressions et vitesses mais ayant un profil de variation de température presque identique (cf. Figure 34). A l'issue de ces deux essais il s'est avéré que le frottement était très différent dans les deux régimes de frottement malgré l'existence d'une transition vers une température commune.

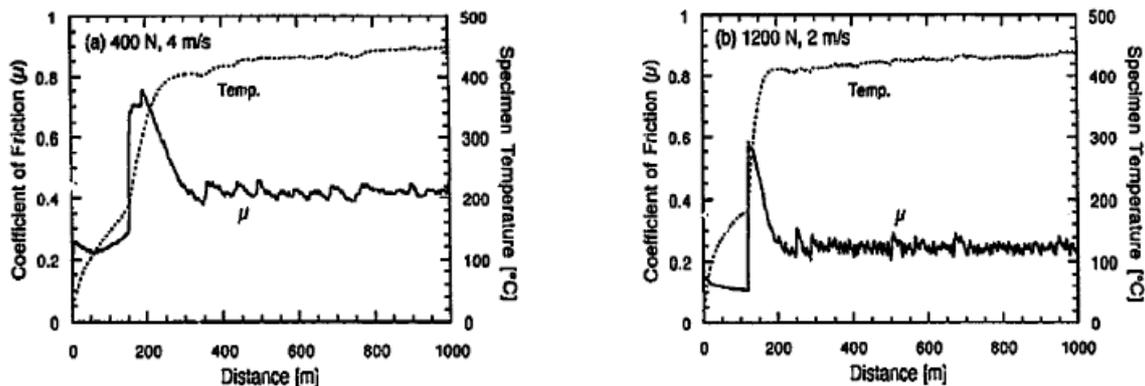


Figure 34. Différence de comportements d'un composites C/C sous conditions de pression et de vitesse différentes mais à variation de température similaire [ISHI 96]

Par ailleurs, dans la gamme des hautes températures ($> 450^{\circ}\text{C}$) les processus de gazéification du carbone entrent en jeu et la perte de masse des composites due aux phénomènes d'oxydation s'ajoute à l'usure.

4.2.3. Rôle de l'oxydation

Il est clair que si la température des composites C/C atteint des valeurs suffisamment élevées au cours du frottement, l'oxydation de ces derniers peut être déclenchée. Plusieurs cas se présentent : l'oxydation peut toucher les particules du troisième corps ou les premiers corps au niveau des surfaces frottantes uniquement, les surfaces latérales ou bien les deux. L'oxydation peut aussi agir soit pendant le frottement si l'atmosphère réactive peut accéder aux surfaces frottantes soit après ce dernier tant que la température de la masse et l'atmosphère le permettent. La gazéification du carbone par oxydation constitue une perte de masse pour le matériau, elle est par conséquent considérée comme une usure. Par ailleurs, l'oxydation modifie la chimie superficielle des composites C/C et affecte négativement leurs propriétés mécaniques. Elle peut donc avoir une influence non négligeable sur leur comportement tribologique. Cependant, dans la littérature l'influence de l'oxydation sur ce dernier est très peu étudiée.

Kimura et al. [KIMU 83] ont émis l'hypothèse, après l'étude des comportements tribologiques de différents composites C/C, que l'usure est gouvernée par un mécanisme abrasif si le coefficient de frottement est supérieur à 0,4. Par contre, si ce dernier est inférieur à cette valeur alors l'usure serait contrôlée par un mécanisme d'oxydation. Sans donner toutefois plus de précision sur ces mécanismes. Chang et Rusnak [CHAN 78] se sont intéressés à la contribution de l'oxydation à l'usure de composites C/C. Les essais ont été menés sur un système Disque/Disque sous différentes pressions partielles d'oxygène. Il a été montré que le taux d'usure dans l'air ambiant est plus que 4,5 fois supérieur à celui obtenu sous atmosphère inerte dans les mêmes conditions de frottement. Ils ont estimé que 60% de l'usure est due à la gazéification du carbone par oxydation (départ sous forme CO et CO_2). Ils prétendent que l'oxydation attaque et fragilise la surface et la sub-surface des matériaux

et peut donc favoriser l'usure par actions mécaniques (détachement de particules). Dans une autre étude, Chang [CHAN 82] s'est aussi intéressé à la corrélation entre l'usure et l'oxydation des composites C/C. En utilisant le même système que précédemment pour réaliser des essais de frottement, les taux d'usure ont été mesurés en terme de perte de masse et de diminution d'épaisseur des échantillons. Les taux d'usure obtenus par perte de masse ont été toujours plus élevés que ceux obtenus par diminution d'épaisseur. La différence est donc due à l'oxydation. Ensuite, en comparant les mesures d'énergie d'activation de l'oxydation du matériau étudié broyé en poudre fine (pour s'affranchir de la porosité) et celles du matériau massif, il a conclu que la diffusion de l'oxygène à travers la porosité du matériau est le paramètre prépondérant pour son oxydation (par rapport aux processus de chimisorption/désorption).

Blanco et al. [BLAN 97] ont évoqué l'influence de la gazéification dans la création de particules de troisième corps pendant le dusting. En effet, sous des conditions de hautes températures l'anisotropie structurale des surfaces des composites ne joue plus un rôle prépondérant dans la sélectivité de sites privilégiés d'oxydation. Les mécanismes de gazéification sont donc gouvernés essentiellement par la diffusion des molécules oxydantes sur la surface du composite et sa porosité. L'aspect de la surface de départ n'est pas trop affecté. Par contre, dans la gamme inférieure de température où la gazéification a lieu, l'anisotropie réactionnelle est à son maximum et des sites privilégiés sont attaqués préférentiellement par ce processus créant ainsi des macroporosités susceptibles de fragiliser la surface et permet donc de produire beaucoup plus de particules de troisième corps que dans le cas des hautes températures.

Dans le même esprit, Yen et Ishihara [ISHI 96] ont montré que la perte de masse due à l'oxydation commence dès 500°C malgré l'utilisation d'un inhibiteur d'oxydation sur les surfaces externes des matériaux testés. A partir de 1000°C l'inhibiteur d'oxydation se détruit et l'effet de l'oxydation atteint son maximum qui constitue 98% de la perte de masse totale du composite (cf. Figure 35).

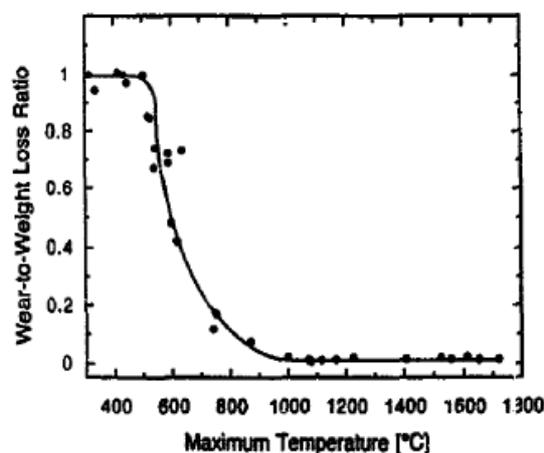


Figure 35. Pourcentage en fonction de la température de la perte de masse par oxydation par rapport à la perte de masse totale des composites C/C lors du frottement [ISHI 96]

L'utilisation d'inhibiteurs d'oxydation est très fréquente mais uniquement sur les surfaces latérales des disques de freins pour les préserver de la gazéification si la température de masse atteint des valeurs élevées selon les conditions d'utilisation des freins. Mais, beaucoup comme Yen et al. [ISHI 96] prétendent que l'oxydation touche essentiellement les bords des composites et non pas les surfaces frottantes car l'air ne parvient pas à s'introduire entre les disques (ce n'est peut être pas le cas si le système utilisé était différent par exemple Pion/Disque). Les inhibiteurs ne sont donc pas utilisés sur les surfaces de frottement car ils vont modifier le comportement tribologiques des matériaux et surtout ils vont être détruits au bout de quelques cycles par l'usure. Néanmoins il est intéressant de voir comment réagissent les matériaux en leur présence.

Gilmore [GILM 94] a justement essayé de voir cet effet sur ses composites C/C en imprégnant quelques uns d'inhibiteurs et quelques autres de catalyseurs d'oxydation. Il a remarqué à la suite d'essais de frottement sur un dispositif Pion/Disque que les catalyseurs favorisent la transition vers un frottement haut alors que les inhibiteurs la retardent. Cependant, les mécanismes gouvernant ces phénomènes restent délicats à interpréter car beaucoup de paramètres peuvent changer en même temps et l'effet des différents additifs pourrait être différent. D'ailleurs, plus récemment Soo-Jin Park et al. [PARK 02] ont étudié l'effet de l'ajout d'un inhibiteur d'oxydation (MoSi_2) à différentes concentrations dans un composite C/C sur son comportement tribologique. Dans leur cas le passage à la transition était accéléré. Ils ont trouvé que le matériau contenant uniquement 4% en poids d'inhibiteur d'oxydation avait une augmentation significative de sa résistance à l'usure par rapport au matériau pur, mais au-delà, cette différence diminue, pire encore à 20% le taux d'usure devient plus catastrophique (cf. Figure 36). Ils évoquent que l'inhibiteur d'oxydation agit sur les interfaces fibres/matrice et sur la formation et l'évolution du troisième corps au cours du frottement.

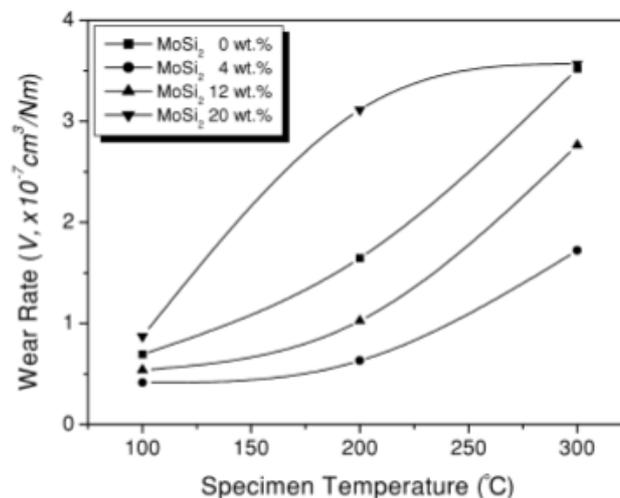


Figure 36. Evolution du taux d'usure en fonction de la température pour différentes concentrations de MoSi_2 [PARK 02]

4.2.4. Influence de la pression et de la vitesse

L'influence des paramètres mécaniques tels que la pression et la vitesse sur le comportement tribologique des composites C/C n'a pas été largement étudiée dans la littérature. Gilmore et al. [GILM 94] se sont intéressés à l'étude des phénomènes transitoires des régimes de frottement et d'usure de composites C/C utilisé en aéronautique à l'aide d'un dispositif Pion/Disque. En particulier, ils ont fait une large étude paramétrique en explorant l'espace Pression, Vitesse et Température (P, V et T). Le but était de trouver des conditions expérimentales adéquates pour avoir un régime de frottement stable et reproductible (bas ou haut). Ils se sont ainsi rendus compte qu'il existe des combinaisons (P_c , V_c , T_c) critiques au-delà desquelles des pics transitoires étaient déclenchés. La Figure 37 représente trois domaines correspondant à des régimes différents de frottement dans l'espace (P, V, T) à savoir : le régime de frottement bas et stable, le régime de frottement instable et le régime de frottement haut et stable. Par ailleurs, il faut signaler que les courbes obtenues sont bien spécifiques du matériau étudié, des conditions environnementales (humidité relative) et du tribomètre de l'étude. Elles ne constituent donc qu'une indication de tendance mais pas des abaques applicables pour d'autres études.

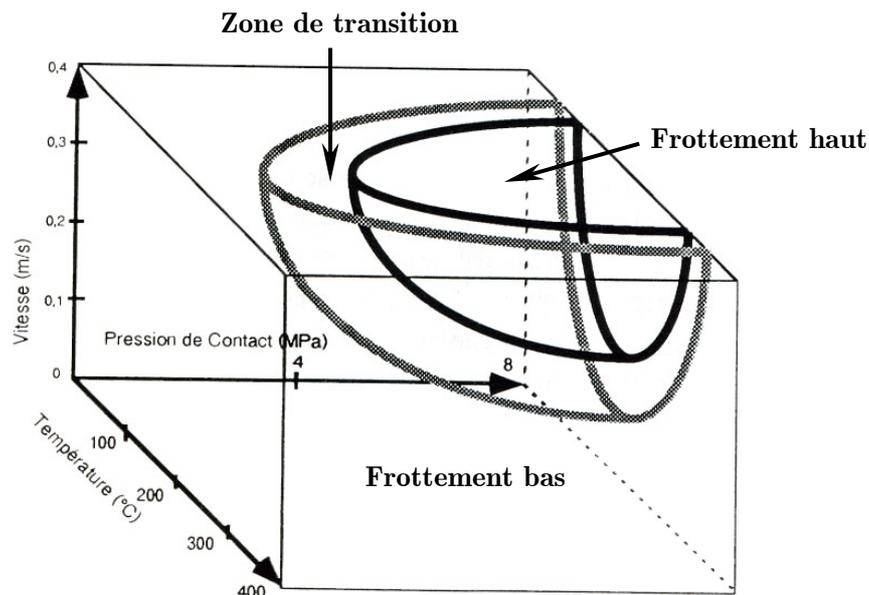


Figure 37. Volumes correspondant aux trois régimes de frottement dans l'espace P, V et T [GILM 94]

Chen, Chern Lin et al. [CHEN 96B] ont étudié trois variétés de composites C/C avec un dispositif d'essai Disque/Disque. A partir d'essais avec une même vitesse de 1,8 m/s et trois pressions différentes (1 - 1,7 et 2,4 MPa) les auteurs ont remarqué que l'augmentation de pression entraîne d'une part, l'accélération de l'apparition du dusting voire l'élimination du régime de frottement bas et d'autre part, l'augmentation de l'usure.

Yen et Ishihara [ISHI 96] ont obtenu les mêmes résultats concernant l'effet de la pression sur l'usure. En outre, ils ont montré que l'augmentation de la pression entraîne

aussi la baisse du coefficient du frottement moyen aussi bien sous air que sous azote (cf. Figure 38). Ils ont aussi remarqué que l'augmentation de la pression n'a pas d'influence notable sur l'amplitude du pic de la transition alors qu'elle entraîne la diminution de sa largeur (pris à mi hauteur). En d'autres, termes l'augmentation de la pression permet d'accélérer et favoriser l'établissement d'un régime permanent stable pendant le dusting.

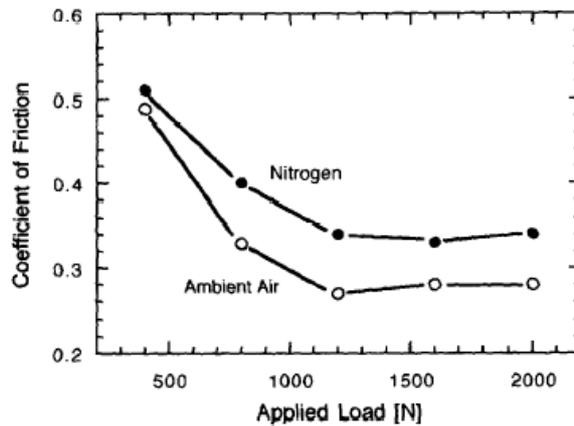


Figure 38. Influence de la charge sur le coefficient de frottement haut sous air et le coefficient de frottement sous Azote d'un composite C/C [ISHI 96]

Chen et Ju [CHEN 95A] ont étudié l'influence de la vitesse sur un composite PAN/brai 2D avec un système Disque/Disque en frottement continu sous une pression de 1,7 MPa et des vitesses de 800, 1100, 1400, 1700, 2000 et 2300 tr/mn (respectivement : 0,7 – 1 – 1,3 – 1,6 – 1,8 et 2,1 m/s). Pour les faibles vitesses ($< 1\text{m/s}$) le frottement reste bas et stable (0,1 à 0,2) et aucune transition n'avait été observée jusqu'à la fin des essais correspondant à une distance de glissement de 66 m. Pour les vitesses supérieures ou égales à 1,3 m/s des transitions vers un régime de frottement haut et une usure élevée ont été obtenues (cf. Figure 39 a). A partir de la vitesse de 1,8 m/s la vitesse ne semble plus affecter le comportement tribologique des matériaux étudiés. L'effet de la vitesse sur le déclenchement de transition est identique à celui de la pression puisque la transition arrive d'autant plus tôt que la vitesse est élevée. Par contre, l'augmentation de la vitesse ne semble pas affecter les valeurs du frottement dans les deux régimes de frottement. De même, l'usure reste identique en frottement bas pour les différentes vitesses mais elle est multipliée par un facteur de 10 à 100 à partir du passage de la transition (cf. Figure 39 b).

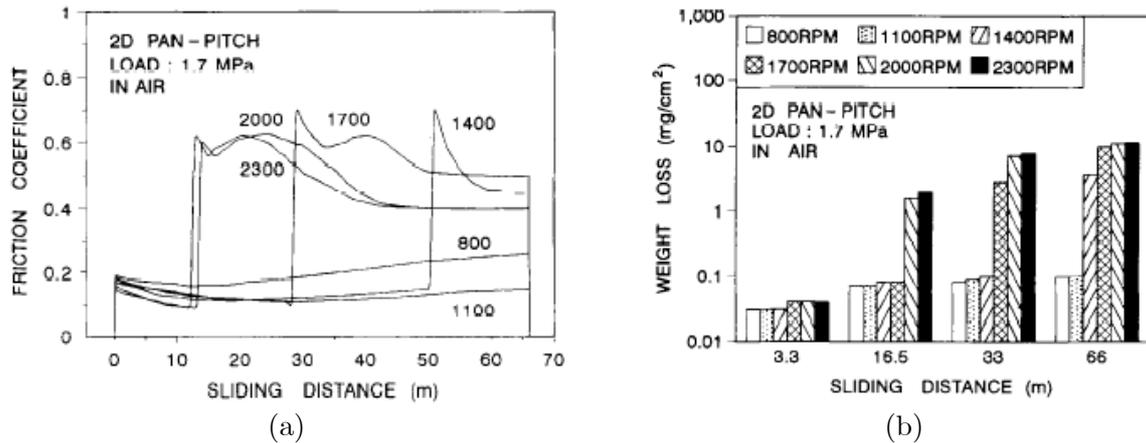


Figure 39. Influence de la vitesse sur le frottement (a) et l'usure (b) des composites C/C [CHEN 95A]

Plus récemment, Gomes et al. [GOME 01] ont confirmé ces résultats à partir d'essais sur un tribomètre Pion/Disque avec des composites C/C 2D sous air. Ils ont montré qu'en augmentant la vitesse de 0,5 à 3,5 m/s (entraînant aussi l'augmentation de la température) le taux d'usure augmente alors que le coefficient de frottement ne varie presque pas (cf. Figure 40).

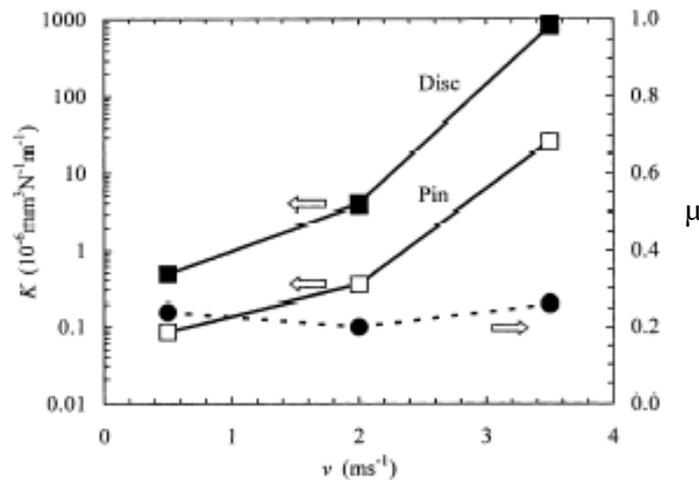


Figure 40. Influence de la vitesse sur le frottement et le taux d'usure des composites C/C [GOME 01]

A partir de ces études, la pression et la vitesse jouent à peu près un rôle identique sur le déclenchement de la transition d'un frottement bas vers un frottement haut et sur l'usure. En effet, l'augmentation de la vitesse et/ou de la pression a pour conséquence l'élévation de la température de contact. Ces deux paramètres vont donc agir d'une manière indirecte sur les phénomènes d'adsorption qui sont très importants dans le maintien d'un régime de frottement bas et stable.

Par contre, la pression a un effet sur le frottement (notamment au cours du dusting) alors que la vitesse ne semble pas l'affecter. Ceci est certainement dû à l'évolution du troisième corps pendant le frottement qui serait plus sensible à la pression que la vitesse. D'ailleurs, Yen et Ishihara [ISHI 96] ont fait la même constatation en remarquant que si la

pression augmente, l'épaisseur du troisième corps diminue (lors du dusting) alors que la vitesse a un effet limité sur ce dernier.

4.2.5. Formation du troisième corps

D'après Blanco et al. [BLAN 97], la formation du troisième corps, la taille et la forme de ses particules sont dépendantes de plusieurs paramètres dont les plus importants sont, lorsqu'il n'y a pas de processus de gazéification qui s'ajoutent :

- La vitesse relative de rotation entre les surfaces des disques de freins,
- La pression appliquée aux surfaces,
- L'état de surface initial avant frottement,
- Le type des fibres et de matrice utilisés dans la fabrication des matériaux,
- L'adhésion fibre/matrice et matrice/matrice.

Des études sur la relation entre l'évolution de la morphologie du troisième corps et les variations du frottement et ses différents régimes ont été réalisées sur une large gamme de composites C/C [CHEN 94, 95B, 96] [JU 94]. Les morphologies de troisième corps obtenus à l'issue d'essais de frottement continu sont identiques à ceux obtenus lors des simulations de freinage et sont associés aux mêmes régimes de frottement et d'usure.

4.2.6. Comportements en simulations de freinage

Les publications relatives aux simulations de freinage sont très peu nombreuses du fait qu'elles sont des études quasi-industrielles. Elles ont pour but de tester des matériaux dans des conditions se rapprochant de la réalité, de comparer les comportements tribologiques de différents matériaux notamment de point de vue de la variation du frottement et du taux d'usure. Ce type d'études est destiné, en général, à tester et qualifier les matériaux. Les bancs d'essai utilisés dans ces expériences permettent de reproduire les sollicitations de freinage avec une simulation de l'inertie due au poids de l'avion.

Les sollicitations de freinage aéronautique ont été abordées par Awasthi et Wood [AWAS 88]. Ils ont pu établir la variation du coefficient de frottement en fonction de la vitesse initiale du freinage dans toute la gamme des sollicitations (taxiage, service et RTO). Commencant à la valeur de 0,2 le coefficient de frottement augmente pour atteindre un maximum de 0,55 correspondant à une vitesse de 6 m/s puis diminue continuellement jusqu'à la valeur de 0,15 pour une vitesse d'environ 30 m/s. A partir d'observations des surfaces usées à l'issue de simulations de freinages, les auteurs ont fini par proposer un mécanisme d'usure des composites C/C où ils tiennent compte de la formation, de la délamination et de la régénération d'un film de troisième corps qui joue un rôle protecteur lors du frottement(cf. Figure 41).

Utilisant un tribomètre de laboratoire et un simulateur à l'échelle 1 Hutton, McEnaney et al. [HUTT 99] ont pu étudier l'évolution de la microstructure des particules d'usure formées au cours des différentes conditions de freinage (taxiage à froid, atterrissage de service et RTO). Le matériau étudié était un composite C/C PAN/CVI ayant une architecture complexe combinant une multitude de couches formées par des fibres longues tissées et des fibres courtes non tissées. La microstructure des particules récupérées après les essais de freinages a été étudiée par diffraction aux rayons X, Microscopie Optique à Lumière Polarisée et Microscopie Electronique à Balayage et complétée par l'analyse de la distribution de densité de ces particules. A l'issue de cette étude les auteurs ont conclu les faits suivants :

- Pendant le taxiage à froid le troisième corps formé est constitué par des petits fragments de fibres cassées mélangés dans du carbone désordonné. Cette phase désordonnée serait le résultat de l'endommagement de la matrice de pyrocarbone graphitique du composite sous l'effet des contraintes de cisaillement.
- Au cours de l'atterrissage de service les particules détachées sont transformées par les contraintes de cisaillement et des températures interfaciales plus élevées en une couche de troisième corps ayant une microstructure désordonnée qui ressemble à celle du taxiage à froid.
- Dans le cas des essais de RTO où la sévérité des sollicitations thermo-mécaniques est extrême, une réorganisation structurale du film de troisième corps est obtenue avec une texture fine en mosaïque, différente de celle de la matrice du composite de départ.

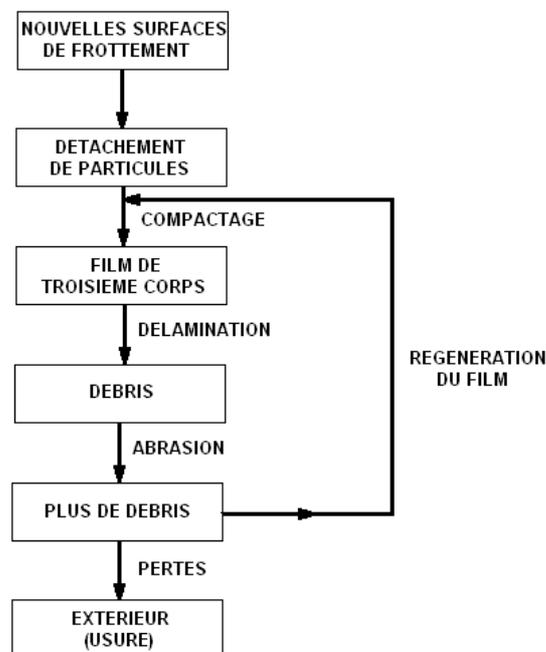


Figure 41. Mécanisme d'usure proposé par Awasthi et Wood [AWAS 88]

Cette étude a donc montré l'effet des sollicitations thermo-mécaniques sur l'évolution de la structure du troisième corps selon l'énergie du freinage. Cette évolution est certainement déterminante pour sa rhéologie. Ainsi, les auteurs ont pu souligner l'importance de cette dernière dans le comportement tribologique des composites C/C lors du freinage. D'autres études ont été spécialement axées sur des caractérisations de la morphologie du troisième corps afin d'expliquer les variations du frottement et de l'usure de ces matériaux.

4.2.6.1. Morphologie du troisième corps lors du freinage

Murdie et al. [MURD 91] se sont intéressés à la microstructure des surfaces frottées de composites C/C avant et après des simulations de freinage à trois niveaux d'énergie (basse, moyenne et haute). Ils ont remarqué l'existence de deux types de troisième corps selon la sévérité du freinage qui forment des successions de bandes noires mates et de bandes claires réfléchissantes. En effet, à basse énergie les bandes noires formées par un lit de poudre non cohésive constitué par des fragments de fibres et de matrice prédominent alors qu'à haute énergie les bandes claires constituées par un film lisse et cohésif prédominent. Les auteurs ont considéré que les particules des bandes noires entraînent une usure abrasive d'où l'augmentation du frottement et du taux d'usure, alors que les bandes claires et lisses jouent le rôle d'un lubrifiant solide.

Dans le même esprit, le comportement en freinage de différents types de composites C/C 2D (PAN/brai, brai/résine-CVI et PAN/CVI) a été étudié par Lee, Chern Lin, Ju et al. [LEE 96, 97, 99] [JU 00]. Les essais ont été réalisés à température ambiante sous une pression de 1,7 MPa et à des vitesses initiales de 1,3 et 1,8 m/s. Les surfaces des échantillons ont été polies et quelques unes d'entre elles ont été ensuite rodées par la suite par un passage à un frottement haut pendant une minute environ à la vitesse de 1,3 m/s. A la fin des essais les faciès d'usure étaient observés ainsi que des particules éjectées du contact. Ces travaux constituent la plus importante série d'études publiées de simulations de freinage des composites C/C.

Pour les trois types de matériaux, le frottement et l'usure étaient étroitement corrélés dans la mesure où plus le frottement est élevé (notamment après une transition bas/haut) plus l'usure est élevée. De même, le temps de freinage était très dépendant de la valeur de frottement : il est d'autant plus court que le frottement est élevé. En comparant le comportement des trois matériaux, les auteurs ont trouvé que le coefficient de frottement moyen le plus élevé est celui des composites PAN/résine-CVI. Ces derniers présentaient aussi le taux d'usure le plus haut puis, par ordre décroissant, celui des composites PAN/CVI et des composites PAN/brai. A l'issue de simulations de freinage successives il a été montré, d'une part, que les composites PAN/brai sont les plus performants (usure faible et stabilité du comportement). D'autre part, que les composites PAN/CVI et PAN/brai pouvaient retrouver un frottement bas alors que les composites PAN/résine-CVI ne le pouvaient plus après la première transition vers un frottement haut. Ils ont donc conclu que ces derniers

sont beaucoup plus sensibles à l'état d'endommagement superficiel dû à l'usure que les autres matériaux. Les auteurs n'ont pas donné d'explications sur l'origine de la différence de comportement de ces matériaux, mais on peut imaginer que la diversité structurale et texturale de ces composites et surtout les différences entre les interfaces fibre/matrice et matrice/matrice jouent un rôle important dans leurs comportements.

Par ailleurs, les auteurs ont particulièrement étudié l'influence de l'état de surface initial des échantillons avant les simulations de freinage ainsi que la morphologie des faciès d'usure. En effet, ils ont remarqué que pour un matériau et une vitesse donnés, les échantillons ayant des surfaces polies présentaient un frottement et une usure plus faibles que ceux qui ont été rodés. Ils ont aussi corrélé la morphologie du troisième corps avec le frottement et l'usure : si le frottement est bas alors le troisième corps forme un film fin, lisse et réfléchissant (Type I). Si le frottement passe par une transition vers un frottement élevé ou que le frottement est élevé dès le début, des bandes noires formées par un film épais de particules pulvérulentes non cohésives (Type II) coexistent avec des bandes claires formées par un film plus dense de particules compactées cohésives entre-elles et plus adhérentes aux premiers corps (Type III). Ce dernier est, en réalité le résultat du compactage des particules formant le troisième corps de Type II. Il possède une meilleure stabilité mécanique pendant le frottement et joue un rôle lubrifiant donc réduit le frottement et l'usure alors que les particules du troisième corps de Type II sont abrasives et font augmenter le frottement. La coexistence des troisième corps de Type II et III est à l'origine des fluctuations du frottement, ainsi si le Type III prédomine alors le frottement et l'usure diminuent mais lorsque le Type III se détériore ou que le Type II est prépondérant c'est le contraire qui se passe (cf. Figure 42).

Les particules d'usure issues du Type II et III sont de plus grandes tailles (jusqu'à 100 μm) et naturellement beaucoup plus abondantes que celles issues du Type I. Les auteurs ont donc conclu que l'état initial des surfaces est plus important que la température et l'humidité relative ambiante car il est déterminant pour la création d'un troisième corps jouant un rôle protecteur. Mais cette hypothèse n'est pas convaincante car le comportement du troisième corps lui-même dépend des sollicitations thermo-mécaniques qu'il subit et de ses interactions avec l'environnement.

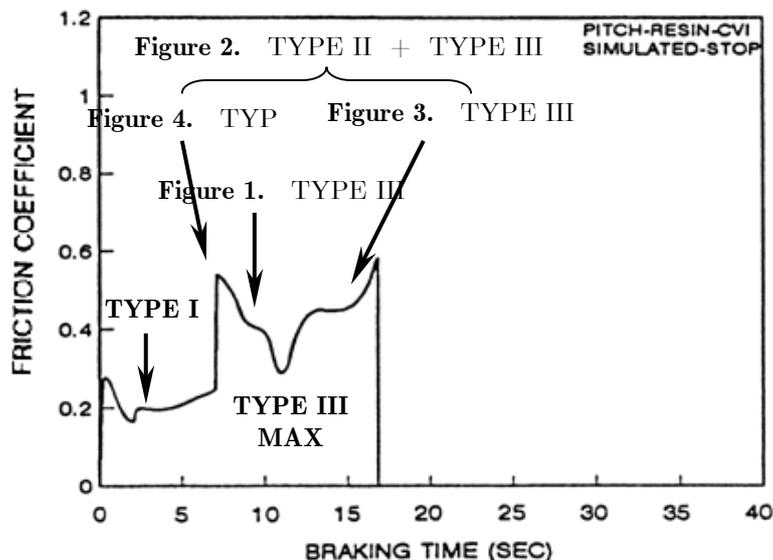


Figure 42. Corrélation frottement/type de 3^{ième} corps selon Lee, Chern Lin et al. [LEE 00]

4.2.6.2. Influence des propriétés thermo-mécaniques

D'autres travaux plus récents ont souligné l'importance des propriétés thermiques des composites C/C dans leurs performances en freinage. En effet, Byrne et Wang [BYRN 01] ont étudié les performances en simulation de freinage de quatre types de composites C/C : un 2D et trois 3D ayant comme différence leur diffusivité thermique selon l'axe Z perpendiculaire à la surface de frottement. Cette différence est obtenue en faisant varier le taux de fibres en Z puisque la diffusivité thermique des fibres de carbone est très élevée suivant leur axe (orientation des plans graphitiques). Les composites 3D notés A, B et D contenaient respectivement 5, 15 et 25 % de fibres en Z. Le composite 2D (0% de fibres en Z) était noté Y. Des simulations de freinage de taxiage à froid, de taxiage à chaud et d'atterrissage de service ont été réalisées. Dans tous les cas, plus la diffusivité thermique du composite était élevée plus la température mesurée au voisinage de la surface de frottement était basse. Ce qui démontre l'efficacité des fibres en Z à réduire la température superficielle durant le frottement. Lors du taxiage à froid, tous les matériaux ont eu un frottement bas (0,1 – 0,15) alors qu'en taxiage à chaud il y a eu des transitions vers un frottement haut. Les composites dont la diffusivité thermique est élevée avaient besoin de plus de sévérité du freinage pour subir les transitions de frottement. Les auteurs ont attribué ces transitions à la désorption de la vapeur d'eau. Concernant l'usure, ils ont constaté que plus les composites contenaient des fibres en Z plus leurs taux d'usure étaient faibles (cf. Figure 43) grâce à l'augmentation de leurs résistances en cisaillement.

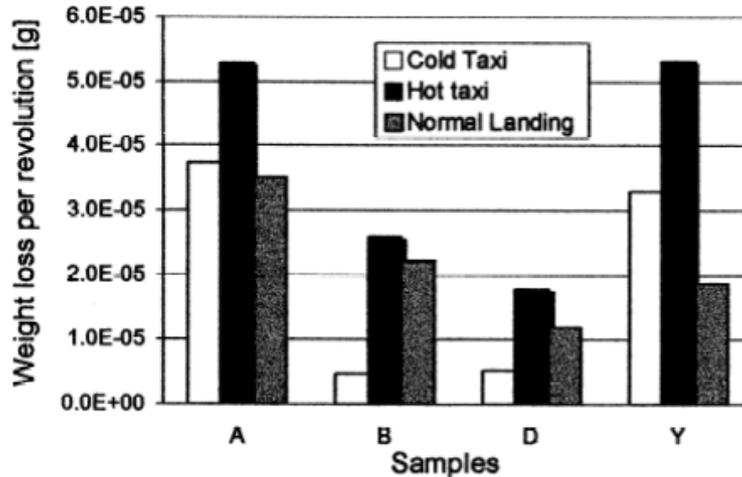


Figure 43. Usure des matériaux étudiés dans les différentes conditions de simulations de freinage [BYRN 01]

A l'issue des simulations de taxiage à chaud des traces d'oxydation du composites sur les bords des disques au voisinage des surfaces de frottement ont été observées. Cette oxydation est plus prononcée pour les composites ayant le moindre taux de fibres en Z, et pour un matériau donné le bord intérieur était plus oxydé que le bord extérieur car ce dernier est plus exposé à l'air. L'usure plus prononcée des matériaux pendant le taxiage à chaud par rapport à l'atterrissage de service, quoique ce dernier soit plus énergétique, suggère que l'oxydation joue un rôle mineur dans le processus de l'usure des composites C/C dans la configuration Disque/Disque pendant le freinage. Par ailleurs, après les simulations de freinages les surfaces frottées des matériaux avaient un aspect poli, ce qui amène les auteurs à suggérer que des particules nanométriques sont détachées pendant le frottement.

4.2.6.3. Conclusion

Ces différentes études ont fait souligner que le comportement des composites C/C en simulations de freinage dépend essentiellement de la formation et la rhéologie du troisième corps elles-mêmes dépendantes de la nature du matériau et de ses propriétés thermo-mécaniques et physico-chimiques (structure, texture, état de surface...). Il a été clairement démontré qu'un troisième corps lisse et fin permet de maintenir un frottement bas si les conditions thermo-mécaniques sont favorables. Un troisième corps épais et pulvérulent favorise l'augmentation des contraintes de frottement et l'usure par abrasion. Si les conditions de frottement sont plus sévères ce type de troisième corps peut être compacté et transformé en un film cohésif et dense pouvant jouer un rôle lubrifiant et diminuant ainsi le frottement et l'usure. D'un point de vue structural, le carbone du troisième corps a généralement une phase désordonnée à cause de l'effet des sollicitations mécaniques (broyage, cisaillement...) mais lorsque les conditions sont extrêmes (cas du RTO) il peut y avoir une « graphitisation » partielle de ce dernier. D'autres propriétés du matériau telle que la présence de fibre en Z qui confère au matériau une plus grande résistance au

cisaillement et augmente sa diffusivité thermique, peuvent aussi jouer un rôle important dans le comportement en freinage des composites C/C. Mais ces propriétés influent indirectement sur la formation du troisième corps et les interactions du matériau avec son environnement.

4.2.7. Influence des propriétés des matériaux

La nature des fibres et des matrices, la structure, la texture, l'architecture (orientation des fibres...), la densité (porosité) des composites C/C sont très importantes dans la détermination des propriétés macroscopiques de ces matériaux (thermiques, mécaniques et physico-chimiques). Ils le sont naturellement pour leurs propriétés tribologiques.

4.2.7.1. Géométrie du renfort fibreux

L'orientation des fibres dans les composites influence leurs propriétés thermiques dont l'importance a été vue dans le paragraphe 3.2.6.2. Shim et al [SHIM 92] ont réalisé des essais sur un dispositif Pion/Disque. Le disque était en acier et les pions en composites 1D Ex-brai/matrice époxy, élaborés avec trois orientations différentes : longitudinale, transversale et normale au plan de glissement. Pour des vitesses allant de 0,007 m/s jusqu'à 5 m/s, les auteurs ont remarqué que les pions ayant des fibres normales présentent le coefficient de frottement le plus élevé. Alors que les pions ayant des fibres longitudinales présentent les taux d'usure les plus élevés. Le même résultat est obtenu par Elliott et al. [ELLI 99] qui ont trouvé qu'un composite C/C 1D dont l'orientation des fibres est parallèle à la direction de glissement (longitudinale) a un taux d'usure dix fois supérieur à celui du même composite dont l'orientation des fibres est perpendiculaire à la direction du glissement (transversale). De même, Kustas et al. [KUST 95] ont obtenu des résultats similaires mais uniquement pour de faibles charges. Ils ont observés que l'orientation des fibres dans le cas de fortes charges n'a plus d'influence notable. D'autres paramètres peuvent, en effet entrer en jeu tel que la création du troisième corps par la rupture des fibres puisque la résistance mécanique de ces dernières dépend de la direction des sollicitations. Vu que l'orientation des fibres agit sur beaucoup de paramètres à la fois (thermo-mécaniques et physico-chimiques), l'interprétation des résultats devient très délicate. Mais une des hypothèses avancées est que l'orientation des fibres conditionne l'orientation des plans graphitiques par rapport aux surfaces de frottement qui modifient l'aptitude du matériau à former des liaisons pendantes et ses interactions avec son environnement.

4.2.7.2. Liaison Fibres/matrice

Ce paramètre est très logiquement l'un des plus importants dans la détermination de la résistance d'un composite C/C à l'usure. La liaison fibre/matrice est aussi dépendante de plusieurs autres paramètres à savoir : la nature des fibres et des

matrices et leur mise en œuvre. Par ailleurs, puisque la majorité des composites sont densifiés sur plusieurs cycles et parfois avec des matrices différentes, l'interface matrice/matrice n'ayant jamais fait l'objet d'une étude particulière peut aussi constituer un paramètre non négligeable de même ordre d'importance que l'interface fibre/matrice. Ju et Murdie [JU 93] ont constaté qu'il peut y avoir de nombreux vides au niveau des interfaces fibre/matrice ce qui contribue à l'affaiblissement de leurs liaisons. Cette faiblesse pourrait être avantageuse pour faciliter la formation d'un film de troisième corps mais elle est néfaste pour l'usure du composite. Dans le même esprit, Kim et al [KIM 93] ont étudié deux types de composites constitués de fibres Ex-PAN et d'une matrice en pyrocarbone laminaire lisse pour l'un et isotrope pour l'autre. Le premier composite présentait des taux d'usure nettement plus élevés que le second qui possède des liaisons fibres/matrice plus fortes. Néanmoins, ces résultats sont à considérer avec précaution puisqu'il y a eu un changement structural important de la matrice dans les deux cas. D'ailleurs, Gilmore [GILM 94] a constaté qu'une diminution du taux de graphitisation permet d'abaisser la limite de la transition (donc l'accélérer). Or, un taux de graphitisation plus élevé signifie une plus faible adhésion entre les fibres et la matrice.

Les liaisons fibres/matrice dépendent aussi des traitements de surface que peuvent subir les fibres avant l'étape de densification afin d'augmenter leurs capacités d'adhésion avec la matrice. Elliott et al. [ELLI 99] ont procédé à de longs essais de frottement à faible vitesse de plusieurs pions en composites C/C 1D contre des disques en acier. Ils ont étudié l'évolution des comportements tribologiques (valeur du frottement et taux d'usure) des pions par rapport à leurs différences structurales et liaisons fibres/matrice. En effet, ils ont constaté qu'un traitement thermique à haute température (2200°C) fait chuter le taux d'usure du composite alors que le coefficient de frottement varie peu comparé à un composite traité uniquement à 1000°C. Les pions ayant des fibres traitées (surface légèrement oxydée) ont un frottement plus faible mais un taux d'usure plus élevé que celui ayant des fibres non traitées. Les composites à fibre Ex-braï ont un frottement plus élevé et un taux d'usure très supérieur aux composites à fibre Ex-PAN. Enfin, les pions dont la matrice est à base de résine possèdent un taux d'usure inférieur à ceux ayant des matrices à base de braï pour un frottement légèrement supérieur.

Si les liaisons fibre/matrice sont importantes, surtout pour l'usure du composite, les paramètres dont elles dépendent le sont aussi notamment la microstructure et la texture (porosité) des composites. En effet, plus le matériau est poreux plus il contient de défauts et sa résistance mécanique est moindre. Par conséquent, plus le composite est dense plus il aura une meilleure résistance à l'usure. Ce qui a été montré par Chen et Ju. [CHEN 94] en comparant deux composites 2D de même nature dont la seule différence est leur densité (respectivement 1,55 et 1,81). Ils ont été testés à l'air en configuration Disque/Disque sous une pression de 1,7 MPa et une vitesse très faible de 0,063 m/s sur une distance de 66 m. Le composite ayant une plus forte porosité était en régime de frottement haut contre un frottement bas du composite à plus forte densité avec un taux d'usure qui était douze fois plus élevée.

4.2.7.3. Conclusion

Toutes les propriétés thermo-mécaniques et physico-chimiques des composites C/C ont une influence plus ou moins importante sur leurs comportements tribologiques. Mais en réalité toutes ces propriétés sont déterminées par la microstructure et la texture du matériau donc elles sont toutes liées entre elles. Il est très difficile de changer une seule propriété à la fois sans en modifier d'autres, d'où la difficulté d'interprétation de l'influence de l'une de ces propriétés. Figure 44 présente un diagramme portant sur un exemple des conséquences d'un changement de propriété d'un composite C/C, en l'occurrence le changement du taux de fibres normales (perpendiculaires à la surface de frottement). La seule augmentation du taux de fibres en Z a pour effet de modifier une multitude de propriétés thermo-mécaniques et physico-chimiques.

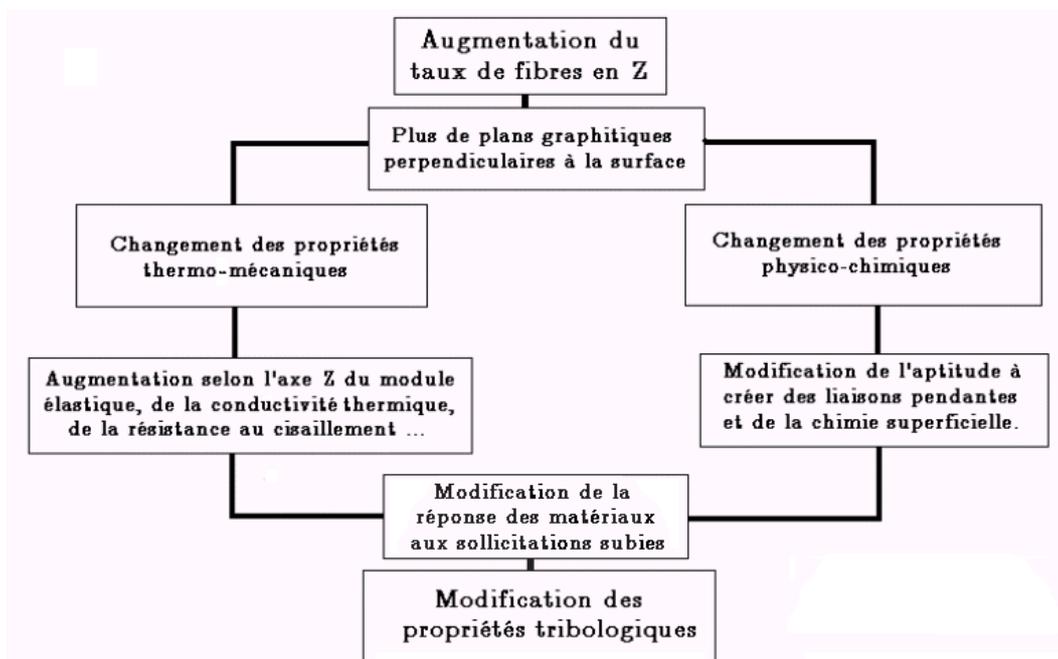


Figure 44. Effet d'un exemple de changement d'une seule propriété d'un composite C/C

4.3. Conclusion

Notre recherche bibliographique a permis de relever un nombre assez faible de publications traitant le comportement tribologique des composites C/C. Ceci résulte à la fois de la complexité du sujet et d'une situation de concurrence entre les industriels, les obligeant à une certaine réserve quant à la publication d'informations sensibles. La majorité des travaux recensés relèvent d'études paramétriques classiques sans aborder réellement les questions fondamentales posées par le problème des instabilités du frottement et de l'usure de ces matériaux. Sachant que la quasi totalité des paramètres (thermiques, mécaniques et physico-chimiques) influençant le comportement des matériaux semble très interdépendants, leur découplage s'avère très délicat. D'où la grande difficulté dans l'identification des vrais paramètres significatifs.

Cependant, l'analyse des travaux concernant le frottement des composites C/C révèle des similitudes avec ceux concernant les graphites (régimes de frottement bas et haut avec l'existence d'une transition brutale). En particulier, l'influence de l'environnement du contact s'est avérée aussi importante que dans le cas de ces derniers. Les phénomènes d'adsorption jouent donc un rôle primordial dans le comportement tribologique des composites C/C. Bien que l'effet de l'environnement ne puisse à lui seul expliquer tous les phénomènes gouvernant le comportement tribologiques des composites C/C, une meilleure compréhension des interactions du matériau avec son environnement notamment durant le frottement constitue une étape nécessaire.

5. Conclusion générale

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté un résumé bibliographique nécessaire pour la conduite de cette étude. Nous nous sommes ainsi penché, d'abord sur la connaissance fondamentale des matériaux composites C/C, en particulier, de point de vue de leurs propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques. Ensuite, nous nous sommes focalisés sur les travaux publiés concernant le comportement tribologique des matériaux graphitiques dont fait partie les composites C/C.

Ces travaux présentent, en générale, des études paramétriques et montrent l'influence d'une multitude de paramètres sur le comportement des matériaux testés. Parmi ces paramètres nous pouvons citer :

- *Les paramètres physico-chimiques* : l'environnement gazeux du contact (gaz inertes, humidité, vide...), traitements physico-chimiques (inhibiteur d'oxydation...),
- *Les paramètres mécaniques* : pression ou charge appliquée, vitesse de glissement,
- *Les paramètres thermiques* : température imposée, température mesurée...,
- *Les paramètres matériaux* : architecture fibreuse (orientation ...), nature des fibres et des matrices, microstructure, texture, densité, mise en œuvre, propriétés mécaniques ou thermiques des matériaux...,
- *Les paramètres tribologiques* : état initial des surfaces frottées obtenu par des rodages ou de polissages différents...,

Néanmoins, la majorité des travaux s'accorde sur l'importance de l'environnement gazeux du contact. Ce qui suggère que la chimie superficielle des surfaces frottantes y joue un rôle extrêmement important. Par ailleurs, ce que nous pouvons retenir en plus de ces travaux, concernant aussi bien sur les matériaux graphitiques que les composites C/C :

- Le comportement tribologique de ces matériaux présente deux régimes de frottement : bas ($< 0,2$) avec une usure faible et haut ($> 0,3$) avec une usure élevée et dusting (éjection des particules détachées assimilable à la poussière),
- Une transition de frottement fait passer le frottement bas au frottement haut à une température de l'ordre de 150-200°C qui correspond à la température de la désorption de la vapeur d'eau physisorbée. La présence de cette dernière (avec d'autres vapeurs adsorbées comme l'oxygène) est, en effet, nécessaire pour l'existence d'un régime de frottement bas et d'une usure faible,
- Le déclenchement de la transition est donc le résultat d'une désorption complète de la vapeur d'eau dont la carence ne permet plus de « passiver » les liaisons pendantes très énergétiques créées, ce qui entraîne la hausse des interactions adhésives entre surfaces frottantes et ainsi l'augmentation du frottement,
- Le troisième corps peut, dans certains cas (notamment une configuration Disque/disque), former un film protecteur (lisse et cohésif), dont la rupture peut entraîner la hausse du frottement et de l'usure,

Ces travaux montrent bien la difficulté d'identifier les paramètres significatifs gouvernant le comportement tribologique des composites C/C. Bien que, l'environnement gazeux du contact semble être la piste privilégiée, la complexité du problème réside surtout dans l'interdépendance des paramètres mécaniques et physico-chimiques, ce qui ne permet pas d'en varier expérimentalement un seul à la fois. S'ajoute à cela l'hétérogénéité du matériau qui fait que plusieurs paramètres agissent à des échelles différentes parfois simultanément. Ainsi, il n'y a pas eu parmi ces travaux, ceux qui ont pu considérer le problème dans sa globalité et découpler les actions mécaniques des actions physico-chimiques afin de pouvoir appréhender le fonctionnement de la tribologie des composites C/C.

6. Contexte scientifique

Après avoir présenté dans les paragraphes précédents l'essentiel des travaux publiés dans la littérature nécessaires pour entamer cette étude, nous allons présenter dans ce paragraphe les travaux réalisés dans le cadre du CPR « friction des composites C/C » qui constitue le cadre scientifique dans lequel s'intègre cette étude. Ces travaux constituent des approches différentes mais complémentaires et pouvant servir comme références dans l'avancement de cette étude.

Dans le cadre du CPR, plusieurs axes de recherches ont été retenus pour essayer d'étudier l'ensemble des phénomènes mis en jeu au cours du frottement et l'usure des matériaux à disposition selon la compétence de chaque laboratoire participant. Les études sont théoriques et expérimentales concernent des aspects mécaniques, tribologiques et

physico-chimique. Pour des raisons de confidentialité les résultats de ces travaux ne seront pas présentés sauf ceux en relation avec les travaux de cette étude.

En effet, d'après la bibliographie, l'importance de l'environnement du contact vis à vis du frottement et de l'usure des matériaux C/C n'est plus à prouver. Cependant la nature exacte des échanges entre les matériaux et les gaz environnants dans le contact n'a jamais fait l'objet d'une étude spécifique. Un spectromètre de masse fonctionnant sous pression atmosphérique s'avère donc nécessaire pour pallier cette carence et arriver finalement à ouvrir la voie à la compréhension de phénomènes faisant objet de spéculations et d'hypothèses notamment concernant les interactions avec l'oxygène et la vapeur d'eau, la gazéification ou non du carbone pendant le frottement... Par ailleurs, une meilleure connaissance des actions physico-chimiques sur le comportement tribologique des composites C/C constituerait un pas de plus pour essayer de les découpler des actions mécaniques.

Dans ce contexte, une collaboration a été décidée entre le *Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Solides* de l'INSA-LYON (actuellement LaMCoS et Ex LMC) et le *Centre de Recherche sur la Matière Divisée* d'Orléans (CRMD) afin de mettre en œuvre ce «défi scientifique» en alliant les compétences du premier en tribologie des contacts secs et celles du second dans les caractérisations des matières divisées en particulier les matériaux carbonés. La principale difficulté qu'avait rencontrée les deux laboratoires était de prouver d'abord la faisabilité et la possibilité de réaliser des mesures exploitables avec le couplage d'un spectromètre de masse au tribomètre Pion/Disque dont dispose le LaMCoS (le montage expérimental sera présenté en détail dans le chapitre suivant). Les mesures «mécaniques» peuvent être donc complétées par des mesures «physico-chimiques». Catherine Monéger (Post-Doc pendant six mois) avait donc pour but de réaliser cette tâche et d'ouvrir un axe directeur des objectifs à atteindre à partir des résultats obtenus dans ses travaux.

C.Monéger a tout d'abord réalisé des essais exploratoires en faisant varier quelques paramètres mécaniques et thermiques, spécialement la vitesse de rotation du disque et la température des éprouvettes testées imposée par chauffage additionnel. Dans un deuxième temps, des observations des surfaces frottées et des particules éjectées du contact ont été réalisées par différentes techniques afin de permettre de choisir celles qui sont les plus adaptées aux besoins des investigations futures. Le matériau G était le plus travaillé, les conditions d'essais étaient les suivantes :

- Des vitesses linéaires de 0,25, 0,5 et 2 m/s,
- Pression apparente de contact de 0,5 MPa,
- Températures de chauffage additionnel jusqu'à 250, 300 et 400°C,
- L'environnement du contact était essentiellement de l'air ambiant et parfois de l'azote en surpression dans l'enceinte actuelle montée sur le tribomètre.

Les résultats obtenus sont très intéressants notamment une corrélation forte entre les échanges gazeux et les régimes de frottement. Les mesures des variations des pressions partielles des gaz en fonction du temps sont très significatives et permettent un suivi qualitatif des phénomènes observés. Le troisième corps présent sur les surfaces frottées apparaît isotrope sous microscope optique à lumière polarisée. Les analyses par XPS des surfaces usées du matériau G révèlent une concentration atomique d'oxygène de l'ordre de 7 à 8% contre 10 à 12% sur les particules éjectées et ce pour toutes les vitesses testées avec une élévation de température jusqu'à 400°C. A titre de comparaison le cœur du matériau brut contenait environ 5% d'oxygène atomique. L'analyse texturale des particules d'usure a révélé une surface BET de ces dernières de l'ordre de 270 m²/g pour le matériau NG, environ 380 m²/g pour le matériau G sous air et environ 240 m²/g pour le matériau G sous azote toutes conditions égales par ailleurs. Le diamètre moyen des pores est de l'ordre de 70 Å quel que soit l'échantillon considéré. La taille moyenne des particules éjectées varie majoritairement entre 15 à 30 µm pour le matériau NG et de 30 à 50 µm pour le matériau G sous air (environ 100 µm sous azote). Leur microstructure est composée d'une phase désordonnée à hauteur de 90% environ dans le cas des deux matériaux ce qui veut dire que le troisième corps éjecté perd toute mémoire ou presque de son matériau d'origine.

Les travaux de C.Monéger était donc l'étape préliminaire pour engager un ensemble d'actions dans le cadre des travaux de thèse présentés dans ce mémoire. Le bien fondé de cette démarche expérimentale (le couplage d'un spectromètre de masse à un tribomètre Pion/Disque) était ainsi démontrée et les résultats qui en découlent sont très intéressants et constituent un grand pas en avant pour avancer dans la compréhension des interactions de l'environnement du contact avec les matériaux composites C/C au cours du frottement. Néanmoins des efforts supplémentaires devraient être réalisés avant de continuer dans cette voie notamment l'amélioration du montage expérimental, la maîtrise de l'outil de spectrométrie de masse et la reproductibilité des phénomènes observés.

7. Objectifs de la thèse

Pour aborder un domaine tel que la tribologie des composites C/C où de très nombreux paramètres, dont quelques-uns sont peut être encore inconnus, entrent en jeu il serait fastidieux de faire une étude paramétrique pour relever l'influence de l'ensemble des paramètres choisis sur le comportement des matériaux à tester. Sachant que plusieurs études de ce genre ont été déjà entreprises et publiées dans la littérature sans arriver toutefois à avancer significativement dans la compréhension des phénomènes physiques contrôlant le frottement et l'usure des composites C/C. Ceci est dû au fait que tous les paramètres sont interdépendants et qu'il est difficile de faire varier expérimentalement un seul paramètre à la fois. Dans la bibliographie comme dans quelques travaux du CPR, l'influence de l'environnement, en particulier l'oxygène et la vapeur d'eau, sur le comportement tribologique des composites C/C est prouvée mais son mode d'action reste inconnu et difficilement accessible. La seule méthode expérimentale capable de faire avancer les

investigations dans ce domaine est la spectrométrie de masse qui permet d'analyser l'évolution de la composition gazeuse dans le contact pendant les essais de frottement sur tribomètre, la faisabilité et la validité de la méthode étant démontrées par les travaux de C.Monéger [MONE 00].

A partir des résultats obtenus dans ces travaux, la stratégie adoptée consiste ainsi à étudier les phénomènes physiques gouvernant le frottement et l'usure des composites C/C avec un minimum de changement des conditions opératoires. Nous nous focaliserons particulièrement dans :

- L'explication de l'origine des instabilités du frottement (typiquement la transition brutale bas/haut de frottement),
- La contribution dans la compréhension des interactions entre le matériau et son environnement (en particulier oxygène et vapeur d'eau) pendant le frottement,
- La caractérisation des mécanismes de détachement de particules, et de l'évolution du troisième corps pendant le frottement,
- La compréhension de l'importance relative des paramètres mécaniques et physico-chimiques afin de découpler leurs actions respectives.

Cette approche phénoménologique aura donc pour but de constituer un scénario de fonctionnement global du contact caractérisant le comportement tribologique des composites C/C à basse énergie sous atmosphère ambiante (présence de deux régimes de frottement et une transition brutale marquant le passage de l'un vers l'autre) comprenant des éléments de compréhension des événements passés lors du frottement, les mécanismes de détachement de particules, une analyse du rôle du troisième corps et l'évolution de la composition gazeuse dans le contact. Cette étude se veut donc particulièrement ciblée sur l'avancée dans l'explication des phénomènes physiques mis en jeu plutôt que l'influence d'un ou de plusieurs paramètres donnés.

Dans les chapitres suivants, nous présenterons d'abord la démarche expérimentale suivie pour accomplir cette étude (Chapitre II), ensuite les principaux résultats obtenus seront exposés (Chapitres III et IV), pour enfin présenter l'interprétation de ces résultats ainsi qu'une discussion générale qui nous ont permis de proposer un scénario global du fonctionnement du contact (Chapitre V).

Chapitre II

Démarche expérimentale

| | | |
|-----------|--|------------|
| 1. | Introduction | 65 |
| 2. | Matériaux étudiés | 65 |
| 3. | Dispositif expérimental | 66 |
| 3.1. | Tribomètre « Lorient » | 67 |
| 3.2. | Spectromètre de masse | 73 |
| 4. | Mise en œuvre des essais | 82 |
| 4.1. | Couplage entre tribomètre et spectromètre de masse | 82 |
| 4.2. | Evolution du dispositif | 82 |
| 4.3. | Problématique du rodage | 85 |
| 4.4. | Protocole d'essais | 87 |
| 4.5. | Exploitation des données | 90 |
| 4.6. | Conclusion | 92 |
| 5. | Techniques de caractérisations | 93 |
| 5.1. | Introduction | 93 |
| 5.2. | La microscopie optique | 94 |
| 5.3. | Microscopie Electronique à Balayage | 97 |
| 5.4. | Microscopie à Force Atomique (AFM) | 100 |
| 5.5. | Conclusion | 102 |
| 6. | Conclusion générale | 102 |

1. Introduction

Ce chapitre présente la méthodologie expérimentale adoptée au cours de cette étude. Cette dernière se déroule, en effet, en deux temps. D'abord, la réalisation d'essais de frottement permettant la détermination du comportement tribologique des matériaux étudiés dans les conditions opératoires choisies avec l'analyse de la composition gazeuse dans le contact. Puis dans un deuxième temps, l'expertise tribologique des surfaces frottées qui permettra d'une part, la détermination des mécanismes de détachement de particules et de dégradation des premiers corps, et d'autre part l'analyse de l'accommodation des vitesses et le rôle du troisième corps, nécessaires pour la compréhension du fonctionnement global du contact. Les paragraphes suivants décrivent les matériaux étudiés, le dispositif expérimental, la mise au point des essais et les différents moyens de caractérisations que nous avons pu utiliser pour mener cette étude.

2. Matériaux étudiés

La fabrication des matériaux étudiés est assurée par Messier-Bugatti Division Carbone Industrie (MBDCI). Deux variétés de matériaux SEPCARB[®] ont été mises à la disposition des laboratoires participant au CPR. L'objectif final étant de comparer le comportement tribologique de ces deux matériaux et de conclure quant aux éventuelles différences résultant de la mise en œuvre de ces deux variétés.

Les matériaux sont fabriqués à partir de fibres de PAN. La préforme fibreuse est commune aux deux matériaux : il s'agit d'un empilement parallèle de nappes de fibres orientées selon trois directions ($3 \times 60^\circ$) dans le plan XY parallèle à la surface de frottement. La cohésion entre ces nappes est assurée par aiguilletage qui entraîne le transfert d'une faible proportion des fibres selon la direction perpendiculaire Z. Les préformes 3D ainsi obtenues sont ensuite pyrolysées pour transformer les fibres PAN en fibres de carbone. La densification des préformes fibreuses est effectuée par CVI, la matrice des matériaux est donc en pyrocarbone. La durée de fabrication des matériaux peut atteindre plusieurs mois.

Le matériau noté **NG** a été préparé à partir d'une préforme fibreuse traitée à une température supérieure à 2000°C avant l'étape de densification. Le deuxième matériau noté **G**, est préparé à partir d'une préforme fibreuse préalablement carbonisée et densifiée par CVI puis le composite obtenu subit le même traitement thermique qu'a subit la préforme fibreuse du matériau NG. Ainsi les fibres des deux matériaux auront subi le même traitement thermique, mais seule la matrice du matériau G aura été traitée à haute température. Elle sera partiellement graphitisée. Cette différence dans la mise en œuvre des deux matériaux entraîne plusieurs changements plus ou moins importants dans leurs propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques.

Le Tableau 1 présente quelques propriétés des deux matériaux G et NG (données fournies par MBDCI sauf la microstructure qui a été déterminée par Diffraction des Rayons X par C.Monéger [MONE 00]).

| Propriétés | Matériau G | Matériau NG |
|--|------------------------------|-----------------------------|
| Densité apparente moyenne (g/cm ³) | 1,77 | 1,79 |
| Phase partiellement graphitée (%) | 95 ($L_c = 850\text{\AA}$) | 5 |
| Phase turbostratique (%) | 5 | 95 ($L_c = 70\text{\AA}$) |
| Module en compression en Z (GPa) | E_z^G | $2,6 \cdot E_z^G$ |
| Cisaillement translaminaire XY (MPa) | 56 | 64 |
| Flexion 4 points (MPa) | 64 | 80 |
| Diffusivité Z à 300°C ($\cdot 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$) | $4,5 \cdot A_z^{\text{NG}}$ | A_z^{NG} |
| Dilatation thermique à 400°C (%) | 0,18 | 0,158 |
| Capacité thermique (J/Kg/K) | 767 | 750 |

Tableau 1. Quelques propriétés globales des deux matériaux SEPCARB[®] étudiés

Pour des raisons de confidentialité, quelques valeurs ne sont pas données dans le Tableau 1. et sont remplacées par le rapport entre les valeurs relatives aux deux matériaux. Les données de ce tableau permettent de conclure que la graphitisation du composite a amélioré les propriétés thermiques du matériau G par rapport au matériau NG (notamment une meilleure diffusivité thermique) mais en même temps elle a fait diminuer ses caractéristiques mécaniques (le module élastique et les résistances à la flexion et à la compression sont inférieurs) auxquelles s'ajoute un affaiblissement de l'adhésion fibre/matrice en conséquence de la différence des dilatations thermiques des fibres et du pyrocarbone pendant le traitement thermique à haute température. Concernant l'impact du changement microstructural sur la chimie superficielle et la réactivité des matériaux, a priori, le matériau G devrait mieux résister à l'oxydation en statique du fait de sa meilleure organisation microstructurale. Cependant il est difficile d'évaluer l'évolution de cette réactivité et celle de la chimie superficielle pendant le frottement puisque dans ce cas d'autres paramètres entrent en jeu.

3. Dispositif expérimental

Les essais de frottement sont réalisés avec un tribomètre Pion/Disque baptisé tribomètre « *Loriot* », qui constitue le mécanisme d'essais, auquel a été associé un spectromètre de masse permettant l'analyse des gaz dans le contact. Un système de

visualisation de la piste de frottement permet de suivre l'évolution de cette dernière pendant les essais de frottement. La Figure 45 présente une vue globale de ce dispositif expérimental dont les principales caractéristiques sont décrites dans les paragraphes suivants.

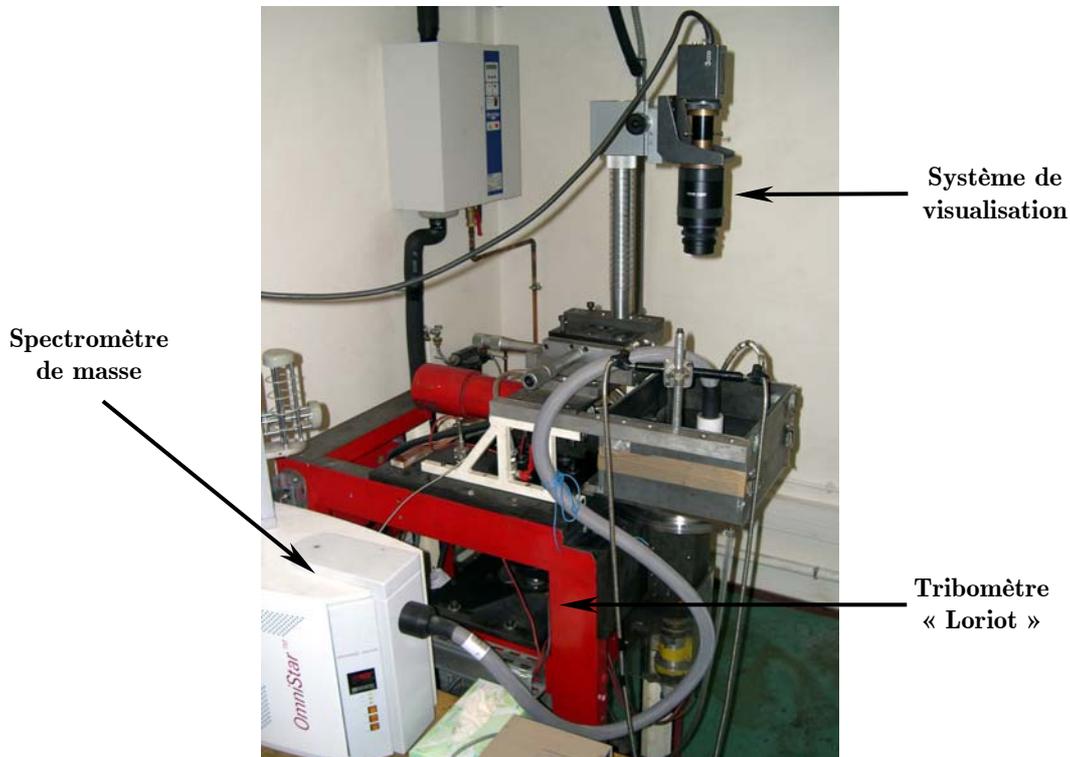


Figure 45. Photo globale du dispositif expérimental

3.1. Tribomètre « Loriot »

Le tribomètre Pion/Disque (cf. Figure 46) permet de réaliser des essais de frottement en continu, en contrôlant les paramètres thermo-mécaniques suivants :

- **Vitesse** : le four rotatif dans lequel le disque est fixé peut tourner jusqu'à une vitesse de 1200 tr/min, ce qui correspond à une vitesse linéaire moyenne au milieu de la piste de frottement (rayon de 51 mm) de l'ordre de 6 m/s,
- **Charge normale** : un système hydraulique permet d'imposer une charge normale sur le bras du tribomètre pouvant aller jusqu'à 500 N, ce qui correspond à une pression de contact apparente maximale de l'ordre de 0,7 MPa, pour un pion de diamètre 30 mm,
- **Température** : le tribomètre est équipé de deux fours à régulation indépendante permettant de chauffer le pion et le disque séparément jusqu'à 500°C, ce qui permet d'atteindre des températures au niveau du contact beaucoup plus élevées que celles obtenues uniquement par le frottement seul. Les thermocouples servant à la mesure et à la régulation de la température sont placés à 2 mm environ du contact.

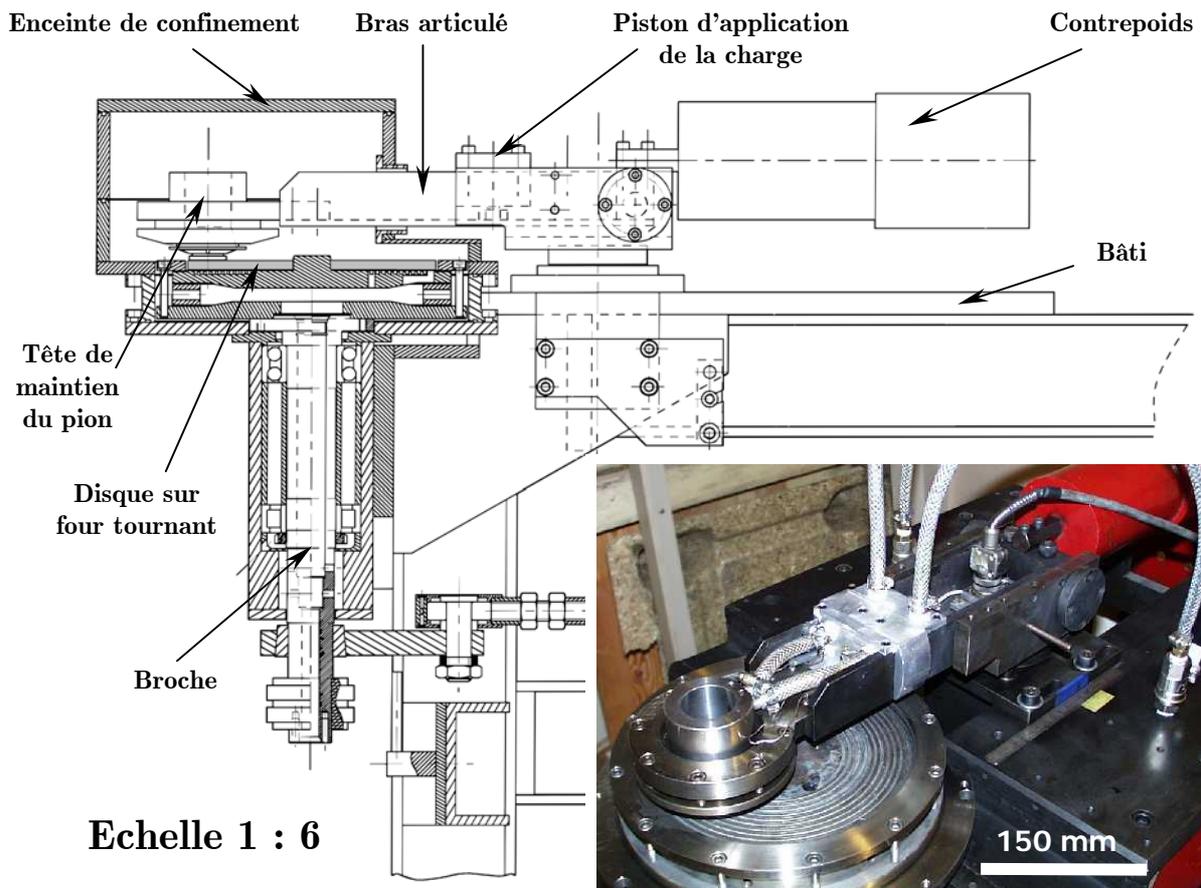


Figure 46. Dessin et photo de la partie supérieure du tribomètre « Loriot »

3.1.1. Présentation des éprouvettes

Les échantillons (cf. Figure 47) utilisés sur le tribomètre « Loriot » sont usinés dans des blocs de matériaux fabriqués dans les mêmes conditions que ceux destinés aux disques de freins aéronautiques. Les disques ont un diamètre de 150 mm avec une épaisseur de 8 mm et les pions ont une forme axisymétrique d'une hauteur de 24 mm et une surface de contact circulaire dont le diamètre est de 30 mm. Chaque pion est percé selon son axe d'un trou de 7mm de diamètre permettant le prélèvement des gaz dans le contact par le capillaire du spectromètre de masse, l'aire apparente de contact est donc de 668 mm² alors que l'aire totale de la piste sur le disque est de 9608 mm², soit un taux de recouvrement mutuel (rapport de l'aire du contact sur l'aire de la piste de frottement sur le disque) de 1:14,4. L'aire de contact dans le cas du système Pion/Disque représente 1% de l'aire de contact entre deux disques d'un puits de chaleur et 10% de la surface de contact des échantillons du banc d'essai BETSI utilisé dans la thèse de M.François [FRAN 03] mais elle est 54 fois plus grande que la surface de contact des échantillons du tribomètre de l'ICSI utilisé dans les thèses de F.Spano [SPAN 03] et P.Stempflé [STEM 01].

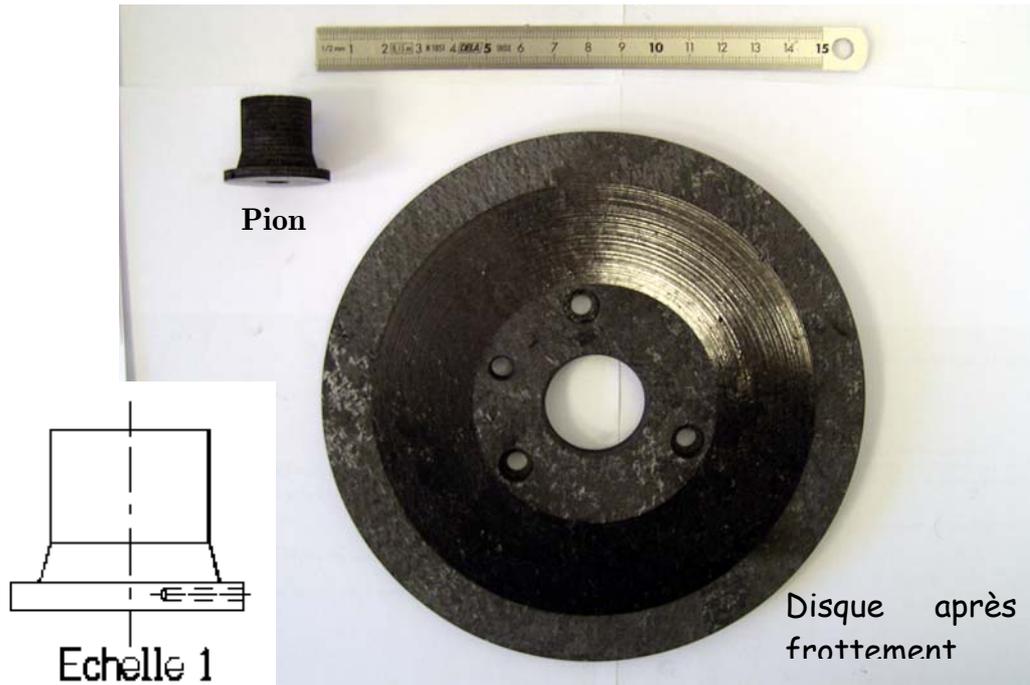


Figure 47. Eprouvettes utilisées sur le tribomètre « Lorient »

Les dimensions des échantillons, en particulier celles des pions sont suffisantes pour tenir compte de l'architecture fibreuse du matériau (orientation des fibres). Ce qui favorise la reproductibilité des résultats. Cependant, les propriétés structurale et texturale des échantillons ne sont pas exactement les mêmes d'un échantillon à un autre. Cette dispersion inhérente au processus de fabrication fait qu'un risque de dispersion dans les propriétés mécaniques et physico-chimiques, aussi bien entre les échantillons qu'au sein d'un même échantillon (propriétés locales), doit être pris en considération dans l'interprétation des résultats.

3.1.2. Mesures tribométriques

Les mesures « tribométriques » obtenues avec le tribomètre « Lorient » sont réalisées en temps réel. Il s'agit de la mesure de :

- *La force tangentielle T* : qui est assurée par un capteur de force placé dans l'articulation du bras du tribomètre. Sachant que la charge normale appliquée N est constante le coefficient de frottement μ est déduit à partir de la loi de *Coulomb*, à savoir : $\mu = T/N$,
- *Les températures des échantillons T_p et T_d* : assurées par des thermocouples identiques qui servent également à la régulation des températures du pion et du disque. Ces températures mesurées à environ 1 à 2 mm de part et d'autre du contact donnent une indication sur l'évolution de la température de ce dernier faute d'une instrumentation adéquate. Pour avoir une idée sur le champ de température au sein de l'ensemble pion et pince de maintien, des simulations numériques par la méthode des éléments finis ont été réalisées par M.Bouzaiane [BOUZ 99]. Il a ainsi montré qu'un gradient de température

très important existe au sein du pion et qu'il est impossible de refroidir les premiers millimètres proches de la surface du frottement même en utilisant une circulation d'azote liquide (cf. Figure 48). Ainsi la maîtrise de la température proche du contact est difficile avec le système de refroidissement tel qu'il est conçu actuellement.

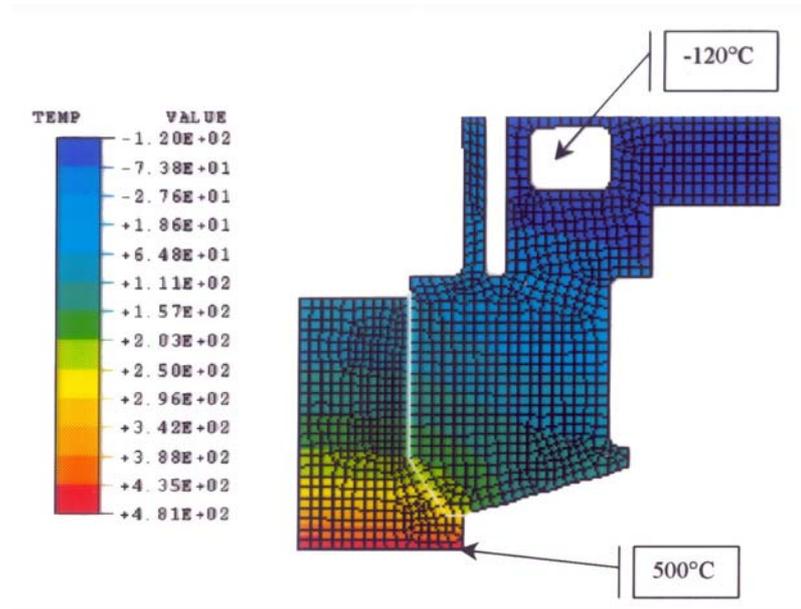


Figure 48. Champ de température dans le pion avec un refroidissement à l'azote liquide [BOUZ 99]

Les isothermes du champ de température se sont avérées parallèles à la surface de frottement avec un gradient de température très élevé. Par ailleurs, les simulations ont montré aussi que le fonctionnement du chauffage du pion permet de diminuer ce gradient et permet donc d'avoir une température plus homogène dans le volume du pion.

- **La séparation S** : c'est la distance entre le bras du tribomètre contenant le pion et un repère fixe appartenant au bâti. Elle est assurée par un capteur de déplacement à distance capable de mesurer des variations d'épaisseur de l'ordre du micromètre sur une course totale de 1,5 mm. La mesure de la séparation permet donc de quantifier en temps réel « l'usure » de l'ensemble pion/disque, en terme de variation d'épaisseur, et d'en déduire l'évolution de la vitesse d'usure durant les essais de frottement. Cependant, la séparation intègre aussi la mesure de l'élévation du bras du tribomètre sous l'effet de la dilatation thermique du four portant le disque lorsque le four est en fonctionnement, ce qui a pour conséquence une contribution négative dans la valeur de la séparation. Cette contribution est d'autant plus importante que la température du four est élevée, elle dépend donc de la puissance électrique transformée dans le four qui est contrôlée par le système de régulation. La Figure 49 présente la variation de la séparation lors de l'utilisation du système de chauffage sans frottement avec une pression de contact de 0,5 MPa. Ces courbes montrent bien la corrélation entre le fonctionnement du chauffage et la séparation : dès que le chauffage est en marche son intensité est maximale et la séparation diminue très rapidement du fait de la dilatation du four. Lorsque la consigne de température est atteinte, l'intensité du chauffage diminue et la séparation augmente

légèrement. Mais lorsque le chauffage est arrêté un rétrécissement du four marque une augmentation rapide de la séparation.

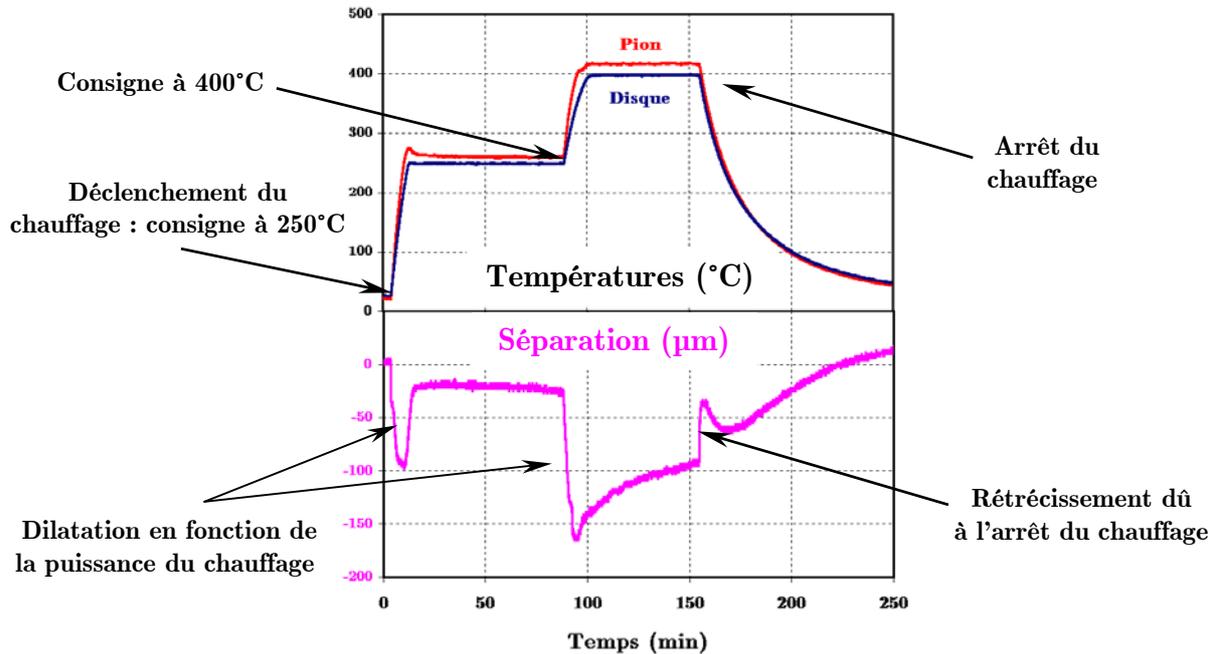


Figure 49. Contribution de la dilatation dans la valeur de la séparation (à 250 et 400°C)

D'autres paramètres peuvent aussi contribuer positivement à la valeur de la séparation tels que la déformation résultant de l'application de la charge normale, mais cette contribution peut être annulée par un « offset » électronique puisque la charge normale est constante au cours d'un essai de frottement. Une contribution négative d'une épaisseur de troisième corps lorsqu'il existe est, par ailleurs, envisageable mais cette dernière ne semble pas être significative et ne modifie pas le calcul de la vitesse d'usure. En résumé, la valeur de séparation augmente si le bras « s'enfonce » et diminue si le bras « se soulève », elle peut donc avoir des valeurs négatives.

3.1.3. Environnement du contact

Le tribomètre « Lorient » possède une enceinte qui permet le confinement du contact sans toutefois être étanche pour réaliser des essais sous atmosphère suffisamment contrôlée. L'avantage de l'enceinte réside par ailleurs dans le piégeage des particules éjectées qui peuvent donc être récupérées et analysées selon le besoin. Les essais de frottement au cours de cette étude seront donc réalisés sous air ambiant avec une mesure de l'humidité relative ambiante dans la pièce où se trouve le tribomètre. La valeur de l'humidité relative de l'atmosphère lors de l'ensemble des essais réalisés était comprise entre 40 et 60%. Comme première approche, cette variation ne sera pas considérée comme significative pour différencier les conditions atmosphériques d'un essai à un autre. Le spectromètre de masse nous confirmera cette considération par la suite. L'utilisation de solutions salines pour contrôler l'humidité relative dans l'enceinte a été écartée du fait des contaminations

possibles de l'atmosphère du contact que peut provoquer ce type de solutions ; il pourrait en résulter des modifications inattendus au niveau du comportement tribologique des matériaux ou éventuellement dans les mesures du spectromètre de masse.

Un projet d'enceinte étanche est en cours de développement mais des difficultés techniques sont encore non résolues concernant l'étanchéité au niveau du bras du tribomètre. Comme nous le verrons, une enceinte étanche offrira la possibilité de bien contrôler l'atmosphère du contact et donc de réaliser des analyses quantitatives de gaz, nécessaires pour avancer dans la compréhension et à terme la modélisation des interactions entre les composites C/C avec leur environnement pendant le frottement.

3.1.4. Visualisation de la piste du frottement

L'avantage d'un tribomètre Pion/Disque est qu'une partie de la piste du disque reste visible au cours du frottement ce qui permet de la filmer et de corrélérer toute variation visible de la piste avec les phénomènes mesurés par ailleurs tel que le coefficient de frottement. Deux types de caméras ont été utilisées pour filmer la piste du frottement lors de quelques essais :

- *Une caméra analogique* : équipée d'un capteur tri CCD permettant de filmer la piste du frottement sur bande vidéo VHS à une fréquence de 25 images/s au cours d'un essai entier depuis le démarrage jusqu'à l'arrêt,
- *Une caméra rapide* : c'est une caméra numérique capable de filmer pendant un intervalle de temps qui dépend de la fréquence d'acquisition choisie au départ (jusqu'à 8000 images/s). Cette caméra est donc destinée à filmer des séquences de très courte durée de phénomènes brefs (mémoire de la caméra limitée). Dans le cas de cette étude, cette caméra a été utilisée pour filmer la piste de frottement pendant la transition brutale de frottement à une fréquence de 50 images/s, l'utilisation d'une fréquence plus élevée entraîne une diminution considérable du nombre total d'images pouvant être acquises ce qui est insuffisant pour filmer toute la durée de la transition,

Dans les deux cas, une vue globale de toute la largeur de la piste était possible et a donné des résultats exploitables. Le fait de diminuer le temps d'exposition par image (Shutter) permet de distinguer mieux les détails de la piste pendant le mouvement de rotation rapide mais en contre partie il faut éclairer beaucoup plus la piste à filmer. En effet, l'éclairage de la zone à filmer est très important, les sources de lumière doivent être soigneusement placées afin d'avoir un éclairage le plus homogène possible permettant une prise de vue « claire ». Pour obtenir un meilleur résultat, il faut trouver un compromis entre la vitesse d'exposition et l'éclairage offert par les instruments utilisés. Dans le cas des composites C/C il faut aussi tenir compte de la réflexion de la lumière sur la surface qui change selon son apparence (polissage...) et en fonction de l'orientation des fibres par rapport aux sources de lumière.

3.1.5. Acquisition

L'acquisition des signaux issus des différents capteurs est assurée par des cartes électroniques *National Instruments*TM pilotées par ordinateur par le biais d'un programme développé au sein du LaMCoS à l'aide du logiciel *LabView*[®]. La fréquence d'acquisition dépend de la vitesse de rotation choisie lors des essais avec un seuil minimal d'un point par tour de disque, ce qui garantit une bonne acquisition vis à vis des phénomènes transitoires rapides. Les données enregistrées sont exploitées brutes sans filtrage afin de ne pas effacer les données correspondant à d'éventuels phénomènes physiques dont le signal pourrait être assimilé à du bruit (par exemple les fluctuations du coefficient de frottement).

3.1.6. Conclusion

Le tribomètre « Lorient » dont dispose le LaMCoS est un mécanisme permettant de réaliser des essais de frottement en continu moyennant le choix de la vitesse de glissement, de la charge normale et la température de masse des échantillons à tester. Les possibilités offertes par ce tribomètre quant à la taille des échantillons, et les conditions thermo-mécaniques sont adaptées à l'étude du comportement tribologique des composites C/C sous des sollicitations se rapprochant de celles subies, pendant les freinages lors des taxiages (à froid ou à chaud), par les disques des puits de chaleur utilisés en aéronautique. L'avantage d'un tribomètre Pion/Disque est qu'il permet d'observer la surface du disque pendant le frottement et qu'il facilite un meilleur échange entre l'environnement et les surfaces frottantes. En revanche, la géométrie du contact est différente de la situation réelle des freins d'avion, une extrapolation des résultats obtenus ne peut être directe.

3.2. Spectromètre de masse

L'utilisation d'un spectromètre de masse pour analyser la composition gazeuse dans le contact nécessite une bonne compréhension du principe de fonctionnement de l'appareil à notre disposition afin d'optimiser son utilisation et d'exploiter au mieux les mesures effectuées lors des essais de frottement. L'Annexe A explicite le principe général de la spectrométrie de masse mais nous présenterons l'appareil à notre disposition. Ce dernier est un modèle monobloc compact, le *GSD 300 Omnistar* fabriqué par *PFEIFFER VACUUM* (cf. Figure 50). Il s'agit d'un spectromètre de masse capable d'analyser des mélanges gazeux à la pression atmosphérique pour des masses pouvant aller jusqu'à 200 th (Thomson).



Figure 50. Photo du spectromètre de masse utilisé

3.2.1. Equipements

Il est équipé d'un capillaire de prélèvement en acier inoxydable d'une longueur de 2 m et d'un diamètre intérieur de l'ordre de 125 μm . Le capillaire est chauffé en permanence à 150°C par une gaine chauffante réglée en température afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau. Le capillaire est suivi d'un système de pompage secondaire et d'un diaphragme de 20 μm de diamètre créant une perte de charge supplémentaire pour atteindre la pression de travail adéquate à l'intérieur du spectromètre de masse. Une électrovanne placée entre le capillaire et le diaphragme permet de couper, au besoin, l'arrivée des gaz de l'extérieur pour réaliser par exemple un dégazage à l'intérieur du spectromètre de masse ou bien pour purger au maximum les gaz résiduels entre deux mesures.

L'appareil utilisé possède une source à impact électronique avec un filament en tungstène, un analyseur quadripolaire et un détecteur de Faraday. Une pompe turbomoléculaire assure un vide à l'intérieur du spectromètre de masse avec une pression de l'ordre de quelques 400 à 500 Pa (4 à 5 $\cdot 10^{-6}$ mbar). Le flux de gaz maximum aspiré au bout du capillaire donné par le constructeur est de l'ordre de 3,4 $\cdot 10^{-3}$ Pa.m³/s ce qui correspond à un débit de gaz à la pression atmosphérique à l'extérieur d'environ 120 cm³/h. La limite de détection donnée par le constructeur est de l'ordre de 1 ppm. Par ailleurs, un logiciel est fourni avec le spectromètre de masse. Il permet de piloter le fonctionnement de l'appareil tel que le paramétrage de la source, la calibration et l'acquisition des mesures.

3.2.2. Mesures

Le logiciel du spectromètre de masse utilisé offre trois modes de mesures :

- **Mode spectre** : qui permet de faire un balayage d'un intervalle de masses choisi afin d'avoir une idée sur les constituants d'un mélange à analyser. La mesure donne un spectre analogique d'intensité en fonction du rapport m/z (masse/charge), qui se

présente sous forme de pics (ou de barres indiquant uniquement les hauteurs des pics). Dans le cas de l'air, l'intervalle de travail du rapport m/z peut être choisi de 1 à 50 (cf. Figure 51). L'inconvénient de cette méthode c'est que le temps nécessaire au balayage en masse est plus ou moins important selon la longueur de l'intervalle choisi,

- **Mode mesure d'intensités** : qui permet de suivre en fonction du temps l'évolution des intensités correspondantes à un ensemble de rapports m/z préalablement choisis. Les valeurs des intensités à mesurer sont prises aux sommets des pics correspondants aux masses en question. Un minimum de 10 ms et un maximum de 60 s de mesure par masse peut être choisi en fonction du besoin. La précision de la mesure est d'autant plus élevée que le temps de mesure par masse est grand. Pour des phénomènes rapides il faut donc trouver un compromis entre la précision et la fréquence de mesure déterminée par le temps de l'ensemble des masses à suivre. Ce mode de mesure offre un bon suivi qualitatif des variations des pressions partielles d'un mélange gazeux au cours du temps. Les rapports entre intensités des différentes masses donnent une bonne approximation des rapports entre les pressions partielles des gaz correspondants à ces masses,

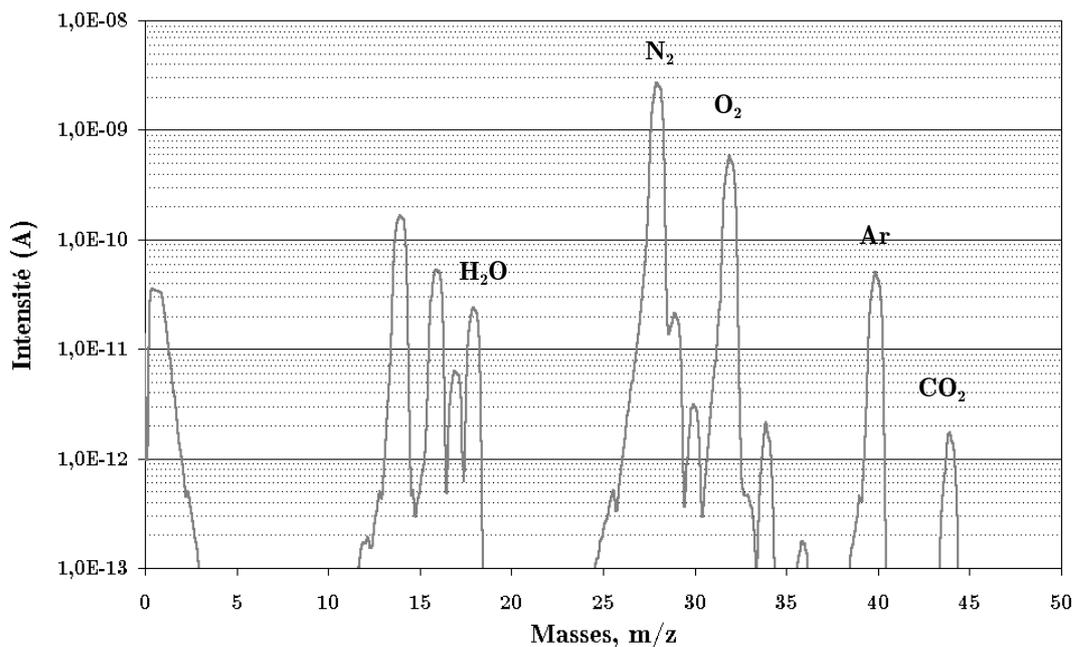


Figure 51. Spectre de l'air ambiant donné par le spectromètre de masse à notre disposition

- **Mode mesure de concentrations** : qui est analogue au précédent, il permet de réaliser des mesures *semi-quantitatives* et de suivre l'évolution en fonction du temps des concentrations de différents constituants d'un mélange de gaz. L'utilisation de ce mode de mesure nécessite un étalonnage préalable du spectromètre de masse. Ce mode se base sur la mesure des intensités aux sommets des pics des masses choisies (identique au mode *mesure d'intensités*). Un calcul leur est ensuite appliqué à partir des données de l'étalonnage pour obtenir les valeurs des concentrations des différents gaz du mélange. A

la fin une normalisation est appliquée aux valeurs des concentrations calculées afin d'avoir la somme des concentrations de tous les gaz égale à 100% ou bien d'avoir les valeurs des concentrations en pourcentage par rapport à celle du gaz majoritaire (le gaz ayant l'intensité la plus élevée) qui est portée à la valeur 100%. L'inconvénient majeur de ce mode c'est qu'il faut absolument connaître tous les gaz à mesurer et les avoir étalonnés. Ainsi, si le mélange à analyser contient, par exemple, de la vapeur d'eau (qui ne peut pas être étalonnée), les résultats obtenus seront faussés par la variation de la concentration de cette dernière. L'utilisation du mode Mesure de concentration n'est donc pas compatible avec l'analyse de mélanges humides.

Comme l'environnement du contact dans la majorité des essais est l'air ambiant les gaz qui doivent être analysés lors du frottement sont : l'azote (N_2), l'oxygène (O_2), l'argon (Ar), la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H_2) (cf. Figure A.4 de l'annexe A). D'après les différents modes de mesures offerts par l'appareil à notre disposition et leurs caractéristiques, celui qui est le mieux adapté pour notre application est le mode de *mesure d'intensités* puisque les gaz à analyser sont complètement identifiés et que du fait de la présence de la vapeur d'eau le mode *mesure de concentrations* est écarté. Les différents rapports m/z qui seront donc être analysés sont présentés dans le Tableau 2 avec leurs origines et les gaz dont ils sont issus.

| Masses | 2 | 14 | 16 | 18 | 28 | 29 | 32 | 40 | 44 |
|--------|---------|-----------------------------|-----------------------------------|----------|------------------------------|------------------|---------|--------|----------|
| Ions | H_2^+ | N^+ CO^{++} | O^+ | H_2O^+ | N_2^+ CO^+ | $^{14}N^{15}N^+$ | O_2^+ | Ar^+ | CO_2^+ |
| Gaz | H_2 | N_2 CO | O_2 CO_2 H_2O | H_2O | N_2 CO/ CO_2 | N_2 | O_2 | Ar | CO_2 |

Tableau 2. Ensemble des rapports m/z à analyser par le spectromètre de masse et leurs origines

En complément de la mesure des intensités ou des concentrations, l'appareil offre une mesure de la pression à l'intérieur du spectromètre de masse (baptisée « **PKR** » par le constructeur s'inspirant du nom du capteur de pression) et permet de suivre son évolution en fonction du temps. La Figure 52 montre que la valeur de PKR est proportionnelle à la pression extérieure au bout du capillaire (mesure effectuée avec un capillaire de 250 μm de diamètre intérieur). Elle permet donc non seulement de compléter la mesure des intensités ou des concentrations mais aussi de contrôler la variation de la pression extérieure au bout du capillaire durant les essais.

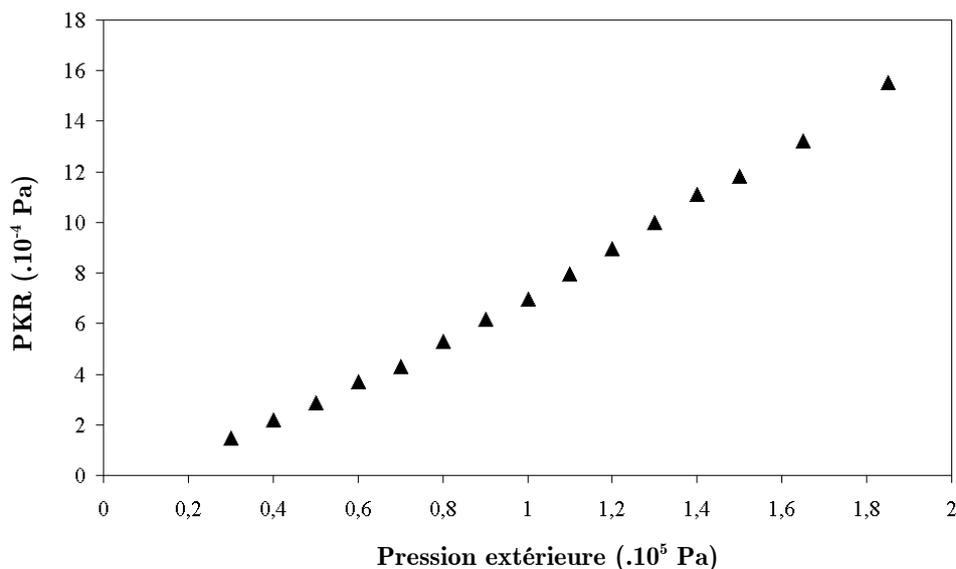


Figure 52. Relation entre la PKR et la pression extérieure au bout du capillaire

3.2.3. Paramétrage et calibration

Le logiciel fourni avec le spectromètre de masse permet le paramétrage de la source d'ionisation (courant d'émission, tension d'extraction, tension de focalisation...). Ce paramétrage permet de modifier significativement le rendement d'ionisation des molécules gazeuses et les trajectoires des ions produits, par conséquent il modifie les mesures effectuées par la suite. Sans entrer dans les détails techniques, la Figure 53 résume les principales modifications (en rouge) provoquées par le changement des paramètres de la source sur le spectre d'un mélange de gaz étalon. Par exemple, il peut y avoir des déformations ou des décalages de quelques pics, l'apparition de pics secondaires suite à une fragmentation des molécules d'un ou plusieurs gaz à l'intérieur de la source, un changement de hauteur de quelques pics...

Les paramètres sources sont donc optimisés ainsi que le choix de la résolution du travail afin de garantir un maximum de sensibilité et des pics ayant une largeur adéquate avec une forme la plus symétrique possible. Par ailleurs, avant chaque mesure une calibration est nécessaire pour corriger les décalages des pics par rapport aux valeurs entières des masses et pour régler l'offset qui détermine le zéro de l'intensité. Une prise en compte du spectre résiduel avant l'ouverture de la vanne d'admission des gaz doit être aussi prévue.

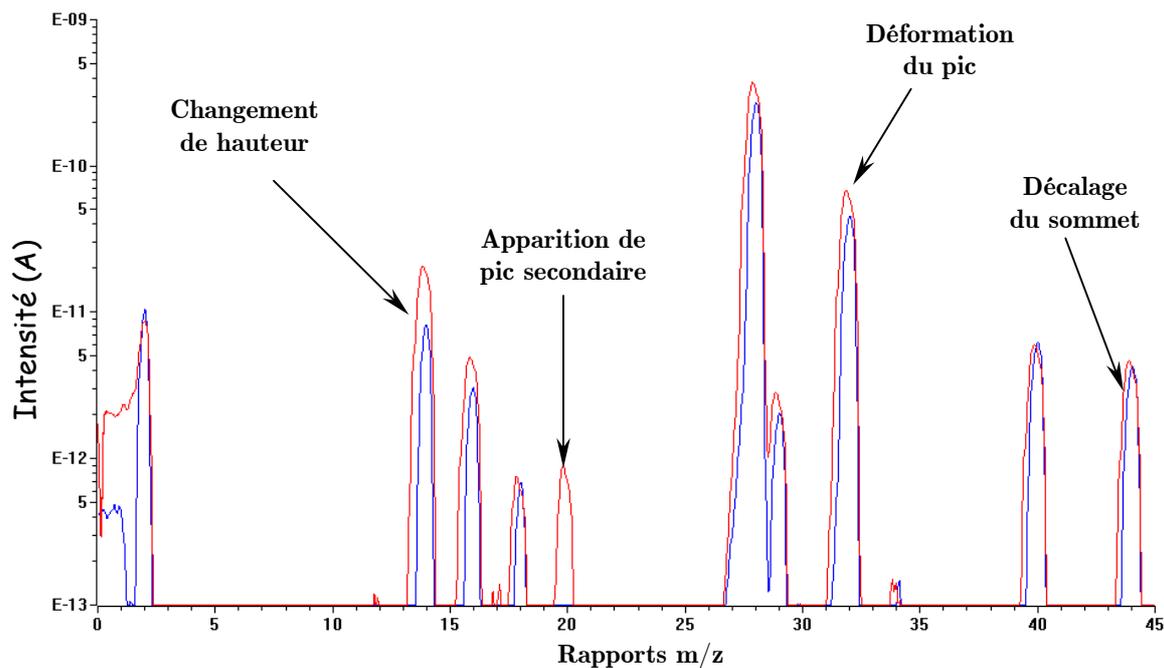


Figure 53. Principales conséquences du changement des paramètres de la source

3.2.4. Etalonnage

Avant d'utiliser le mode *mesure de concentrations* il est nécessaire d'étalonner l'appareil avec un mélange de gaz ayant une composition proche de celle du mélange à analyser. Il est donc nécessaire de connaître préalablement la composition du gaz à analyser avec les proportions approximatives de ce mélange. Le principe de l'étalonnage se base sur le fait que, pour un gaz dans un mélange, l'intensité mesurée dans le spectromètre de masse est proportionnelle à sa concentration. Ainsi à un gaz i donné de concentration C_i correspond un coefficient de proportionnalité k_{ij} associé à la hauteur du pic h_j (mesurés en tenant compte du spectre résiduel) pour chaque masse de son propre spectre M_j selon la relation (1):

$$C_i = k_{ij} \cdot h_j \quad (5)$$

Lors de l'étalonnage le logiciel calcule les coefficients de proportionnalité pour chaque masse choisie à partir de la connaissance des concentrations des différents gaz dans le mélange étalon (fournies par l'utilisateur) et la mesure des hauteurs des pics qui lui sont associés. Ces valeurs seront ensuite utilisées pour calculer les concentrations des différents gaz dans le mélange à analyser à partir de la mesure des différentes hauteurs de pics des masses choisies lors de l'étalonnage. Il est donc clair que s'il existe pendant la mesure un gaz non pris en compte lors de l'étalonnage, les concentrations des différents gaz ne seront pas exactes.

La difficulté de l'étalonnage réside dans le cas où différents gaz du mélange à analyser possèdent des pics de masses commun. Dans ce cas, lors de l'étalonnage il faut

préciser les différentes masses à affecter pour chaque gaz du mélange, ces masses affectées doivent être uniques. A titre d'exemple si on compte analyser un gaz contenant de l'azote (N_2) et une petite quantité de monoxyde de carbone (CO) ayant tous les deux le pic parent à la masse 28, on doit associer la masse 28 au CO et les masses 14 et 29 pour le N_2 (en négligeant la participation du CO dans la masse 14). Si en plus ce mélange contient du dioxyde de carbone (CO_2) ayant beaucoup de masses communes avec le CO la détermination de la concentration de ce dernier avec précision devient très délicate. Dans le cas où le mélange à analyser contient des molécules ayant des masses de pics parents respectifs différents, ce mode de mesure peut donner des bons résultats semi quantitatifs.

3.2.5. Domaine de linéarité

Le spectromètre de masse est prévu pour accepter plusieurs dimensions de capillaires (diamètre intérieur et longueur différentes) à condition que la compatibilité du raccordement de ces derniers au spectromètre de masse soit respectée. Les dimensions du capillaire influence significativement la mesure et la pression de travail à l'intérieur du spectromètre de masse. En effet, un flux de gaz trop important (dû à un diamètre intérieur élevé) provoque une pression à l'entrée de la source plus élevée que prévue et par conséquent la probabilité de chocs entre les ions dans la source augmente, le rendement d'ionisation est alors abaissé et la mesure est faussée.

La Figure 54 présente l'évolution en fonction de la valeur de la PKR (dont la variation est proportionnelle à celle de la pression extérieure) de l'intensité de quelques masses d'un mélange de gaz ayant la même composition que l'air ambiant (mesures effectuées avec un capillaire de diamètre intérieur de 250 μm).

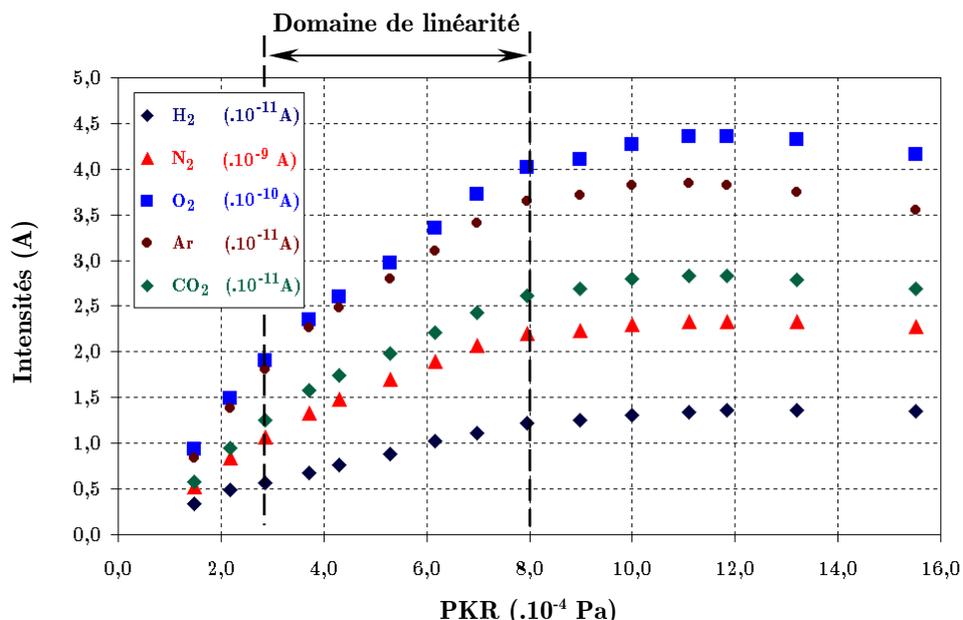


Figure 54. Domaine de linéarité des intensités mesurées en fonction de la PKR

D'après cette figure le domaine de linéarité du signal mesuré se limite dans l'intervalle où la valeur de PKR est comprise entre 3.10^{-4} et 8.10^{-4} Pa. C'est pour cette raison que lors du choix d'un capillaire il faut veiller à rester dans cet intervalle afin de garantir la linéarité du signal mesuré.

3.2.6. Limites et inconvénients

Si comme tout appareillage le spectromètre de masse utilisé lors de cette étude a ses limites et ses inconvénients. Celui-ci présente un défaut de fabrication qui induit une dérive significative et continue des intensités mesurées. Cette dernière ne peut pas être compensée car elle dépend de la masse et est variable dans le temps. La Figure 55 présente l'évolution en fonction du temps des hauteurs des pics des masses 28 et 32 correspondant respectivement à l'azote et l'oxygène dans l'air ambiant.

Bien qu'elle soit continue, cette dérive ne perturbe pas la mesure de variations assez rapides de la composition des gaz analysés notamment dans le cas d'une augmentation de la pression partielle d'un composé donné. La conséquence directe de cette dérive c'est que le rapport entre la hauteur des pics de deux masses d'un même gaz peut varier légèrement de $\pm 5\%$ au maximum (cf. Figure 55) et que le signal mesuré issu des gaz présents en très faibles quantités (inférieures à 100ppm) peut diminuer avec le temps jusqu'à atteindre virtuellement des valeurs à la limite de détection de l'appareil. L'origine de ce défaut est inconnu et malgré plusieurs tentatives, le constructeur n'a pas été en mesure de solutionner ce problème.

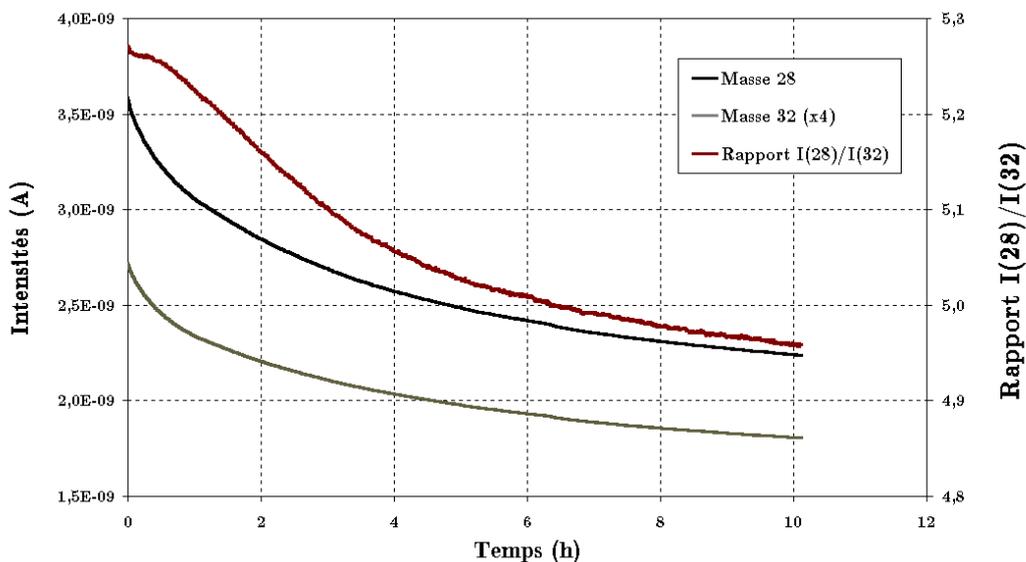


Figure 55. Dérive des intensités mesurées des masses 28 et 32 de l'air ambiant

Mise à part la dérive, il existe un problème concernant la mesure de la hauteur du pic de l'hydrogène (H_2). En effet, ce gaz se trouve dans l'atmosphère à une concentration infime (0,5 ppm). Il est donc très difficile de le mesurer d'autant plus qu'au niveau des

petites masses un signal parasite important contenu dans les spectres perturbe la mesure (cf. Figure 56). En revanche, lorsqu'un gaz étalon contenant 1% d'hydrogène a été utilisé pour tester l'appareil, un pic mesurable et bien résolu à la masse 2 a été obtenu (cf. Figure 53). La mesure de l'hydrogène ne peut donc être possible et exploitable que si sa concentration est suffisamment élevée dans le mélange analysé.

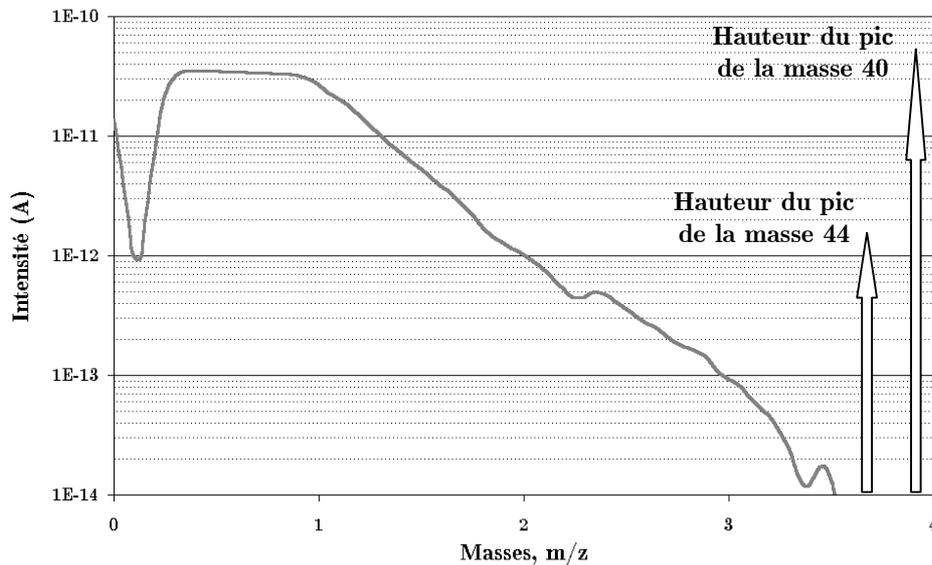


Figure 56. Signal parasite au niveau des faibles masses dans le spectre de l'air ambiant

3.2.7. Conclusion

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse de gaz qui permet de réaliser des mesures à partir du prélèvement d'un échantillon de faible quantité à la pression atmosphérique. La simplicité de sa mise en œuvre et sa précision en font l'un des seuls moyens actuels capables de compléter les essais de frottement avec un tribomètre Pion/Disque pour étudier l'influence de l'atmosphère du contact sur le comportement tribologique des composites C/C. Par ailleurs, même si la mesure avec le spectromètre de masse à notre disposition n'est que qualitative, elle nous donne un ordre de grandeur correct des rapports entre les pressions partielles des différents gaz analysés, à partir des rapports des intensités mesurées, en utilisant le mode *mesure d'intensités* (vérifiées par des mesures dans l'air ambiant et avec un gaz étalon). Pour réaliser des mesures le plus précisément possible et limiter l'effet de la dérive du signal en fonction du temps une optimisation des paramètres de réglage de la source et une calibration systématique de l'appareil avant toute mesure se sont avérées nécessaires.

4. Mise en œuvre des essais

4.1. Couplage entre tribomètre et spectromètre de masse

Pour pouvoir analyser les gaz dans le contact, les pions ont été percés afin de permettre la mise en place du capillaire du spectromètre de masse. Une pièce intermédiaire de maintien de la gaine chauffante du capillaire a été prévue pour fixer cette dernière sur la tête du tribomètre et garantir une reproductibilité dans les prélèvements des gaz. La Figure 57 présente le dessin de l'ensemble de la tête du tribomètre Lorient illustrant la mise en place du couplage avec le spectromètre de masse.

4.2. Evolution du dispositif

La mise au point des essais de frottement a nécessité plusieurs interventions sur le couplage entre le spectromètre de masse et le tribomètre Lorient dans le but d'améliorer les conditions d'analyse des gaz dans le contact. Par ailleurs, suite aux problèmes rencontrés avec le spectromètre de masse utilisé, quelques modifications lui ont été apportées en concertation avec le fabricant pour optimiser son fonctionnement et l'adapter à nos besoins.

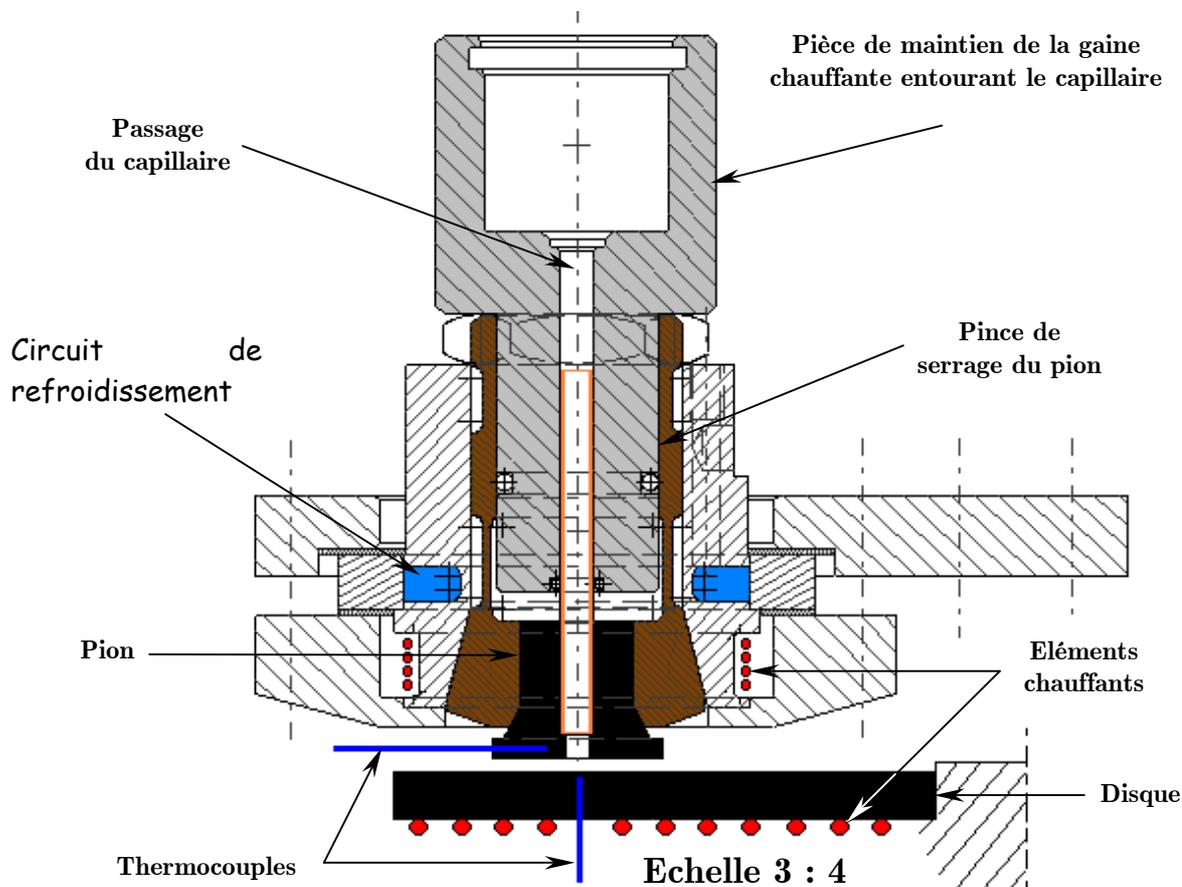


Figure 57. Dessin d'ensemble de la tête du tribomètre Lorient

4.2.1. Interventions sur le spectromètre de masse

La version originale du spectromètre de masse était équipée d'un capillaire en quartz ayant une longueur de 2 m et un diamètre intérieur de 125 μm et d'une source à impact électronique avec un filament en tungstène. D'abord un changement du capillaire a été fait en fonction de deux critères :

- Le capillaire en quartz proposé par le constructeur présente l'inconvénient d'être d'une part isolant thermique, d'autre part polaire. Il fixe donc une partie de la vapeur d'eau qui y circule et qu'on ne peut pas éliminer correctement, par son chauffage. Il lui a été préféré un capillaire en acier inoxydable qui ne piège pas la vapeur d'eau et qui peut être chauffé à haute température,
- Un diamètre de 125 μm a été choisi pour le capillaire et préféré au diamètre de 250 μm utilisé au cours des premiers essais car avec une longueur de 2m, la perte de charge est adéquate pour le bon fonctionnement du spectromètre (la pression à l'intérieur de l'appareil reste dans son domaine de linéarité), sans une diminution excessive des signaux des gaz.

Ensuite, le spectromètre a été équipé d'une électrovanne entre le capillaire et le diaphragme ce qui permet d'isoler de la pression atmosphérique la chambre et la source. Celle-ci a par ailleurs été équipée d'un filament en yttrium/iridium moins sensible à l'oxydation que le filament d'origine en tungstène. Malgré toutes ces améliorations, la dérive des signaux reste importante surtout à l'allumage de l'appareil et exige de préparer le spectromètre de masse suffisamment longtemps avant le début des expériences.

4.2.2. Autres évolutions

Parallèlement au problème de la dérive du spectromètre de masse, d'autres problèmes sont survenus lors des premiers essais de frottement en particulier la pénétration de particules de troisième corps lors du frottement dans le capillaire du spectromètre de masse provoquant le bouchage du diaphragme d'introduction des gaz.

Ce problème a été rapidement maîtrisé dans un premier temps par la mise en place d'un filtre en tissu rigide fabriqué en fils d'acier inoxydable ayant un diamètre de pores de 20 μm . Ce filtre a permis ainsi de bloquer les particules de troisième corps sans faire obstruction aux gaz issus du contact. La Figure 58 présente un schéma du filtre et sa disposition dans le pion.

Bien que ce dispositif ait fonctionné correctement en empêchant tout bouchage du spectromètre de masse, le montage qui lui est associé présente l'inconvénient de permettre aux gaz extérieurs de passer le long de la gaine chauffante du capillaire et de venir diluer les gaz issus du contact. De plus, la partie du capillaire à proximité du contact qui se trouve à l'extérieur de la gaine est mal chauffée.

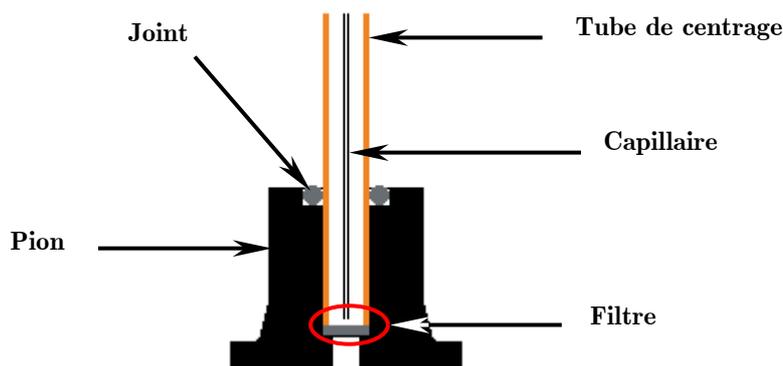


Figure 58. Schéma de la disposition dans le pion du premier filtre

Pour remédier à ces inconvénients et pour améliorer l'analyse des gaz dans le contact, un dispositif plus élaboré a été conçu au CRMD (Figure 59), dans un deuxième temps, pour permettre à la fois une meilleure continuité du chauffage du capillaire dans le pion, une filtration des gaz en provenance du contact et une étanchéité optimale vis à vis des gaz extérieurs.

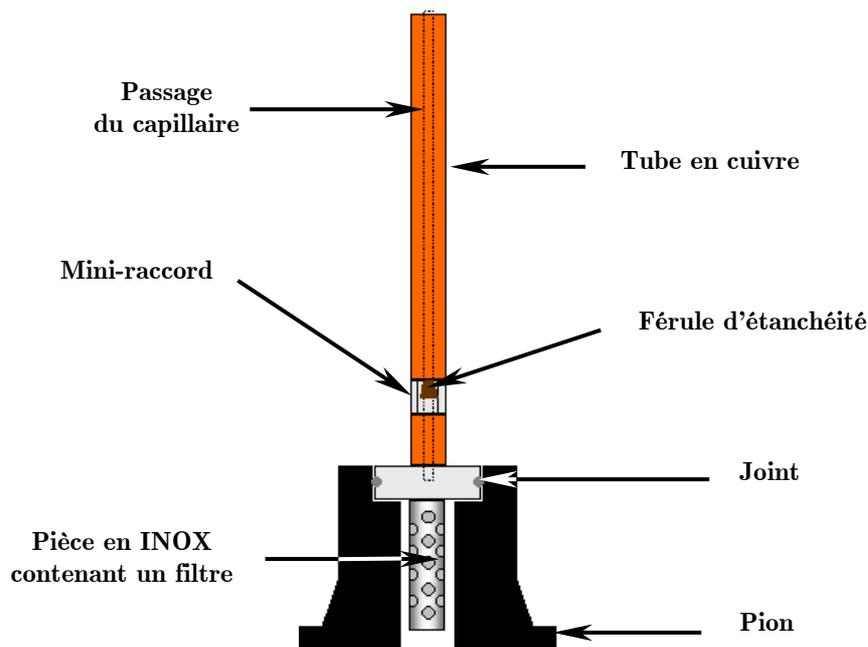


Figure 59. Schéma du nouveau dispositif filtrant

La partie supérieure du tube en cuivre, à travers lequel passe le capillaire, est insérée dans l'extrémité de la gaine chauffante ce qui permet au tube de prolonger le chauffage du capillaire. Le joint et la férule à l'intérieur du mini-raccord assurent quant à eux l'étanchéité entre l'extérieur du pion et son intérieur où est effectué le prélèvement des gaz issus du contact. La pièce en acier inoxydable contient un filtre en tissu métallique souple enroulé sur lui-même permettant à travers les différents trous une plus grande surface de pénétration des gaz analysés par le spectromètre de masse. Ce montage présente

cependant, un inconvénient par rapport au précédent : le temps de réponse de l'analyse des gaz est légèrement augmenté du fait d'une distance plus élevée entre le capillaire et le contact qui crée un volume mort supplémentaire. Ce temps de réponse reste toutefois limité et ne perturbe pas significativement les variations des signaux mesurés par rapport à ceux obtenus précédemment. Par ailleurs, pour réduire les pertes de chaleur au niveau du tube en cuivre vers l'extérieur, la pièce de maintien de la gaine chauffante a été remplacée par une autre pièce de forme identique en PTFE.

4.2.3. Conclusion

La majorité des problèmes rencontrés au cours de la mise au point de la mesure par le spectromètre de masse, ont pu être résolus notamment concernant le bon déroulement de l'analyse des échanges gazeux dans le contact avec la mise au point d'un dispositif pour empêcher à la fois les particules de troisième corps de s'infiltrer dans le spectromètre de masse et les gaz de l'extérieur de diluer ceux en provenance du contact lors des essais de frottement. Par ailleurs, le problème de dérive du spectromètre de masse n'a pas pu être résolu car le constructeur n'a pu en identifier l'origine. Cependant, même avec une telle dérive l'analyse des variations de pressions partielles des gaz dans le contact a pu être réalisée avec succès et a permis d'avancer dans les expérimentations prévues.

4.3. Problématique du rodage

Avant de réaliser chaque essai de frottement les échantillons (pion et disque) doivent subir un rodage afin d'avoir une reproductibilité de l'état initial de leurs surfaces de frottement au début des essais et d'établir une conformité géométrique du contact (reproductibilité du contact lui-même). Un rodage se déroule de la même manière qu'un essai de frottement décrit au paragraphe précédent selon les conditions choisies.

Dans la littérature une multitude de protocoles de rodage a été utilisée selon le choix des opérateurs. Ce choix est très important dans la mesure où « l'histoire tribologique » des échantillons peut influencer leurs comportements ultérieurs. Les protocoles les plus couramment utilisés sont : le polissage des surfaces (en général avec un papier abrasif de différentes granulométries), le frottement des échantillons avec une usure plus ou moins significative (en général avec un passage au « dusting ») et parfois un traitement thermique ou un dégazage peut aussi avoir lieu. Le rodage peut agir sur plusieurs paramètres aussi bien mécaniques que physico-chimiques. A titre indicatif peuvent être cités :

- L'état de surface en terme de topographie et rugosité ce qui a une influence directe sur la surface réelle du contact et la distribution de contraintes au sein de ce dernier,
- L'état physico-chimique des surfaces selon les températures atteintes au cours du rodage. La quantité de vapeurs adsorbées peut changer et dans le cas des matériaux carbonés

c'est la chimie superficielle qui peut être modifiée (nature et quantité des complexes oxygénés, ASA...)

- Les propriétés mécaniques locales du matériau au voisinage de la surface du contact peuvent changer selon les sollicitations subies au cours du rodage (endommagement...),
- La présence ou non du troisième corps selon la nature du rodage et selon que les surfaces aient été nettoyées ou non après le rodage,
- La présence de contaminants métalliques ou autre dus à l'utilisation de matériel abrasif pour polir les surfaces, ces contaminants peuvent jouer éventuellement un rôle catalyseur de réactions chimiques susceptibles de se produire au cours du frottement ou bien un rôle mécanique en se mélangeant avec le troisième corps. Le lavage des surfaces (avec un alcool ou autre) après l'utilisation d'un abrasif peut aussi modifier la chimie superficielle des échantillons et nécessite un démontage des échantillons après le rodage ce qui modifie la conformité des surfaces en contact (le but même du rodage) après leur remise en place.

Dans cette étude le choix du protocole de rodage a été conditionné par l'objectif des essais à réaliser. Dans un premier temps, pour l'étude de la transition et des régimes de frottement nous avons jugé nécessaire d'avoir le minimum de modifications de l'état mécanique et physico-chimique des surfaces du pion et du disque afin de les utiliser quasiment tels qu'ils se trouvent à leur sortie de la chaîne de fabrication. Pour cela, un protocole de rodage baptisé « **rodage géométrique** » a été retenu, à l'issue duquel seule la conformité géométrique des surfaces antagonistes est recherchée sans modifications majeures de leurs autres propriétés, en particulier le maintien de la température mesurée inférieure à 80°C lors du rodage. Cependant, comme un tel rodage est insuffisant pour effacer les traces d'usinage, il ne permet pas d'avoir un état de surface adéquat pour effectuer certaines observations, en microscopie optique par exemple.

De ce fait, nous avons utilisé dans un deuxième temps (pour d'autres séries d'essais) un autre type de rodage (très utilisé selon la bibliographie) avec un passage forcé au régime de frottement haut. Ce type de rodage baptisé « **rodage avec dusting** » permet de s'affranchir des traces de l'usinage (grâce à une usure élevée) et a l'avantage de donner un état de surface de référence plus approprié pour être analysé et observé par les techniques de caractérisations et d'observations. Mais, ce type de rodage a l'inconvénient de changer l'histoire tribologique du matériau et de lui faire subir des dégradations et des sollicitations thermo-mécaniques et physico-chimiques non négligeables pouvant jouer un rôle important dans son comportement ultérieur.

Par ailleurs, le temps de « repos » entre un rodage et un essai de frottement peut aussi jouer un rôle dans le comportement du matériau puisqu'il peut jouer sur la chimie superficielle des surfaces à frotter qui dépend entre autres des cinétiques d'adsorption (chimique et physique) des différentes espèces disponibles dans l'air ambiant (notamment H₂O et O₂). Ainsi, un temps de repos assez long permet d'atteindre l'équilibre et d'assurer

une reproductibilité de cet équilibre d'un essai à un autre. Dans cette optique, la durée séparant le rodage de l'essai de frottement proprement dit a été fixée à 24 heures. Il serait sans doute intéressant d'étudier l'influence de la durée du temps de repos entre le rodage et l'essai sur le comportement ultérieur du matériau étudié mais ceci suppose déjà une compréhension plus approfondie du comportement du matériau, ce qui est l'objet de cette étude.

4.4. Protocole d'essais

Bien que les conditions des essais de frottement aient pu varier, par souci de reproductibilité une succession d'étapes de base dans la préparation et le déroulement des essais (et des rodages) a été adoptée :

- Mise en place des échantillons préalablement rodés,
- Ouverture de l'électrovanne d'admission des gaz dans le spectromètre de masse,
- Attente de la stabilisation de la pression interne (PKR) puis calibration du spectromètre de masse,
- Choix des paramètres mécaniques : pression apparente de contact et vitesse de rotation du disque,
- Choix de la consigne des températures de chauffage du pion et du disque
- Préparation de l'éclairage, position de la caméra et choix des paramètres d'enregistrement, si la visualisation de la piste de frottement par une caméra est prévue,
- Mise en contact du pion et du disque par le déclenchement de la pression hydraulique,
- Démarrage de l'acquisition du spectromètre de masse,
- Démarrage de l'acquisition des mesures sur le tribomètre Loriot,
- Démarrage de l'enregistrement vidéo avant ou pendant l'essai de frottement selon la nature de la caméra,
- Démarrage de l'essai de frottement,
- Après l'arrêt d'acquisition du spectromètre de masse, fermeture de l'électrovanne d'introduction des gaz.

Afin d'avoir une synchronisation entre les différentes acquisitions, les durées séparant leurs démarrages respectifs sont bien prises en compte lors du traitement ultérieur des données.

Les paramètres des essais ont été volontairement peu modifiés pour diminuer le risque de dispersion entre les essais mais aussi essentiellement pour se concentrer sur la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors du frottement notamment ceux

qui sont liés aux interactions entre les matériaux et leur environnement au cours du frottement. Les conditions mécaniques d'essais sont choisies proches de celles rencontrées lors d'un taxiage (à froid ou à chaud) par un puits de chaleur utilisé en aéronautique comme suit :

- La pression apparente \mathbf{P} de contact de l'ordre de 0,5 MPa,
- La vitesse de rotation du disque est prise de manière à avoir une vitesse linéaire \mathbf{V} en un point au milieu de la piste de l'ordre de 2 m/s,
- Le chauffage additionnel peut être utilisé ou non par paliers de courte ou longue durée selon l'objectif de l'essai avec des températures de consignes θ° pouvant aller jusqu'à 400°C.

Le chauffage additionnel agit directement sur la température du contact qui joue un rôle très important dans le changement des interactions entre les matériaux et les gaz environnants dans le contact au cours du frottement. Pour cela, la température imposée par le chauffage additionnelle est le paramètre qui a été le plus varié au cours de cette étude. Les échantillons utilisés dans la majorité des essais ont été rodés selon le principe du « rodage géométrique ». Au cours de ce dernier, la pression apparente et la vitesse de rotation du disque ont été choisies égales à celles des essais de frottement proprement dit ($P = 0,5$ MPa et $V = 2$ m/s) sans utilisation du chauffage additionnel. La durée du rodage est comprise entre 10 et 15 minutes et la température de masse mesurée dans le pion et le disque ne dépasse jamais 80°C. Une vérification visuelle sur les surfaces du pion et du disque (uniformité de l'aspect des surfaces) est effectuée pour s'assurer que la totalité des surfaces apparentes ont été mises en contact, donc du bon déroulement du rodage. La Figure 60 présente les courbes des mesures tribométriques obtenues lors d'un rodage géométrique des deux matériaux étudiés.

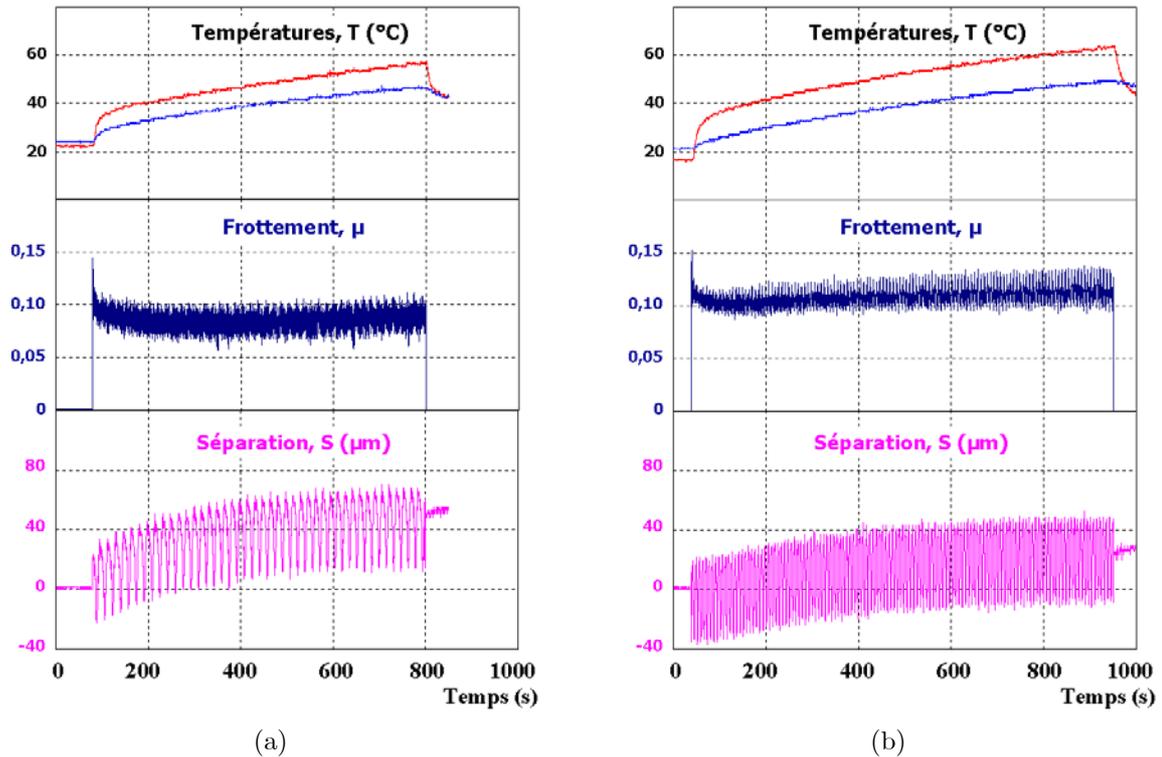


Figure 60. Mesures tribométriques d'un rodage géométrique : (a) Matériau G et (b) Matériau NG

Sur ces courbes, nous pouvons déjà constater que le matériau G se « rode » plus facilement et nécessite donc moins de temps de rodage ; sa température augmente plus lentement que le matériau NG. En outre, la différence des températures mesurées entre pion et disque est supérieure dans le cas du matériau NG dont la conductivité thermique est inférieure à celle du matériau G.

Les essais de frottement sont réalisés 24 heures environ après le rodage correspondant (cf. § 4.3 de ce chapitre) ; ils présentent quatre grandes étapes à savoir le démarrage de la rotation, celle du chauffage additionnel s'il est utilisé et leurs arrêts respectifs en fonction de la durée du palier de température à imposer. En d'autres termes lorsque le chauffage est utilisé (dans la plupart des essais dont la durée est d'une heure environ) les échantillons sont soumis pendant le frottement à une rampe de température (gérée par le système de régulation de température équipant le tribomètre, la vitesse moyenne de la montée en température est de l'ordre de 22 à 25°C/min) suivie d'un palier de température dont la durée varie en fonction de l'objectif de l'essai en question (en général entre 10 et 15 minutes) ; à la fin du palier le chauffage est arrêté tout en gardant le disque en rotation. Chronologiquement parlant, au cours des essais le chauffage est démarré en même temps que la rotation mais pour mieux distinguer son influence sur les échanges gazeux pendant le frottement, son démarrage a été retardé d'une dizaine de minutes dans le cas d'une grande partie des essais réalisés. La Figure 61 présente un schéma résumant les différentes étapes du déroulement d'un essai de frottement lorsque le chauffage additionnel est utilisé.

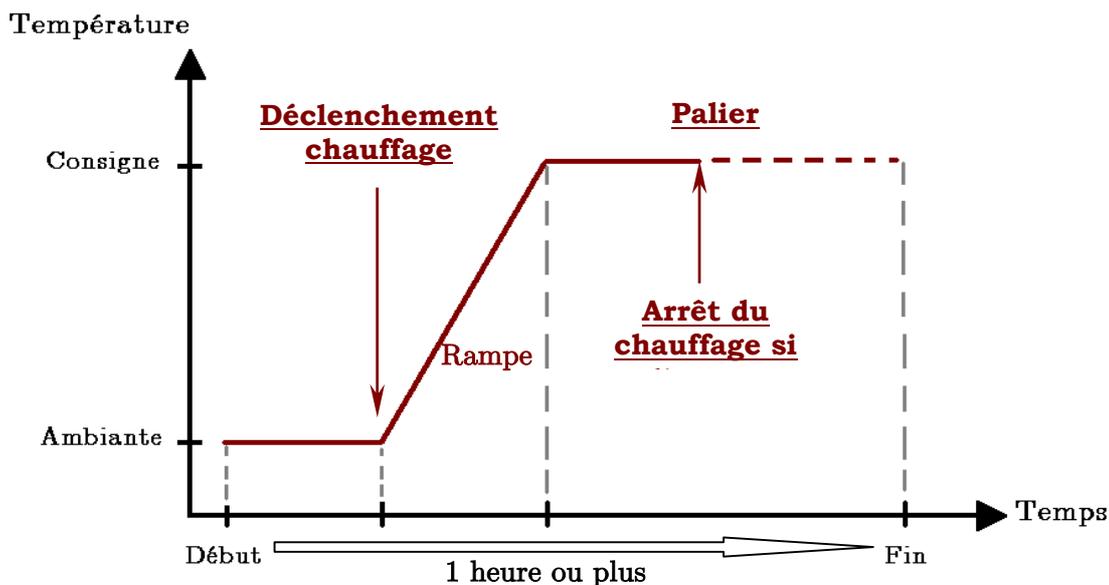


Figure 61. Schéma du principe de déroulement des essais de frottement avec chauffage additionnel

Le but de l'utilisation du chauffage additionnel est d'atteindre des températures élevées que le frottement seul ne permet pas d'atteindre dans le cas du système Pion/Disque alors qu'elles sont obtenues lors du freinage réel. Ce qui entraîne le déclenchement de la transition vers un frottement haut. Par ailleurs, l'arrêt du chauffage au cours du frottement (après le palier de température) a pour objectif de voir l'influence de l'apport thermique additionnel pendant le régime permanent de frottement haut sur le comportement tribologique ainsi que les échanges gazeux. Cette manœuvre a aussi pour but d'essayer de vérifier la reproductibilité de l'obtention d'une transition inverse (frottement haut vers frottement bas) qui avait été obtenue dans un essai réalisé par C.Monéger [MONE 00].

4.5. Exploitation des données

Les différentes mesures du spectromètre de masse et du tribomètre Lorient réalisées lors des essais de frottement sont récupérées afin de tracer, sans filtrage, les variations des différents paramètres mesurés en fonction du temps. Par souci de clarté, les résultats d'un essai donné seront présentés en général sous forme de deux séries de courbes relatives aux mesures tribométriques et à l'analyse des échanges gazeux dans le contact, à savoir : d'un côté la variation en fonction du temps des températures du pion et du disque, du coefficient de frottement et de la valeur de la séparation. D'un autre côté, la variation en fonction du temps (en respectant la même échelle de temps) des hauteurs des pics primaires des gaz de l'atmosphère dans le contact qui présentent une grande importance pour avancer dans la compréhension de la tribologie des composites C/C, à savoir l'oxygène, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Parmi les rôles connus de ces gaz :

- L'oxygène : il est chimisorbé par les sites actifs de la surface des carbones et forme des complexes oxygénés. Il intervient aussi dans la réaction de gazéification de ces matériaux,
- La vapeur d'eau : elle peut jouer un rôle « lubrifiant » par sa physi-sorption sur la surface des carbones au niveau des complexes oxygénés ou éventuellement sur les plans de base. Elle peut aussi être chimisorbée sur un site actif (ou liaison pendante) et peut réagir avec le carbone pour l'activer (utilisée dans l'activation des charbons actifs) ou le gazéifier lorsque les conditions thermodynamiques sont adéquates,
- Le dioxyde de carbone : avec le monoxyde de carbone constituent le résultat de la gazéification des carbones. Il peut aussi participer à l'activation de ces derniers (comme la vapeur d'eau, dans le cas des charbons actifs par exemple).

Les rôles cités ci-dessus ne sont pas exhaustifs, il y en a certainement d'autres non cités ici et certains éventuellement inconnus. L'un des objectifs de cette étude est de progresser dans leur compréhension avec l'utilisation de la spectrométrie de masse.

Par ailleurs, il est aussi intéressant de s'intéresser au monoxyde de carbone (CO) mais quelques obstacles liés à sa mesure précise doivent être surmontés (cf. § 3.2.2). En effet la masse moléculaire de CO (28) coïncide avec celle de l'azote, gaz majoritaire dans l'air. L'idéal serait de travailler dans une atmosphère ne contenant pas d'azote, sous argon par exemple. L'enceinte actuelle qui équipe le tribomètre Lorient ne permet pas d'imposer une telle atmosphère contrôlée mais nous pouvons contourner cette difficulté et obtenir une estimation de la concentration en CO, calculée à partir des différentes hauteurs de pics des autres masses mesurées, notamment les masses secondaires de l'azote.

Cette estimation est basée sur le fait que le spectre d'un mélange de gaz est la somme des spectres de ses différents constituants ionisés, proportionnellement à leurs pressions partielles dans le mélange. Ainsi, dans le cas où il y a du monoxyde de carbone dans l'atmosphère analysée, l'intensité I_{28} du pic de la masse 28, provient, outre de la contribution de l'azote I_{N_2} , de celle du monoxyde de carbone I_{CO} recherchée augmentée du de la contribution de la fragmentation du dioxyde de carbone lors de son ionisation dans la source du spectromètre de masse I_{28/CO_2} (cf. Tableau 2), selon la formule (2) :

$$I_{28} = I_{N_2} + I_{CO} + I_{28/CO_2} \quad (6)$$

Connaissant la contribution du CO_2 dans le pic de la masse 28 et en calculant la contribution de l'azote dans ce même pic à partir de l'un de ses pics secondaires, l'intensité du CO peut être alors estimée. Le calcul est basé sur les considérations suivantes :

- La contribution de l'azote I_{N_2} dans le pic de masse 28 est proportionnelle à l'intensité I_{14} du pic de la masse 14, en négligeant la contribution du CO^{++} dans ce dernier (ce qui est

légitime puisque cette contribution est environ de 0,6 % par rapport au pic parent du CO à la masse 28 d'après la bibliothèque des spectres fournie par le constructeur).

- L'intensité I_{44} du pic parent de CO₂ à la masse 44 est proportionnelle à sa contribution $I_{\text{CO}/\text{CO}_2}$ dans le pic de la masse 28.

Pour l'azote, le coefficient de proportionnalité k_{N_2} (pour le CO₂, k_{CO_2}) est obtenu à partir de la mesure des intensités des pics 28 et 14 (respectivement 44 et 28) lorsque le gaz analysé par le spectromètre de masse est l'azote pur (respectivement CO₂ pur). Les deux considérations ci-dessus se traduisent donc par les relations (3) et (4) :

$$I_{28} = k_{\text{N}_2} \cdot I_{14} \quad (7)$$

$$\text{et } I_{44} = k_{\text{CO}_2} \cdot I_{28/\text{CO}_2} \quad (8)$$

A partir de la relation (2) et de la connaissance des coefficients k_{N_2} et k_{CO_2} , il est donc possible d'estimer la contribution du CO dans l'intensité du pic de la masse 28 et d'avoir un ordre de grandeur de sa pression partielle lorsqu'il est présent dans le mélange de gaz analysé selon la relation (5) suivante :

$$I_{\text{CO}} = I_{28} - k_{\text{N}_2} \cdot I_{14} - I_{44}/k_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

Cependant, le problème de dérive du signal délivré par le spectromètre de masse augmente l'erreur dans l'estimation de l'intensité I_{CO} du monoxyde de carbone du fait de l'évolution dans le temps des coefficients k_{N_2} et k_{CO_2} . Seule la variation du signal de CO peut être exploitée pour détecter un éventuel dégagement durant les essais de frottement, la valeur du signal constituant uniquement un ordre de grandeur à considérer avec précaution.

4.6. Conclusion

La maîtrise du couplage entre le spectromètre de masse et le tribomètre est primordiale pour le déroulement de l'étude. La faisabilité de ce couplage ayant été validée par C.Monéger [MONE 00], nous nous sommes focalisés sur sa mise au point, son amélioration et la compréhension de son fonctionnement afin d'assurer une mesure reproductible avec le minimum d'erreurs possible. Des solutions pour surmonter certaines difficultés ont été trouvées et ont permis d'améliorer l'analyse des gaz dans le contact. Le défaut de fabrication du spectromètre de masse utilisé se manifestant par une dérive des signaux mesurés n'a pas pu être résolu par le constructeur. Cette dérive n'a cependant pas empêché de réaliser les expériences souhaitées. Concernant la procédure expérimentale, le déroulement des essais a été standardisé pour garantir la reproductibilité du leur déroulement. Le choix des conditions initiales (rodage) a été déterminé en fonction de l'objectif à atteindre par les différentes séries d'essais.

5. Techniques de caractérisations

5.1. Introduction

L'instrumentation du contact pendant les essais de frottement est limitée aux mesures déjà signalées auxquelles s'ajoutent la visualisation de la piste de frottement par caméra. Mais ces mesures sont trop globale pour comprendre le fonctionnement du contact. Des caractérisations complémentaires des produits du frottement dites « expertises tribologiques », sont donc nécessaires pour mieux comprendre le fonctionnement du contact pendant le frottement et les mécanismes conduisant à l'usure des matériaux étudiés.

Les expertises tribologiques sont généralement réalisées soit sur les particules d'usure, soit sur les surfaces frottées soit sur les deux. Leur objectif détermine leur nature et le choix des techniques de caractérisation à utiliser. Pour notre étude, l'objectif étant essentiellement de comprendre le fonctionnement du contact et les mécanismes de détachement de particules, les expertises tribologiques ont été focalisées sur les observations (à différentes échelles) des surfaces frottées. Les techniques d'observation essentiellement utilisées au cours de cette étude sont : la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) dont les domaines de résolutions latérales respectives sont présentées à titre comparatif dans la Figure 62. Les dimensions minimales des images obtenues grâce à ces différentes techniques dépendent de leur domaine de résolution.

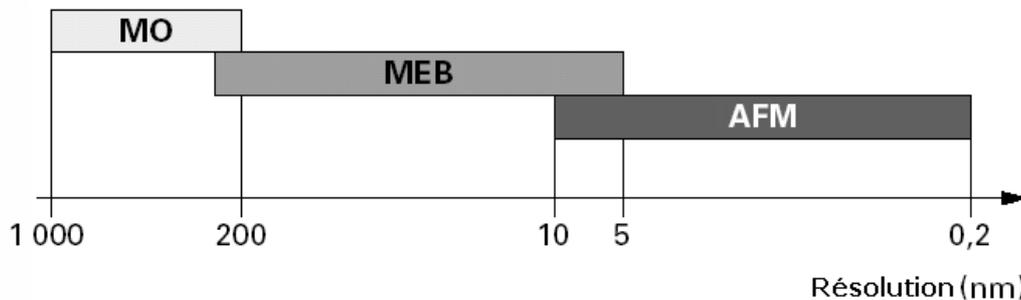


Figure 62. Domaines de résolutions latérales de différents types de microscopie [ROBL 98]

Afin d'interpréter correctement les images issues de ces techniques, il est nécessaire d'avoir un minimum de connaissances de leurs principes de fonctionnement, leurs avantages et leurs limites. Les paragraphes suivants leur seront donc consacrés.

5.2. La microscopie optique

5.2.1. Introduction

C'est la technique d'observation la plus ancienne car elle utilise la lumière visible. Les possibilités de cette technique en termes de résolution (inférieure au micromètre) et de taille d'images pouvant aller de $(90 \times 120) \mu\text{m}^2$ à $(1,8 \times 2,4) \text{mm}^2$ selon le grossissement, lui permettent d'être utilisée couramment dans beaucoup de domaines notamment celui de l'examen des surfaces de matériaux massifs. Ce type d'observations impose un éclairage *par réflexion* normale, mais il est possible aussi d'utiliser un éclairage latéral (en fond noir) pour la détection de défauts, de reliefs...

A part son domaine de résolution latérale faible par rapport aux autres types de microscopie, l'une des limites majeures de la microscopie optique est sa profondeur de champ qui est comprise entre 1 et 20 μm selon le grossissement (plus le grossissement est grand plus la profondeur de champ est restreinte). De ce fait, les surfaces des matériaux à examiner sont habituellement d'abord polies avant d'être observées. Il est parfois difficile d'utiliser cette technique surtout dans le domaine des forts grossissements si les surfaces expertisées ne sont pas relativement « planes » (présentant des rugosités de faible amplitude). Cependant, l'avantage de la microscopie optique est de pouvoir distinguer les différents constituants de la surface observée grâce à leurs couleurs et d'avoir une idée sur leurs altitudes relatives en jouant sur la mise au point. D'ailleurs l'une des applications de la microscopie optique est l'analyse de la topographie des surfaces moyennant des techniques d'interférométrie...

5.2.2. Application à l'observation des composites C/C

Les microscopes optiques peuvent être, en général, équipés d'un polariseur et d'un analyseur croisés. L'utilisation de la lumière polarisée a un intérêt particulier dans l'observation des milieux biabsorbants et biréfringents, ce qui est le cas des matériaux graphitiques dont la structure est très anisotrope. En effet, lors de l'observation de ces matériaux la partie absorbée de la lumière incidente est fonction de sa longueur d'onde et de sa direction de propagation ce qui entraîne des différences de retard d'où des différences de teinte selon l'orientation des plans graphitiques.

Une lame d'onde retardatrice de couleur magenta ($\lambda = 551 \text{ nm}$) est souvent ajoutée dans le trajet de la lumière réfléchi. Selon leur orientation, les plans graphitiques apparaîtront avec différentes teintes dans la gamme présentée dans la Figure 63

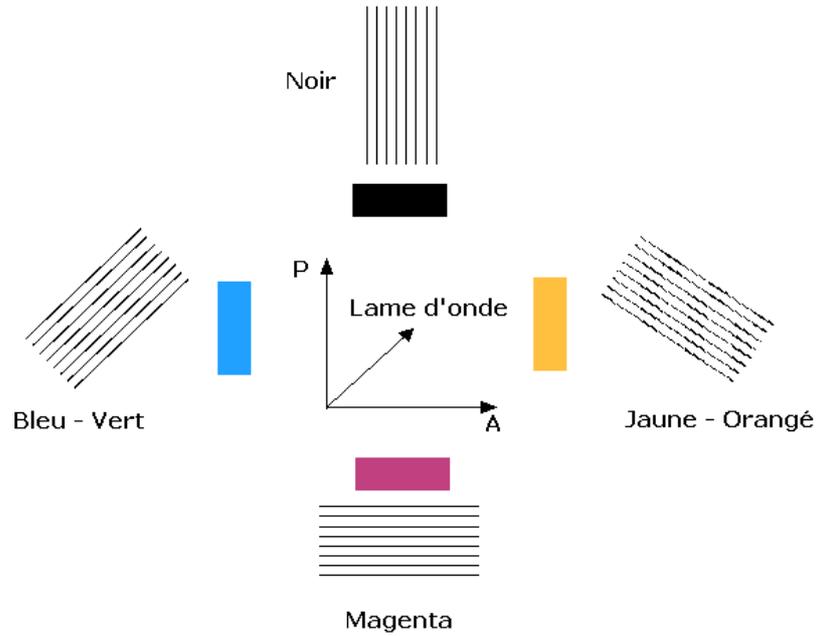


Figure 63. Observation d'un cristal de graphite par Microscopie Optique en lumière polarisée avec une lame d'onde retardatrice

La Figure 64 présente une image prise par microscopie optique en lumière polarisée de la surface brute d'usinage de l'un des deux matériaux étudiés illustrant la limite de la microscopie optique pour observer des surfaces non polies du fait de la difficulté de la mise au point sur toute la zone considérée. Les faisceaux de fibres entourées de leur matrice sont devinés mais sans détails permettant de les différencier.

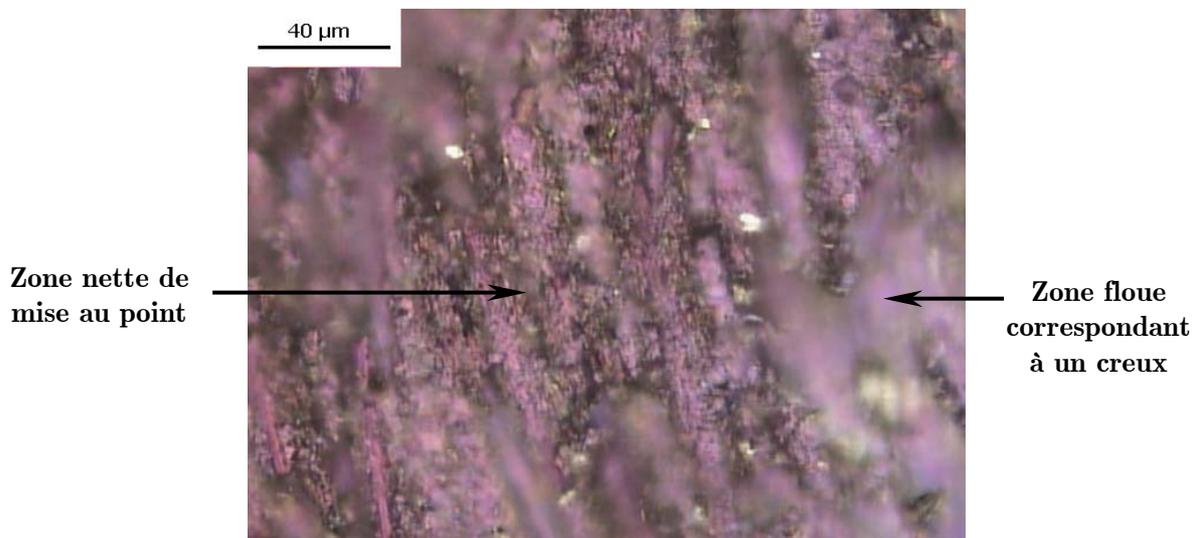


Figure 64. Image par microscopie optique de la surface du matériau NG à l'état brut d'usinage

En revanche, la Figure 65 représentant une image prise par microscopie optique en lumière polarisée d'une surface polie du composite C/C dit « graphité » (G) étudié selon le plan XY (celui du frottement), permet de bien illustrer les différents constituants du matériau à savoir les fibres et la matrice avec des teintes différentes. Comme les fibres ont

une géométrie cylindrique, elles apparaissent avec des contours très bien définis, sous différentes formes selon leur intersection avec le plan XY. Ainsi, les fibres en Z ont une forme circulaire et les fibres obliques ou parallèles (appelées aussi fibres XY) ont une forme elliptique d'autant plus allongée que l'angle entre l'axe de la fibre et le plan XY est faible.

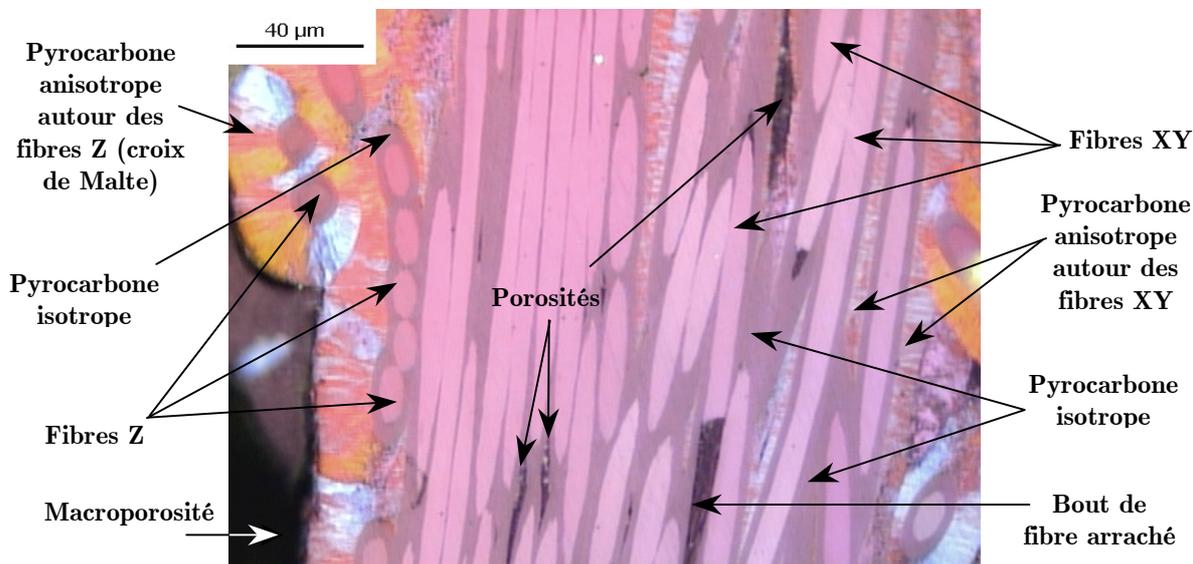


Figure 65. Image par microscopie optique de la surface polie du matériau G

Sur cette image, les fibres de différentes orientations sont clairement identifiées avec une teinte quasi-commune tandis que la matrice en pyrocarbone en présente plusieurs couleurs selon l'orientation des plans graphitiques le constituant et selon son anisotropie structurale. Rappelons que le pyrocarbone se dépose habituellement autour d'une fibre d'une manière concentrique par rapport à son axe. Il possède ainsi une structure anisotrope et présente différentes teintes sous forme de Croix de Malte (bleu, orangé et magenta). Le composite C/C graphité que nous avons étudié avait été préparé dans des conditions particulières avec une fine « pré-couche » de pyrocarbone (environ 2,5 µm d'épaisseur) déposée de manière aléatoire sur la surface des fibres. Cette couche est alors isotrope et sa teinte est homogène, violette sur l'image.

5.2.3. Conclusion

La microscopie optique en lumière polarisée constitue donc un bon outil d'observation des surfaces notamment des matériaux graphitiques à condition que ces surfaces ne présentent pas trop de dénivelés. Elle permet de distinguer clairement et sans ambiguïté les constituants du matériau observé (fibres et matrice) ainsi que tout autre « objet » présent sur la surface par sa propre couleur selon son anisotropie structurale. A partir de ces connaissances, les observations des surfaces frottées seront donc correctement interprétées et la distinction entre surface des premiers corps et le troisième corps devrait se faire sans ambiguïté. Envisageons cependant l'existence éventuelle d'une couche de troisième corps extrêmement fine. La lumière visible utilisée dans la microscopie optique ayant une

profondeur de pénétration dans le matériau carboné ne dépassant pas les 60 nm, si une telle couche de troisième corps ne peut être observée, c'est qu'elle a une épaisseur inférieure à cette profondeur de pénétration et que, de ce fait, elle est parfaitement transparente. De plus, si une telle couche existait sur la surface des premiers corps, elle aurait certainement une influence sur le trajet et la réflexion de la lumière et les images obtenues devraient paraître troubles là où cette couche existe, à moins que cette couche soit parfaitement uniforme en épaisseur et en pouvoir d'absorption, ce qui est peu probable.

5.3. Microscopie Electronique à Balayage

Le grossissement et donc le pouvoir séparateur d'un microscope optique sont limités par la longueur d'onde de la lumière visible, aucun détail de dimension inférieure à 0,2 μm ne peut donc être observé. Aussi l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet-elle d'augmenter le grossissement. Le choix d'électrons accélérés, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde, est déterminé par deux raisons essentielles : d'une part, la masse de ces particules est faible et elles peuvent donc être facilement accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique ; d'autre part, une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre. Il existe deux types de microscopes électroniques : à transmission permettant d'observer des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (quelques dizaines de nanomètres) et à réflexion permettant d'observer la surface d'objets massifs. Ces microscopes sont dits à balayage lorsque l'image est obtenue point par point (résolution de 6 à 10 nm).

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés incidents, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont émis par l'échantillon (cf. Figure 66) et recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent les signaux qui leur correspondent.

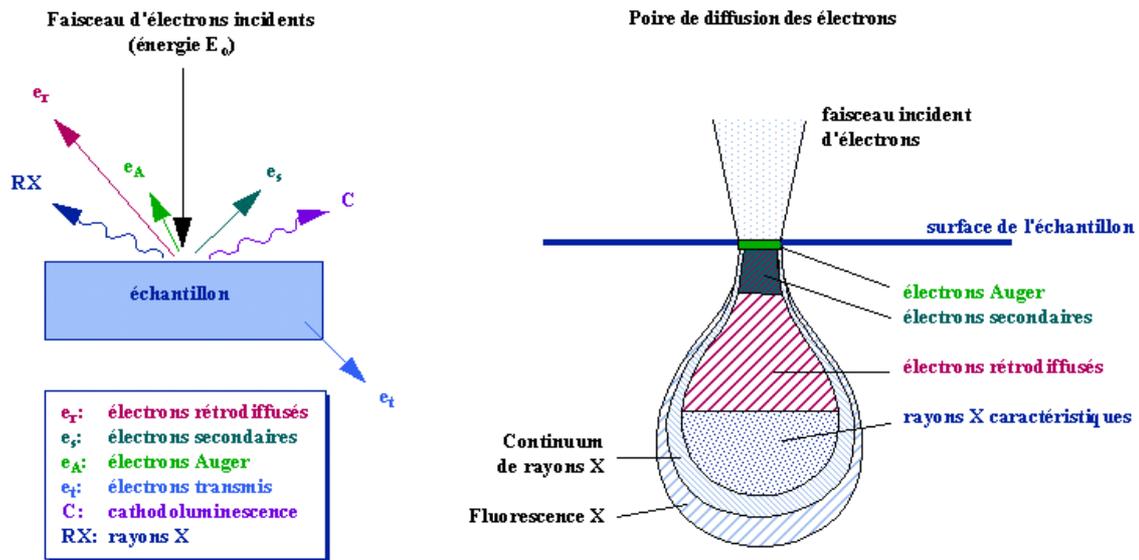


Figure 66. Interaction et diffusion d'un faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon (plus la tension d'accélération est élevée plus la profondeur de pénétration est grande). Les signaux transmis intègrent donc l'information reçue de tout le volume dans lequel les électrons ont été diffusés.

L'application la plus courante de la microscopie électronique à balayage à réflexion (MEB) est l'observation et la caractérisation de la topographie des surfaces solides par l'analyse des électrons secondaires. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (jusqu'à 3-5 nm). En effet, les paramètres influant sur la résolution des images sont : la tension d'accélération des électrons, le courant de sonde (plus il est élevé, plus le diamètre du faisceau est grand) et la distance de travail qui est la distance entre l'échantillon et la lentille objectif (plus la distance est courte, meilleure est la résolution sachant que la plus grande profondeur de champ est obtenue à grande distance de travail). Le contraste de l'image est surtout donné par les reliefs de la surface de l'échantillon, c'est-à-dire qu'une surface apparaîtra dans une image MEB sombre si elle est très lisse ou brillante si elle présente de nombreuses aspérités (même très fines) suite à sa dégradation par exemple. Un contraste chimique peut être également observé dans le cas de grandes différences de numéros atomiques entre les constituants présents à la surface.

Une des limites de cette technique est que l'échantillon placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne peuvent pas s'écouler, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques s'écoules par l'intermédiaire du porte-objet.

L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons. Des effets de charges peuvent également se produire dans le cas d'observations d'une surface dégradée ou contenant des agglomérats de particules faiblement adhésives à la surface et donc isolées électriquement.

Les composites C/C étant des matériaux conducteurs, ils ne nécessitent pas d'être dorés avant leur observation au MEB. La distinction entre les différents constituants du matériau (fibres et matrice) est obtenue avec des bons réglages de l'appareillage notamment la tension d'accélération du faisceau d'électrons incidents qui conditionne la profondeur d'analyse. Les images obtenues en MEB sont teintées en niveaux de gris et sont donc parfois difficiles à interpréter, par exemple l'image d'une surface qui pourrait être recouverte de troisième corps. D'où l'intérêt de travailler à une faible tension d'accélération ($< 1\text{kV}$) pour n'observer que la surface des échantillons en se rapprochant au plus près de sa morphologie réelle. A titre d'exemple, la Figure 67 présente deux images prises par un même MEB au même endroit de la surface frottée d'un pion à des tensions d'accélération différentes de 1kV et de 5kV : avec une tension élevée la surface semble plus lissée et plus « aplatie » avec des effets de charges plus importants. Par contre la détermination de la nature des objets observés reste délicate.

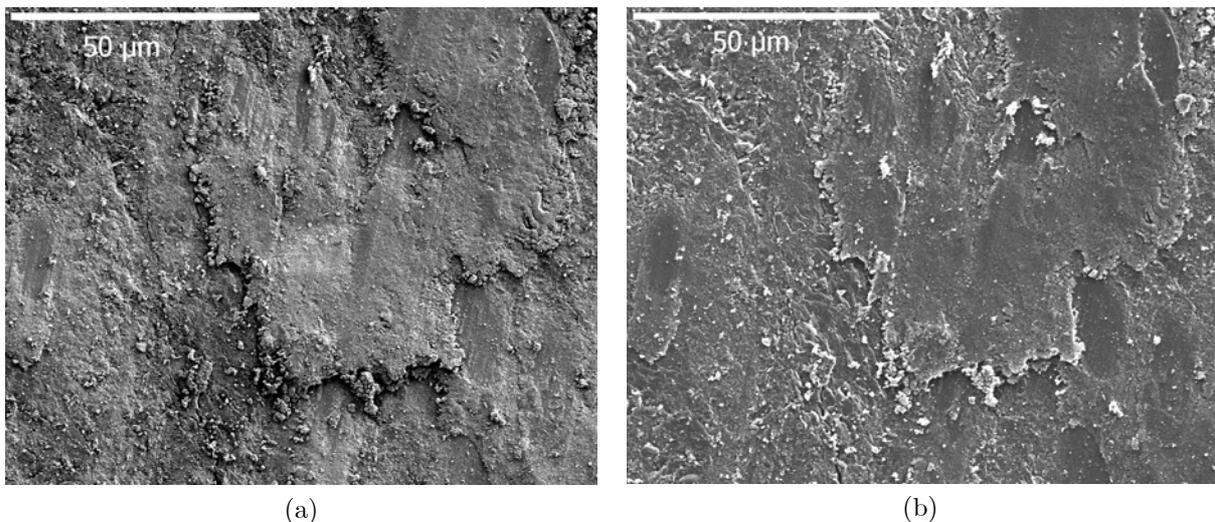


Figure 67. Effet de la tension d'accélération sur l'aspect de l'image obtenue (a) 1kV et (b) 5kV

Par ailleurs, la qualité d'image et le pouvoir de grossissement des MEB dépendent de la technologie de création du faisceau d'électrons incidents, de l'état des détecteurs, du degré de vide à l'intérieur de la chambre ... en résumé de l'état physique de l'appareil. Au cours de cette étude deux appareils ont été utilisés pour observer les surfaces frottées, l'un d'eux étant plus récent et technologiquement plus performant. De ce fait, les images présentées dans les chapitres suivants, réalisées à différentes tensions d'accélération (1kV pour l'un et 5 à 10kV pour l'autre), n'ont pas toutes le même niveau de qualité ; les interprétations devront tenir compte de ces paramètres.

5.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique fait partie de la famille des microscopies à sonde locale. Un des buts essentiels des microscopies à champ proche est « d'imager » la surface d'un matériau dans l'espace direct réel avec une résolution spatiale pouvant atteindre le dixième de nanomètre. Leur principe est simple : une *sonde* de petite taille est placée à proximité de la surface à l'aide de laquelle on balaie la surface ; on obtient ainsi une image tridimensionnelle de celle-ci, image qui est le reflet de l'interaction sonde/surface. Pour le microscope à force atomique, la sonde est une pointe en carbure ou nitrure de silicium et l'image est obtenue par détection des forces d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Actuellement, il existe plusieurs modes de fonctionnement des microscopes à force atomique parmi lesquels le mode contact. Dans ce cas, la pointe est maintenue au contact de la surface à l'aide d'un micro-levier et l'image topographique est obtenue par mesure de la composante normale à la surface de la force répulsive entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. La valeur de la force normale est déduite de la mesure, par un photo détecteur, de la déflexion du levier solidaire de la pointe.

L'intensité de la force normale varie entre 10^{-7} et 10^{-11} N suivant que les observations sont faites dans l'air ou dans un milieu liquide. Différents types de cales piézo-électriques sont disponibles, permettant des tailles maximales de balayage de l'échantillon dans le plan horizontal XY allant de (10×10) à (200×200) μm^2 mais seulement de 2 à 10 μm dans la direction Z. Les leviers utilisés sont en général en nitrure de silicium, en silice ou en silicium. Leur taille est choisie de façon à ce que leur constante de raideur k soit de l'ordre de 0,1 à 1 N/m et leur fréquence de résonance de l'ordre de 10 à 100 kHz. Dans ces conditions, la pointe pourra mesurer des variations de hauteur Δz de l'ordre du nanomètre sans perturber l'arrangement atomique de la surface (la fréquence propre de vibration des atomes est supérieure ou égale à 10^{13} Hz) à condition de s'affranchir des basses fréquences parasites extérieures. Les pointes ont souvent une forme pyramidale et leur rayon de courbure à l'apex est de l'ordre de 20 nm. L'AFM se caractérise par une excellente résolution : la résolution verticale en z est de l'ordre de 0,02 nm et la résolution latérale de l'ordre de 0,01 nm. Rappelons qu'avec une telle résolution, c'est la seule technique permettant une vraie mesure en z .

La (Figure 68) montre le principe d'obtention d'une image tridimensionnelle de la surface. Dans la situation (a), le « zéro » de l'appareil est réglé pour une position quelconque de la pointe : en d'autres termes, on positionne le photo détecteur à deux quadrants de façon à ce que le faisceau laser, réfléchi par le miroir, vienne frapper le photo détecteur en position milieu. Au cours du balayage dans le plan XY, l'échantillon a été translaté par la cale piézo-électrique de sorte que, par exemple, la pointe se trouve dans un trou de la surface (b). La déflexion du levier varie et le faisceau laser réfléchi par le miroir va se déplacer vers le haut et aller frapper le quadrant supérieur du photo détecteur. La profondeur Δz du trou se déduit directement du déplacement du faisceau laser sur le photo détecteur ; cette mesure est faite en chaque point de la surface balayée et on obtient ainsi

une image tridimensionnelle du relief de la surface. Au cours de la mesure, la cale piézo-électrique n'a pas été dilatée verticalement, l'échantillon est resté à hauteur constante et la déflexion du ressort est variable : ce mode de fonctionnement est couramment appelé mode « force ». Il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle du relief de la surface en utilisant un autre mode de fonctionnement. Dans la situation (c), une boucle de rétroaction permet d'agir sur la dilatation verticale de la cale piézo-électrique de façon à ramener le faisceau laser réfléchi par le miroir en position milieu : la cale déplace alors l'échantillon de Δz , profondeur du trou, vers le haut. Dans ce mode de fonctionnement, la déflexion du ressort est maintenue constante tandis que l'échantillon est déplacé verticalement : ce mode de fonctionnement est couramment appelé mode « hauteur ». Ce mode est le plus utilisé, en particulier, quand l'image de la surface est de grandes dimensions ($> 1 \times 1 \mu\text{m}^2$).

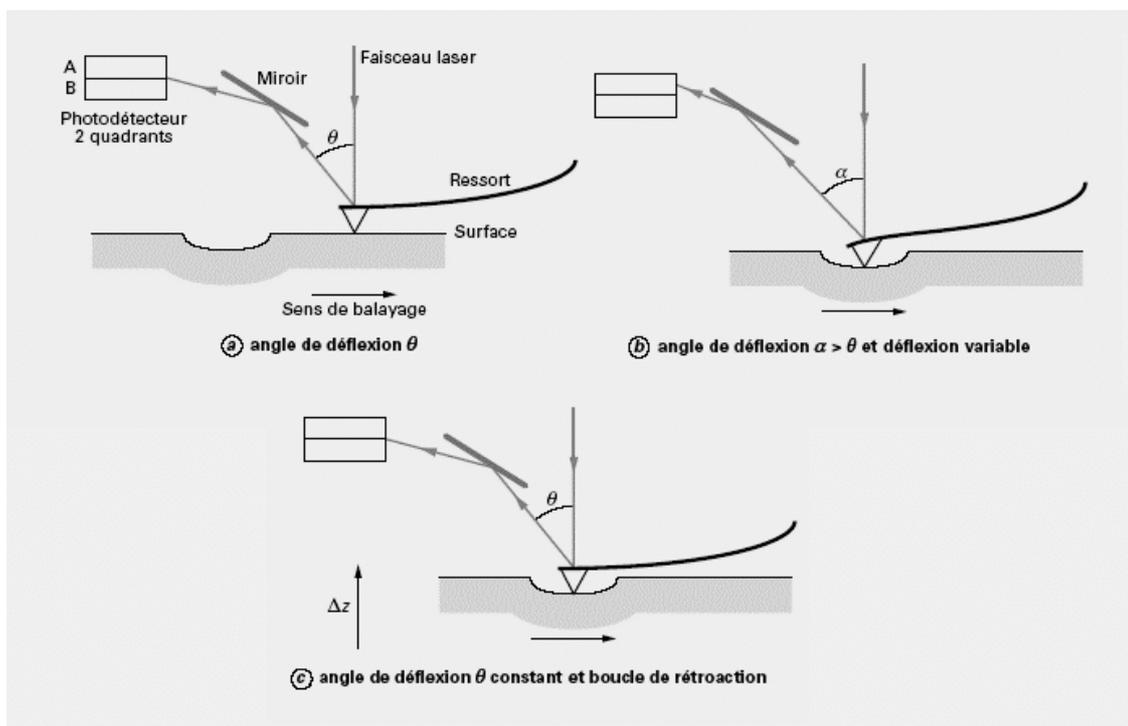


Figure 68. Obtention de la topographie de la surface par AFM [COUL 00]

L'AFM constitue ainsi une technique d'analyse de surfaces solides complémentaire aux autres techniques puisqu'elle permet d'atteindre des échelles d'observation très petites avec l'avantage de mesurer effectivement le relief des zones examinées. Cependant, cette technique peut présenter quelques inconvénients : dégradation des surfaces de matériaux fragiles ou mous, limite de la résolution spatiale du fait de la convolution de la surface par la pointe accentuée lors de l'usure de celle-ci ; limite d'excursion en Z des cales piézo-électriques, gênante dans le cas de surfaces à fort relief ...

Dans le cas des composites C/C possédant une surface très hétérogène et pouvant avoir un relief très important l'utilisation de l'AFM n'est possible que si la surface est suffisamment lissée (ou polie), par le frottement par exemple. La présence du troisième corps sous forme d'agglomérats ou particules pulvérulentes présente aussi une

incompatibilité avec cette technique surtout en mode contact du fait de leur faible cohésion. Ainsi, dans notre étude, l'AFM n'a été utilisée que pour expertise de surfaces frottées, soigneusement nettoyées et débarrassées de leur troisième corps (dans un bain d'ultra-sons par exemple) à l'échelle nanométrique, afin d'atteindre les mécanismes de détachement de particules. L'appareil à notre disposition permet de réaliser des images pouvant atteindre $250 \times 250 \times 7 \mu\text{m}^3$ de dimensions maximales.

5.5. Conclusion

Les expertises tribologiques des surfaces frottées à l'issue des différentes séries d'essais constituent une source très importante d'informations permettant de compléter les mesures effectuées au cours de ces essais et de contribuer ainsi à la reconstitution et à la compréhension du fonctionnement du contact. Il est donc important d'accorder une attention particulière aux techniques d'analyse de surfaces utilisées pour interpréter correctement les images obtenues par ces techniques.

Au cours de cette étude, deux types de microscopie ont été systématiquement utilisés à savoir la microscopie optique à lumière polarisée et la microscopie électronique à balayage. Ces techniques permettent d'analyser les surfaces frottées à des échelles macro- et microscopiques. La microscopie à force atomique a été également utilisée pour compléter les autres techniques au niveau de l'analyse des surfaces des premiers corps à l'échelle nanométrique.

6. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons présenté la démarche expérimentale suivie pour réaliser cette étude. Le montage expérimental constitué par un tribomètre Pion/Disque auquel a été couplé un spectromètre de masse nous a permis de réaliser des essais de frottement avec l'analyse, in situ, de l'évolution de la composition gazeuse dans le contact. Dans un souci d'amélioration de la qualité des mesures au cours des essais, des améliorations de ce montage ont été réalisées, notamment la mise au point d'un dispositif filtrant qui a pour rôle de protéger le capillaire du spectromètre de masse de la pénétration des particules de troisième corps, tout en minimisant les fuites des gaz en provenance de l'atmosphère extérieure. Les essais réalisés se déroulent en deux étapes :

- d'abord des essais de frottement sur tribomètre sont effectués à l'issue desquels des mesures tribométriques en temps réel (coefficient de frottement, températures du disque et du pion à 1 mm de la surface environ, et perte de côte ou séparation des deux éprouvettes) ainsi que des mesures spectrométriques (intensités proportionnelles aux pressions partielles des gaz dans le contact), sont obtenues. Elles permettront d'étudier le comportement tribologique des deux matériaux G et NG à notre disposition et de le corréler aux changements gazeux dans le contact. Parallèlement, la visualisation par

caméra vidéo de la piste de frottement du disque permettra de noter tout changement de son aspect pendant le déroulement des essais ;

- à l'issue de ces essais de frottement, des caractérisations des surfaces frottantes avec la microscopie optique en lumière polarisée (MOLP), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) sont effectuées. Elles permettront d'étudier les mécanismes de détachement de particules et de comprendre le fonctionnement du contact à travers l'analyse de l'accommodation des vitesses et du circuit tribologique.

Les conditions mécaniques d'essais sont choisies de sorte qu'elles se rapprochent de celles des freinages de taxiage. Le chauffage additionnel a été donc utilisé pour imposer des températures que le contact pion/disque seul ne pouvait atteindre mais qui sont obtenues lors des taxiages. Ces conditions seront fixées pour une grande majorité des essais réalisés (comme indiqué au Chapitre I). Le protocole de rodage le plus utilisé était celui qui donne une simple conformité géométrique des surfaces antagonistes. Ce rodage « géométrique » était ainsi de courte durée sans utilisation de chauffage additionnel pour limiter la hausse de la température mesurée à moins de 80°C, ni obtention de transition brutale de frottement. Son avantage c'est que les surfaces de départ ne sont pas profondément modifiées (mécaniquement et physico-chimiquement).

Comme nous allons le voir dans les chapitres suivants, l'utilisation de la spectrométrie de masse constitue une avancée notable dans l'étude du comportement tribologique des composites C/C très sensibles aux gaz environnants. Il s'agit en effet de la technique la plus simple mais surtout la plus adaptée à l'analyse des gaz dans le contact, qui permettra de confirmer ou d'infirmer des hypothèses publiées dans la littérature et de mieux comprendre les interactions des matériaux avec les gaz dans le contact pendant le frottement dans le but de découpler les actions mécaniques et physico-chimiques. Par ailleurs, nous allons aussi voir que la complémentarité des techniques de caractérisation des surfaces frottantes permet de meilleures interprétations des images obtenues.

Chapitre III

Etude de la transition de frottement

| | | |
|-----------|---|------------|
| 1. | Introduction | 107 |
| 2. | Essais avec transition de frottement | 107 |
| 2.1. | Matériau G : reproductibilité et stabilité | 107 |
| 2.2. | Matériau NG : comportement versatile | 111 |
| 2.3. | Synthèse | 117 |
| 3. | Visualisation de la transition de frottement | 118 |
| 3.1. | Introduction | 118 |
| 3.2. | Aspect des surfaces frottées | 118 |
| 3.3. | Evolution de la piste pendant la transition | 119 |
| 3.4. | Conclusion | 120 |
| 4. | Expertises tribologiques des surfaces usées | 121 |
| 4.1. | Aspects macroscopiques | 121 |
| 4.2. | Aspects microscopiques | 123 |
| 4.3. | Aspects nanométriques | 132 |
| 4.4. | Différences de dégradations entre fibre et matrice | 137 |
| 4.5. | Conclusion | 139 |
| 5. | Essais interrompus | 140 |
| 5.1. | Introduction | 140 |
| 5.2. | Milieu de la transition | 140 |
| 5.3. | Résultats des essais interrompus | 144 |
| 5.4. | Conclusion | 150 |
| 6. | Conclusion générale | 151 |

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est la présentation des résultats concernant l'étude du comportement tribologique des deux matériaux G et NG en terme de frottement, usure et changement de la compositions gazeuse dans le contact. L'accent sera mis sur la transition de frottement qui marque le passage entre les deux régimes de frottement bas et haut communs aux matériaux carbonés (cf. Chapitre I). En effet, selon les résultats préliminaires obtenus par C.Monéger [MONE 00], les matériaux étudiés ne sont pas une exception par rapport à ceux étudiés dans la littérature. Une grande partie du travail à réaliser, parallèlement à l'amélioration du dispositif expérimental et la maîtrise des mesures (présentées dans le chapitre précédent) consiste donc à confirmer les corrélations obtenues par C.Monéger [MONE 00], entre le comportement tribologique et les changements gazeux. Les observations à différentes échelles des surfaces frottées seront aussi présentées, elles permettront d'étudier les caractéristiques de ces dernières pour identifier les mécanismes de détachement de particules et comprendre le fonctionnement du contact selon les comportements tribologiques des matériaux étudiés. Par souci de clarté, l'interprétation et la discussion des résultats seront reportées au dernier chapitre du manuscrit.

2. Essais avec transition de frottement

Les principaux résultats obtenus dans la série d'essais présentée dans ce paragraphe concerne essentiellement l'étude de la transition d'un régime de frottement bas à un régime de frottement haut pour les deux matériaux en particulier avec l'utilisation de l'analyse de gaz dans le contact. Les différents essais de frottement réalisés sur ces deux matériaux ont révélé une différence notable du comportement tribologique des deux matériaux soumis aux mêmes sollicitations mécaniques macroscopiques. En effet, le matériau G semble avoir une plus grande facilité à passer au régime de frottement haut et sa vitesse d'usure, lorsqu'elle existe, est nettement plus élevée que celle du matériau NG. Les détails de ces résultats seront présentés dans les paragraphes suivants.

2.1. Matériau G : reproductibilité et stabilité

Dans les conditions d'essais choisies, le matériau G possède un comportement très reproductible et un frottement stable dans chaque régime de frottement. La Figure 69 présente des courbes types relatives au comportement tribologique de ce matériau ainsi que le changement de la composition gazeuse dans le contact au cours du frottement. A titre de rappel, les conditions mécaniques choisies sont : une vitesse de 2 m/s et une pression de contact de 0,5 MPa.

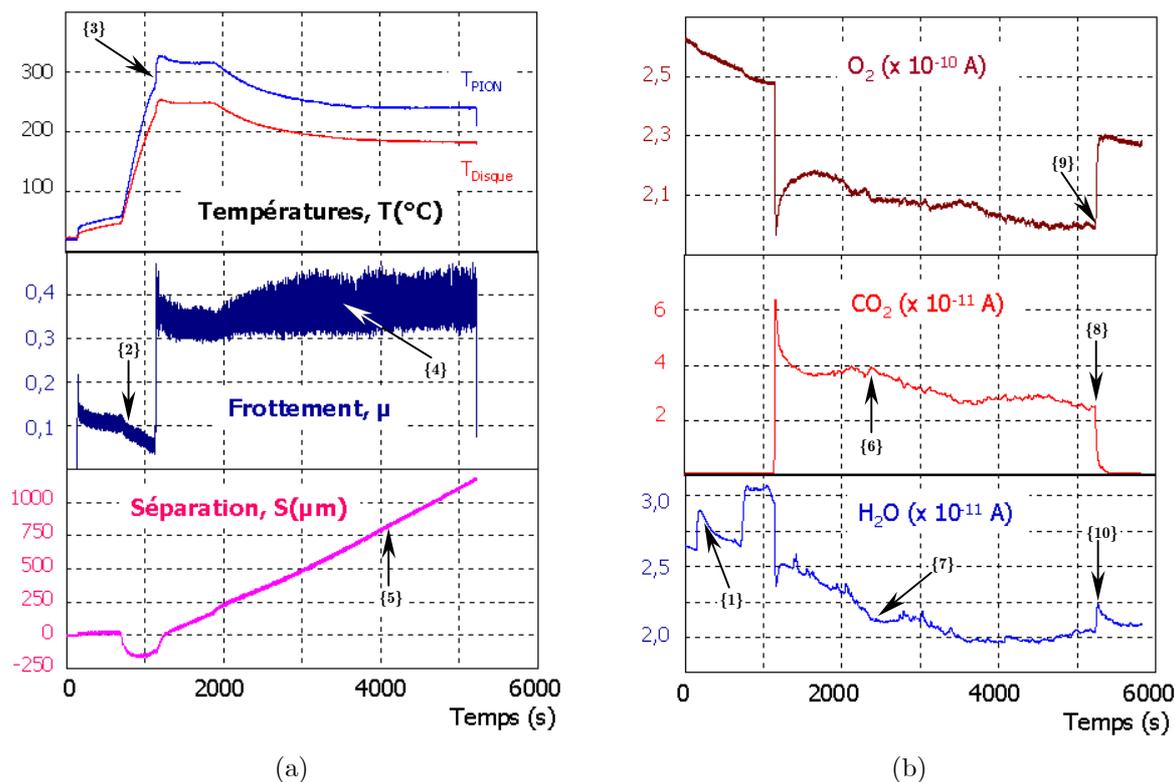


Figure 69. Courbes d'un essai de frottement sur le matériau G avec palier de température de courte durée : (a) mesures tribométriques et (b) mesures spectrométriques

Sur ces courbes, la forte corrélation entre le coefficient de frottement et les modifications de la composition gazeuse dans le contact (notamment O_2 , CO_2 et H_2O) est évidente. L'évolution du coefficient de frottement permet de diviser le cours de l'essai en 4 phases successives :

2.1.1. Phase 1 : frottement bas dès la mise en rotation

Au début de l'essai lorsque la rotation est déclenchée le frottement reste bas en se stabilisant autour de 0,1 à 0,15 et la vitesse d'usure (donnée par la séparation) est quasi nulle. Au cours de cette phase la composition gazeuse dans le contact reste quasiment identique à l'atmosphère extérieure sauf pour la vapeur d'eau qui se dégage dès le début du frottement avec l'augmentation de la température provoquée par ce dernier. Au début le dégagement est très rapide mais ensuite il ralentit d'où son allure sous forme de pic de dégagement (repère ^{1}). Le frottement seul élimine donc une partie de la vapeur d'eau physisorbée sur les surfaces du matériau très facilement au début mais cette élimination devient plus difficile par la suite. L'accroissement au début de l'essai de la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère du contact est de l'ordre de 8% de la teneur initiale imposée par l'atmosphère extérieure.

2.1.2. Phase 2 : baisse suite au déclenchement du chauffage

Dès le déclenchement du chauffage du disque et du pion, la température augmente tout de suite rapidement. Plusieurs phénomènes sont alors observés, à savoir :

- L'augmentation très rapide et immédiate de la teneur en vapeur d'eau (14% environ dans l'exemple présenté dans la Figure 69), liée à l'accélération du dégagement de la vapeur d'eau physisorbée sur la surface du matériau, mais aussi dans la porosité interne du matériau. La vitesse de dégagement de la vapeur d'eau diminue et sa pression partielle devient quasi constante bien que l'augmentation de la température par le chauffage persiste. Il s'agit donc probablement de la « fin de réserve » de la vapeur d'eau adsorbée. Concernant les autres gaz (CO_2 et O_2), au cours de cette phase il n'y a rien de significatif à signaler et leurs pressions partielles restent similaires à celles de l'atmosphère extérieure ($p_{\text{CO}_2} \approx 0,03\%$; $p_{\text{O}_2} \approx 21\%$).
- La dilatation des pièces sous le disque contribue négativement à la valeur de la séparation (comme expliqué au § 2.1.2 du chapitre II) d'où l'allure de la courbe à partir du déclenchement du chauffage. En l'absence d'usure pendant cette phase la séparation garde des valeurs négatives .
- Le frottement se met à diminuer progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 0,05 à 0,08 environ (repère ^{2}). Cette baisse du coefficient de frottement est très fréquente mais elle n'est pas obtenue systématiquement dans tous les essais. Deux hypothèses peuvent être émises pour interpréter ce phénomène : soit c'est une conséquence directe de l'enrichissement de l'atmosphère du contact en vapeur d'eau qui modifierait l'équilibre d'adsorption de la vapeur d'eau et son rôle lubrifiant en baissant davantage le frottement ; soit il s'agit d'un artefact lié à une dilatation non homogène des pièces en dessous du disque ce qui créerait une faible force dont la composante tangentielle s'ajoute à la résultante des forces de frottement mesurées. Il est d'ailleurs possible que ces deux phénomènes coexistent et que leurs effets s'ajoutent pour provoquer cette baisse apparente ou réelle du frottement.

2.1.3. Phase 3 : déclenchement de la transition brutale

La température à laquelle se déclenche la transition de frottement est assez reproductible entre 230 et 270°C au niveau du pion. Elle est systématiquement accompagnée par un dégagement de CO_2 et d'une consommation de O_2 avec une complémentarité des variations des pressions partielles des deux gaz, ainsi qu'une consommation moindre de vapeur d'eau. Notons qu'à partir du déclenchement de la transition de frottement, les températures mesurées (notamment celle du pion) indiquent une rupture de pente dans son augmentation marquant un échauffement brutal et rapide accompagnant la transition de frottement (repère ^{3}), ce qui est normal puisque cette transition déclenche une dissipation d'énergie mécanique parfois jusqu'à 10 fois plus grande pour compenser l'effet du frottement et maintenir une vitesse constante. Cette transition s'établit sur une durée de l'ordre de 15 à 25 secondes dans les conditions d'essai choisies.

Dans l'exemple de l'essai présenté dans la Figure 69 la pression partielle du CO_2 à été multipliée par 52 fois au cours de la transition (calculée au point maximum du pic de dégagement) ; en même temps la pression partielle de l'oxygène a diminué et passe d'environ 21% avant la transition à 17% après alors que celle de la vapeur d'eau passe d'environ 2,5 % à 2% dans l'exemple considéré. Quant au CO les estimations à partir des variations des masses 28, 14 et 44 ont révélé un dégagement au même moment et du même ordre de grandeur que celui du CO_2 . Par ailleurs, il est à noter que l'usure élevée est aussi déclenchée en même temps que la transition de frottement. Ainsi, la transition de frottement est accompagnée à la fois de la dégradation des premiers corps et d'un dégagement de CO et de CO_2 avec une consommation de O_2 et de H_2O .

2.1.4. Phase 4 : régime permanent

Immédiatement après la fin de la transition, le frottement baisse légèrement pour entamer un régime permanent haut et stable autour de 0,3 à 0,4 jusqu'à l'arrêt total de l'essai. Les mêmes dégagements et consommations de gaz que ceux déclenchés avec la transition sont maintenus pendant ce régime permanent. La vitesse d'usure relative à l'ensemble Pion/Disque pour ce type de matériau est comprise entre 18 et 23 $\mu\text{m}/\text{mn}$ ce qui correspond à une vitesse d'usure de l'ordre de 150 à 191 μm d'épaisseur enlevée par kilomètre parcouru.

Cependant, dès l'arrêt du chauffage additionnel lorsque la température du pion et celle du disque diminuent progressivement, l'amplitude des fluctuations du coefficient de frottement augmentent nettement (elle a presque doublé dans l'exemple présenté à la Figure 69) et la valeur moyenne du frottement ainsi que la vitesse d'usure augmentent lentement (repères ^{4} et ^{5}) pour se stabiliser par la suite en même temps que la stabilisation des températures mesurées. Parallèlement, une baisse notable dans la production du CO_2 et une inflexion dans la consommation de la vapeur d'eau (repères ^{6} et ^{7}) sont enregistrées. A la fin de l'essai et dès l'arrêt du frottement le dégagement de CO_2 s'arrête brutalement de même que les consommations de l'oxygène et la vapeur d'eau (repères ^{8}, ^{9} et ^{10}) qui reviennent à leurs pressions partielles initiales.

2.1.5. Conclusion

Dans les conditions d'essais choisies, le **comportement du matériau G est très reproductible** et permet de distinguer quatre phases caractéristiques de son comportement tribologique qui ne diffèrent pas de ceux déjà connus dans la littérature (cf. Chapitre I). Pour résumer, ce comportement possède deux régimes de frottement stables à savoir : un régime de frottement bas avec une usure quasi-nulle et un régime de frottement haut avec une usure très élevée avec dusting (cf. Figure 70). Le passage entre ces deux régimes se traduit par un pic de transition brutale à une température mesurée (au niveau du pion) assez reproductible de l'ordre de 230 à 270°C.

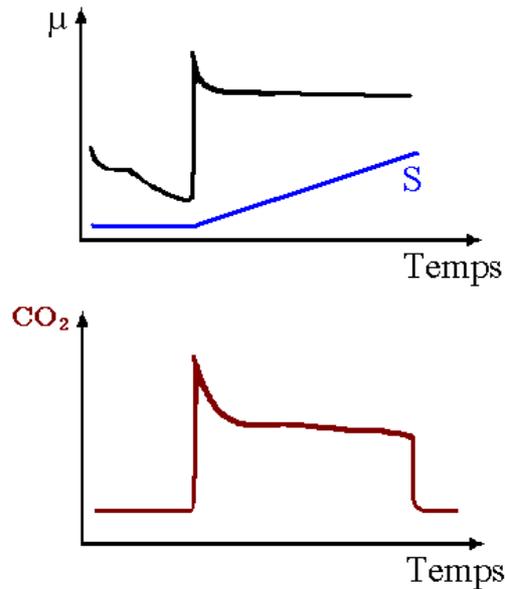


Figure 70. Comportement tribologique du matériau G

Le déclenchement de la transition est systématiquement accompagné par un dégagement significatif de CO_2 (et de CO) dont la variation est complémentaire à une consommation d'oxygène et dans une moindre mesure une consommation de vapeur d'eau. Par ailleurs, après la coupure du chauffage pendant le régime permanent, une augmentation de l'amplitude des fluctuations, de la valeur moyenne de frottement ainsi que de la vitesse d'usure est enregistrée. Ceci laisse supposer que ce serait des phénomènes liés à la température qui sont responsables de ces changements pendant le frottement sous l'effet de la baisse progressive de cette dernière.

La reproductibilité observée dans le comportement tribologique du matériau G a été mise à profit pour réaliser des essais interrompus à des instants bien précis au cours de l'évolution du frottement dans les mêmes conditions mécaniques d'essai. Les résultats de cette série d'essais seront présentés dans le paragraphe 5 de ce chapitre.

2.2. Matériau NG : comportement versatile

Contrairement au matériau G dont le comportement est présenté ci-dessus, le matériau NG ne possède pas un seul comportement en frottement dans les conditions d'essais choisies bien que ces dernières soient identiques ($V= 2\text{m/s}$ et $P= 0,5\text{ MPa}$ avec un palier de température d'une durée approximative de 10 à 15 minutes). En effet, trois familles de comportement ont été obtenues dont le point commun est l'existence d'une transition brutale d'un frottement bas vers un frottement haut de même nature que celle obtenue dans le cas du matériau G mais à une température mesurée plus élevée comprise entre 290 et 320°C . Ces familles de comportement sont présentées dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Famille I : comportement « classique »

Cette famille de comportement est assez fréquemment obtenue dans les conditions opératoires des essais réalisés et il ressemble au comportement du matériau G dans la mesure où le frottement commence par avoir une valeur basse ($< 0,2$) puis avec l'élévation de la température par le chauffage additionnel une transition brutale se produit pour faire passer le frottement à une valeur élevée de l'ordre de $0,35$ à $0,45$ au maximum du pic de transition pour ensuite se stabiliser dans un régime permanent autour de $0,3 - 0,35$. La Figure 71 présente un exemple de courbes tribométriques et spectrométriques correspondant à un essai de frottement avec un palier de température de courte durée, représentatif du comportement de la famille I.

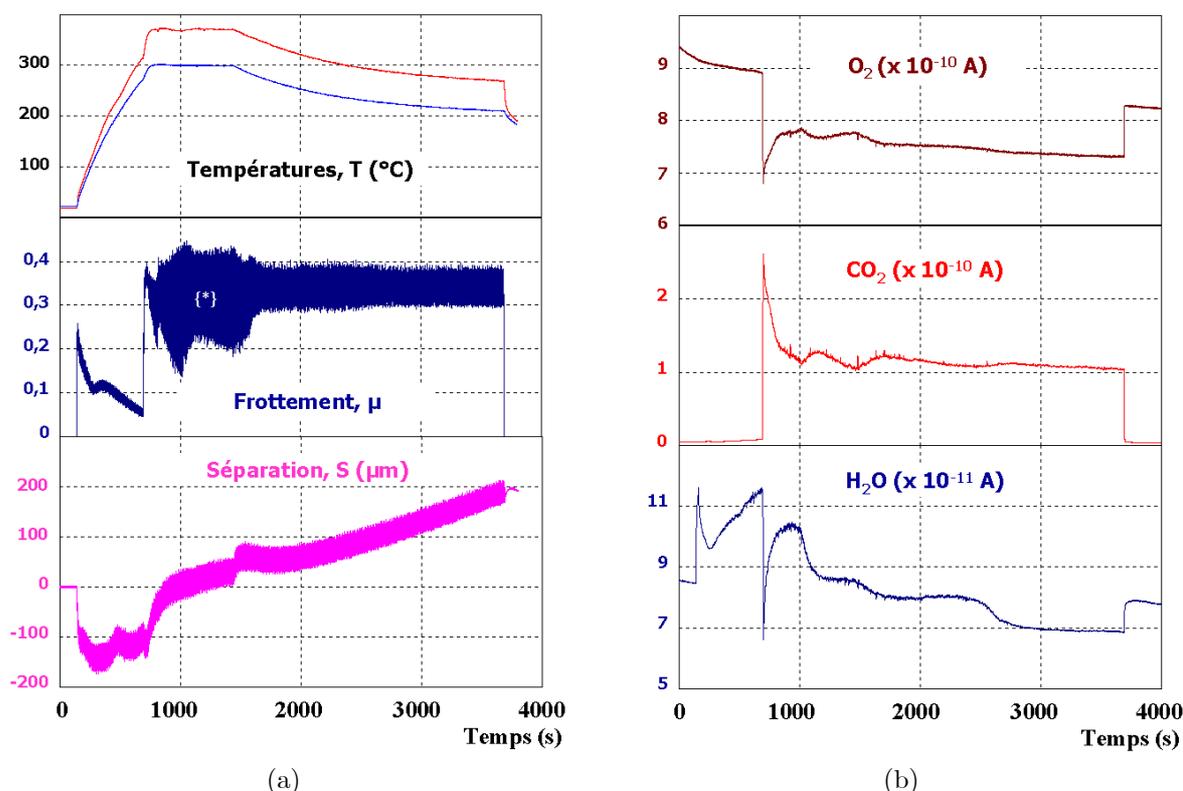


Figure 71. Courbes d'un essai de frottement sur le matériau NG représentatif du comportement de la famille I : (a) mesures tribométriques et (b) mesures spectrométriques

A partir des courbes nous constatons les corrélations déjà observées avec le matériau G entre le frottement et le dégagement de CO_2 et de CO (calculé à partir des estimations) avec une consommation de O_2 d'une manière complémentaire ainsi que de vapeur d'eau. Ces phénomènes se déclenchent au début de la transition de frottement et se maintiennent pendant le régime permanent où le frottement reste en régime haut avec du dusting. Egalement, une usure des échantillons est enregistrée à partir de la transition mais elle est nettement plus faible que celle du matériau G puisque la vitesse d'usure est globalement de l'ordre de 4 à $6 \mu\text{m}/\text{mn}$ ce qui correspond à environ 33 à $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur enlevée de l'ensemble pion et disque par kilomètre parcouru. L'usure du

matériau G est donc 3 à 6 fois plus rapide que celle du matériau NG sous les mêmes conditions mécaniques d'essai.

Par ailleurs, dans l'exemple présenté dans la Figure 71 le coefficient de frottement présente une grande instabilité après la transition et pendant toute la durée du palier de température (repère ^(*)). Ces instabilités qui ne sont pas systématiques (elles ont été obtenues pendant quelques essais) traduisent une « hésitation » du frottement à se stabiliser dans un régime haut ou bas en oscillant entre ces deux régimes. Cette hésitation laisse supposer la coexistence de plusieurs phénomènes en compétition dont l'importance relative dépendrait des conditions locales de contact (température réelle, interaction avec les gaz, contrainte mécanique, troisième corps...). Le fait que ces instabilités se soient arrêtées juste après l'arrêt du chauffage indique que la température joue un rôle important sur ces phénomènes.

2.2.2. Famille II : arrêt du dusting

Cette deuxième famille de comportement est aussi fréquente que la précédente dans les conditions thermo-mécaniques d'essais choisies et qui, à titre de rappel, n'ont pas été modifiées ($V = 2$ m/s, $P = 0,5$ MPa avec un palier de température de courte durée à 300°C). Au début des essais les mêmes phénomènes sont observés aussi bien pour le comportement tribologique que pour les changements gazeux dans le contact. En effet, au début le frottement reste bas ($< 0,2$) pendant que la température augmente rapidement pour atteindre la consigne, ensuite une transition brutale est observée au cours de laquelle le frottement atteint une valeur d'environ 0,4 à 0,45 au maximum du pic pour diminuer progressivement à une valeur d'environ 0,1 à 0,12 (en 200 secondes environ dans l'exemple présenté dans la Figure 72) bien que la température mesurée reste élevée de l'ordre de 350°C au niveau du pion (certainement plus élevée au niveau des surfaces de contact). Un détachement de particules a été observé sur la piste du frottement lors de la transition brutale de frottement mais il s'est arrêté en même temps que le retour du frottement au régime bas. Effectivement, dès l'établissement du frottement bas suite à la transition brutale l'usure reste nulle jusqu'à la fin de l'essai même avec une hausse progressive du coefficient de frottement. Notons toutefois, qu'au cours du palier de température des pics spontanés de frottement très brefs et de différentes hauteurs (jusqu'à 0,35) ont été enregistrés indiquant quelques instabilités passagères, a priori, sans grande influence sur le comportement tribologique par la suite mais pouvant signifier une certaine hésitation à repasser en frottement haut.

Concernant les changements gazeux, au début des essais et jusqu'à la transition les phénomènes observés sont quasi-identiques aux autres essais du même matériau et même du matériau G, notamment le dégagement de la vapeur d'eau sous l'effet du chauffage additionnel. Après la transition, les corrélations des changements gazeux avec le coefficient de frottement précédemment présentées sont toujours respectées et confirmées. En effet, lors de la transition du frottement un dégagement de CO_2 (et de CO) complémentaire de la

consommation de O_2 ainsi qu'une consommation de vapeur d'eau sont observées. Or dans le cas de cette famille de comportement, le frottement ne se maintient pas en régime de frottement haut après la transition mais revient au régime de frottement bas bien que la température reste élevée. Le dégagement de CO_2 s'arrête progressivement dans son sillage même lorsque le frottement augmente lentement après l'arrêt du chauffage. En outre, des pics de dégagement de CO_2 très brefs (complémentaires à des pics de consommation de O_2) apparaissent simultanément avec les pics de frottement au cours du palier de température. Dès que le chauffage est arrêté, le frottement se met progressivement à augmenter jusqu'à atteindre et parfois se stabiliser à une moyenne d'environ 0,35 (0,2 dans l'exemple de la Figure 72). Encore une fois, l'arrêt du chauffage a entraîné une évolution lente du frottement. Il y a donc, vraisemblablement, des phénomènes liés à la température de surface qui peuvent agir dans le temps sur le frottement et l'usure qui seront discutés dans le Chapitre VI.

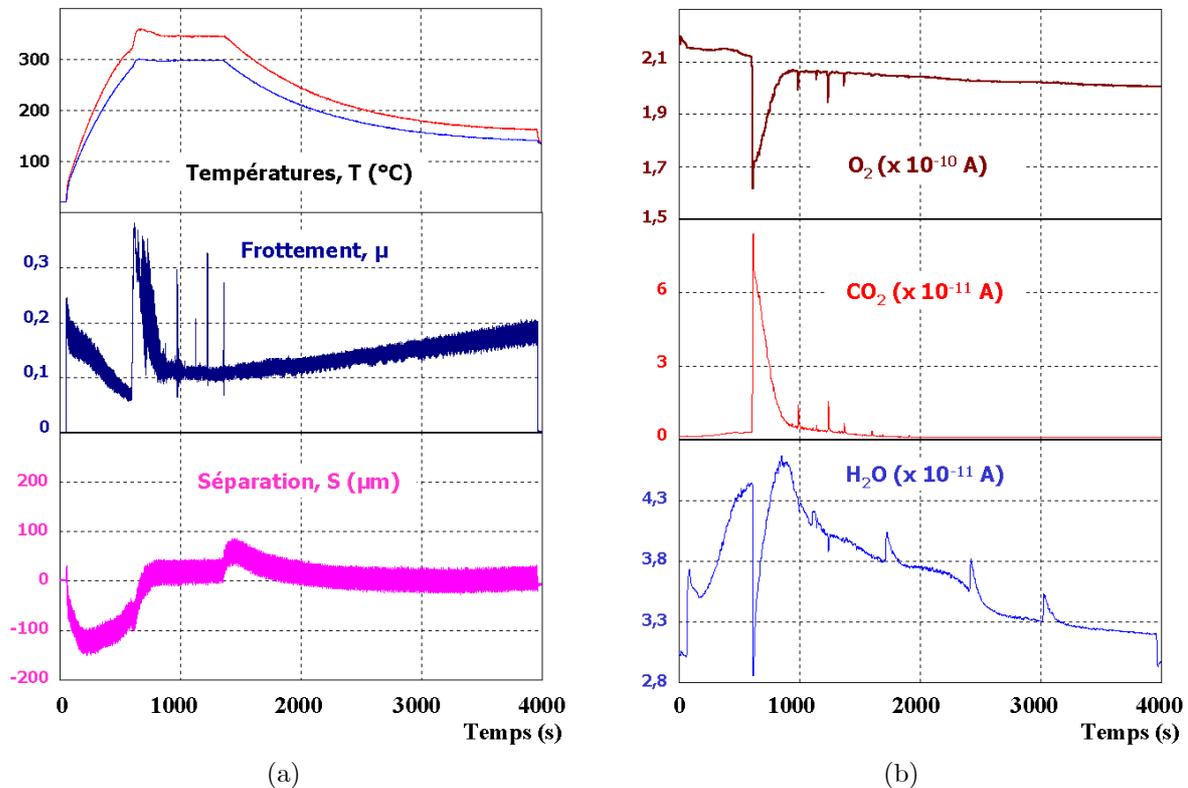


Figure 72. Courbes d'un essai de frottement sur le matériau NG représentatif du comportement de la famille II : (a) mesures tribométriques et (b) mesures spectrométriques

Pour une même valeur de frottement il peut y avoir ou non un dégagement de CO_2 selon qu'il s'agit d'un pic transitoire brutal ou d'une augmentation lente ramenant parfois le frottement à des valeurs plus élevées que celles atteintes par les pics spontanés. De ce fait, le dégagement de CO_2 et de CO (et la consommation de O_2 et de H_2O) est donc corrélé aux variations brutales de frottement accompagnées d'un détachement significatif de particules, plutôt qu'à la valeur du coefficient de frottement.

2.2.3. Famille III : deuxième transition

Cette troisième famille de comportement obtenue dans les mêmes conditions de rodage et d'essai est plutôt occasionnelle et peut être considérée comme dérivée de la famille II (cf. Figure 73).

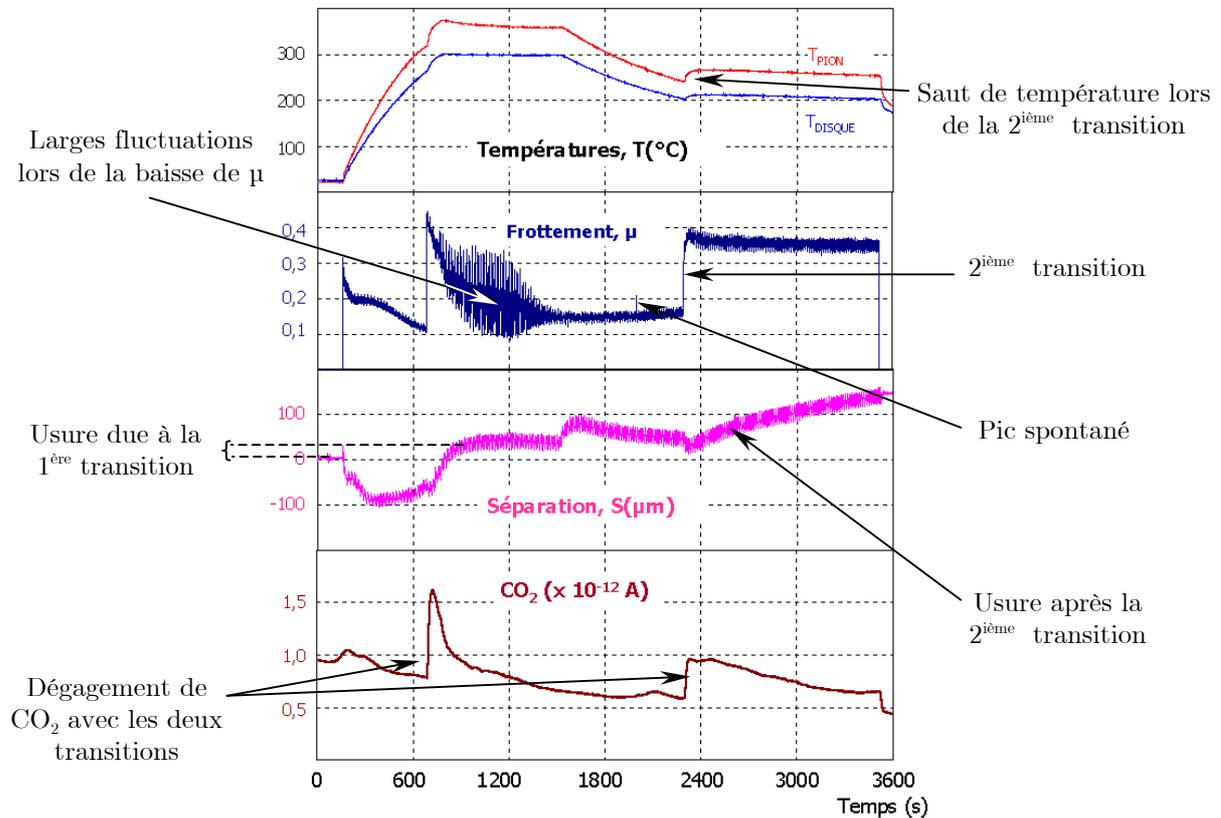


Figure 73. Courbes de la famille III d'un essai de frottement sur le matériau NG

Au début, le frottement se comporte d'une manière très semblable au frottement dans le cas de la famille II : régime bas sans usure suivi d'une transition à une température de l'ordre de 290 à 320°C, ensuite le frottement baisse progressivement jusqu'à se stabiliser au tour de 0,10 à 0,15. Après l'arrêt du chauffage le frottement se met à augmenter doucement alors que les températures du pion et du disque diminuent quand brusquement une deuxième transition amène le frottement de 0,15 à 0,35 environ, valeur à laquelle il se stabilisera jusqu'à la fin de l'essai.

Notons que dans l'exemple présenté dans la Figure 73, la baisse du frottement après la première transition est marquée par de très larges fluctuations signifiant qu'il existe une « hésitation » entre la baisse du frottement et le maintien du frottement haut, d'ailleurs la baisse du frottement est nettement moins rapide que dans le cas de la famille II. La courbe de séparation indique qu'une faible épaisseur s'est usée entre le début de transition et jusqu'au début de cette hésitation qui semble donc liée à un arrêt de détachement de particules. Dans l'exemple de la Figure 72 l'épaisseur usée lors de la

transition était nettement moins importante, ceci est dû, semble-t-il au fait que la baisse du frottement était beaucoup plus rapide. En outre, en analysant la courbe de variation du signal de CO_2 , il est facile de remarquer de nouveau que le dégagement de ce dernier n'existe que dans le cas d'un déclenchement d'une transition et que la continuité de son dégagement est tributaire du maintien du régime de frottement haut accompagné de l'usure élevée (avec dusting).

Cette famille de comportement confirme donc les hypothèses avancées précédemment concernant la corrélation entre dégagement de CO_2 et détachement de particules existant lors du régime de frottement haut accompagnant la transition brutale.

2.2.4. Conclusion

Le matériau NG a montré, contrairement au matériau G, qu'il peut adopter plusieurs comportements sous les mêmes conditions mécaniques d'essais. Ces comportements peuvent être regroupés en trois familles dont une représentation schématique est présentée dans la Figure 74 ci-dessous.

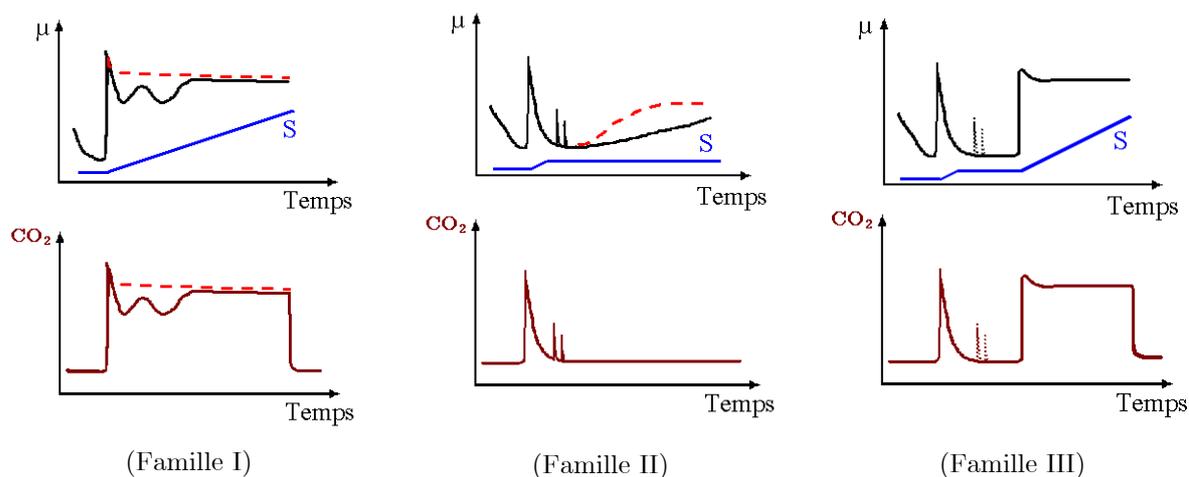


Figure 74. Comportements obtenus dans les mêmes conditions d'essais sur le matériau NG

Le point commun entre ces différents comportements est l'établissement d'un frottement bas sans usure suivi d'une transition brutale de frottement qui se déclenche à une température de l'ordre de 290° à 320°C plus élevée que celle observée pour le cas du matériau G (230 à 270°C). Après la transition des divergences apparaissent dans l'évolution du frottement et les différents comportements peuvent être divisés en deux grandes familles : la première est marquée par un maintien du dusting avec un frottement haut et une usure élevée jusqu'à la fin de l'essai et la deuxième famille se caractérise par un retour progressif plus ou moins rapide du frottement vers un régime bas sans usure. Une troisième famille de comportement est aussi obtenue qui peut être considérée comme une dérivée de la seconde famille puisque les mêmes variations du frottement sont observées avec un retour au régime bas après la transition mais qui diffère de la deuxième famille par le déclenchement

d'une seconde transition alors que les températures mesurées du pion et du disque sont en baisse après l'arrêt du chauffage.

Concernant les changements gazeux dans le contact pendant le frottement, les mêmes corrélations déjà observées dans le cas du matériau G sont obtenues à savoir un dégagement de CO/CO₂ avec une consommation complémentaire de O₂ et dans une moindre mesure de vapeur d'eau. L'obtention de plusieurs comportements dans le cas du matériau NG a permis, par ailleurs, de confirmer la corrélation entre dégagements gazeux et déclenchement de la transition brutale de frottement. Il faut surtout souligner que **ces dégagements n'existent que lors d'un détachement significatif de particules qui est accompagné systématiquement par un frottement haut et une usure élevée.**

En comparaison avec le matériau G, le matériau NG possède une vitesse d'usure, lorsqu'elle existe, nettement moins élevée (rapport de 3 à 6 entre les deux). Par ailleurs, son frottement passe, généralement, par une série d'instabilités après la transition qui se traduisent par des pics spontanés (lorsque le frottement est bas) ou par de très larges fluctuations synonymes « d'hésitations » entre les deux régimes de frottement. Ces instabilités existent surtout lors du palier de température imposé par le chauffage additionnel marquant éventuellement une compétition entre plusieurs phénomènes dont les influences sur le comportement tribologique peuvent être opposées (tirer le frottement vers le régime haut ou vers le régime bas). Mais en arrêtant le chauffage, le frottement se stabilise dans le cas de la famille I et se met à augmenter doucement ou observe une deuxième transition respectivement dans le cas des familles II et III. En d'autres termes, il existe des phénomènes en relation avec la température qui modifieraient le frottement et l'usure en les faisant évoluer dans le temps.

2.3. Synthèse

A partir des résultats obtenus lors des différents essais réalisés sur les deux matériaux étudiés, nous avons pu constater l'existence de plusieurs points communs ainsi que quelques différences : le principal point commun est l'existence d'une transition brutale de frottement mais surtout l'existence d'une corrélation forte entre le frottement et l'usure d'une part et les changements gazeux dans le contact d'autre part. En effet, lorsque la transition brutale bas/haut de frottement se déclenche, elle est systématiquement accompagnée par un dégagement de CO₂ (et de CO) et d'une consommation de O₂ et de H₂O. Cette transition brutale marque le passage d'un frottement bas ($< 0,2$) avec une usure très faible à un frottement haut ($> 0,3$) avec une usure élevée (dusting). Les différences entre les matériaux résident notamment dans le fait que le matériau G possède un comportement très reproductible alors que le matériau NG en possède trois familles différentes dans les mêmes conditions d'essais et de rodage (vitesse $V = 2\text{m/s}$ et pression $P = 0,5\text{ MPa}$ avec un chauffage pouvant aller à 300°C). La température de transition mesurée dans le pion s'est avérée plus élevée dans le cas du matériau NG (sans doute la

différence est beaucoup plus forte puisque ce matériau est moins bon conducteur de chaleur) et la vitesse d'usure du matériau G est de l'ordre de 3 à 6 fois plus importante. **Les dégagements de CO₂/CO sont donc corrélés à l'usure élevée (donc lorsqu'il y a un détachement significatif de particules) et non pas à la valeur du coefficient de frottement.**

3. Visualisation de la transition de frottement

3.1. Introduction

La couleur d'un composite brut est grise. Elle est due à la réflexion de la lumière par les fibres entourées de pyrocarbone, orientées dans différentes directions. Ainsi en faisant tourner un disque autour de son axe par rapport à une source lumineuse fixe, les nappes de tissus visibles à la surface (contenant des fibres orientées dans une même direction) se distinguent clairement les unes des autres par l'effet de la réflexion de la lumière sur chacune d'entre elles. L'aspect de la surface du composite est lié directement à sa réflectivité. Ces aspects doivent être prises en considération lors de l'interprétation des images de la caméra en visualisant les essais de frottement

3.2. Aspect des surfaces frottées

Selon les sollicitations subies par le matériau lors d'un essai de frottement, et selon la dégradation du matériau qui en découle, l'aspect de la piste est modifiée et peut prendre plusieurs aspects déjà connus par expérience dont les deux caractéristiques principales sont : le caractère brillant (jusqu'à atteindre parfois l'aspect d'un miroir) ou mat et la couleur foncée (proche du noire) ou claire (niveaux de gris). Faute de mesures objectives et de vocabulaire normalisé, l'appréciation de l'aspect macroscopique des surfaces frottantes reste subjective et relative. La Figure 75 présente la photo d'un disque de composites C/C parmi les échantillons du matériau G, à l'issue d'un essai de frottement où l'usure était élevée. La piste de frottement a un aspect nettement différent du reste du matériau non frotté : elle est plus brillante et beaucoup plus foncée.

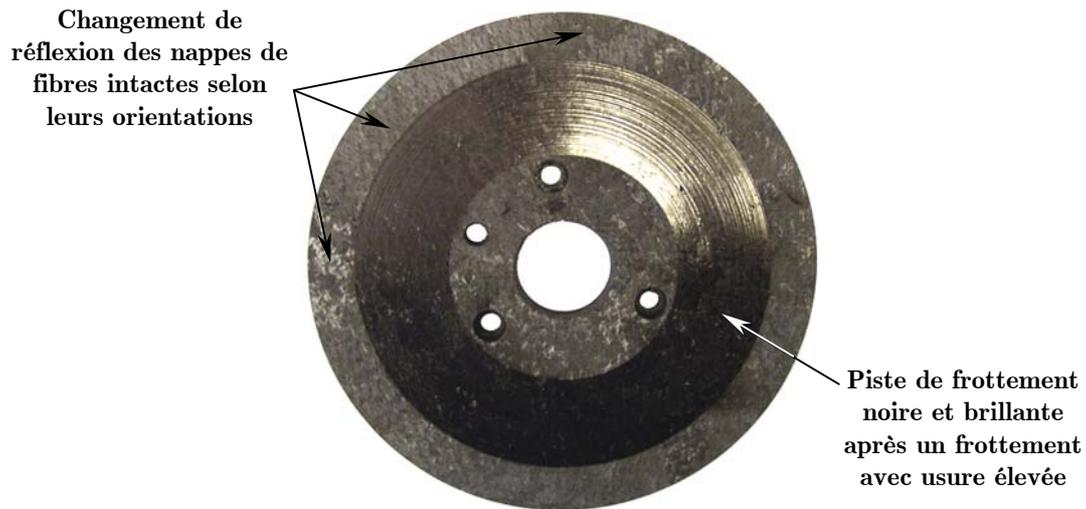


Figure 75. Aspect de la piste de frottement après un essai avec usure élevée

Sans chercher à approfondir l'origine de cet aspect (les expertises tribologiques qui seront détaillées dans le paragraphe 4 nous renseigneront davantage), la question qui se pose en premier lieu est de savoir : Comment la piste est-elle passée de l'aspect d'origine à cet aspect complètement différent ? Des éléments de réponse peuvent déjà être avancés dans la mesure où un échantillon qui n'a pas subi une usure significative ne change pratiquement pas d'aspect. Ce changement d'aspect est donc dû au détachement significatif de particules accompagnant le déclenchement de la transition brutale bas/haut de frottement.

3.3. Evolution de la piste pendant la transition

Un des avantages d'un tribomètre Pion/Disque est de permettre l'observation de la piste de frottement sur le disque en cours de rotation. Ce qui permet de suivre et corrélérer toute modification d'aspect visible aux mesures tribométriques et spectrométriques effectuées parallèlement. La Figure 76 présente des images en provenance de la caméra vidéo du début de la transition jusqu'à sa fin.

D'après les différentes visualisations réalisées au cours des essais de frottement, le déclenchement de la transition brutale de frottement est systématiquement accompagné par l'apparition d'une bande noire qui se propage sur toute la largeur de la piste de frottement pendant la durée de la transition. La bande noire mate est due, en effet, aux traces du détachement significatif de particules qui transforme l'apparence de la piste de frottement.

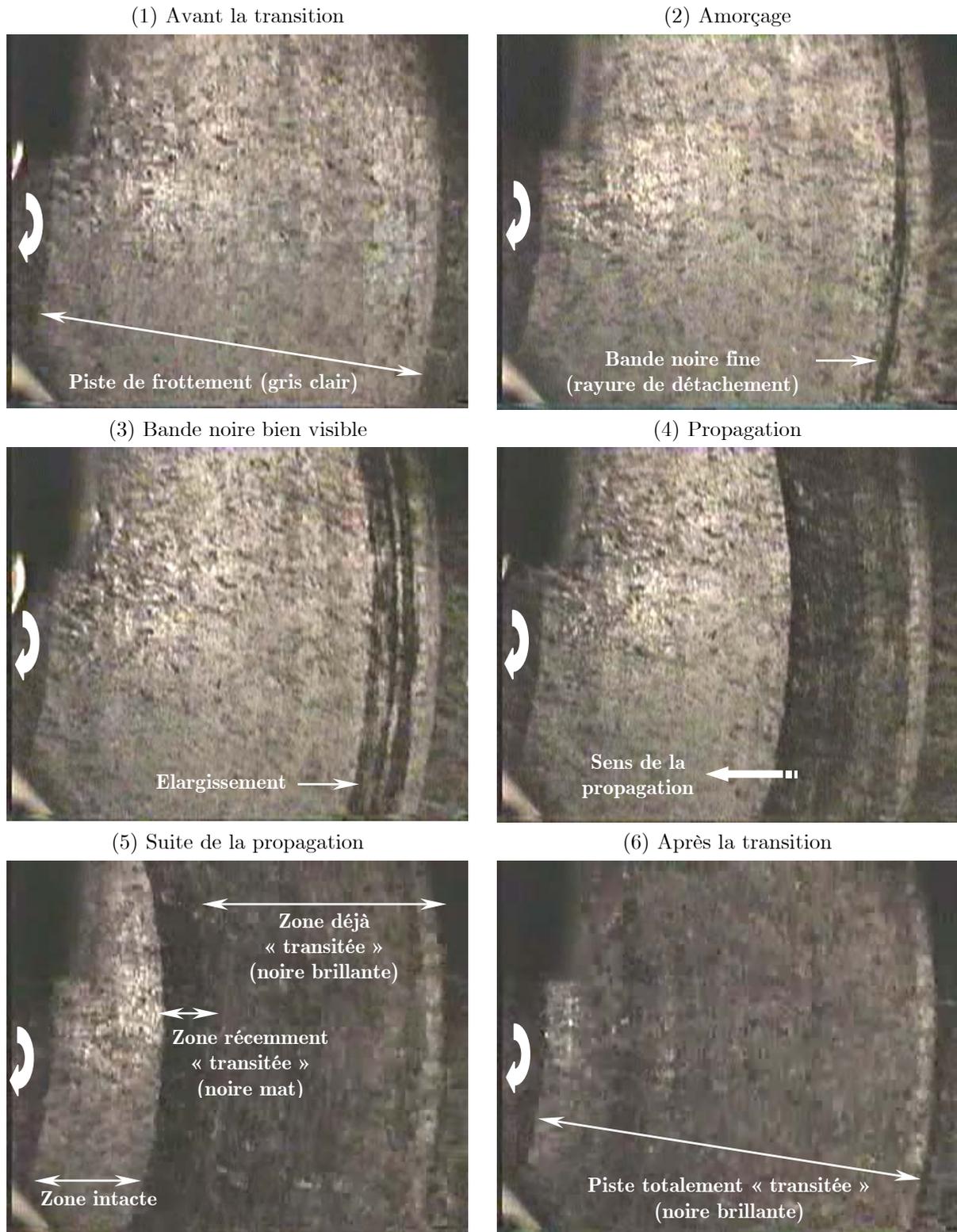


Figure 76. Exemple de captures d'écran lors du déclenchement de la transition

La visualisation de la piste de frottement confirme donc la concomitance du déclenchement de la transition brutale de frottement avec le détachement de particules. Le fait de filmer la piste de frottement à une distance loin du contact, ne permet pas de conclure avec certitude quel est le phénomène qui se déclenche en premier. Cependant, la

propagation de la bande noire qui devient aussitôt brillante, nécessite le même temps que le frottement pour atteindre le maximum du pic de la transition. Il est aussi important de signaler que lorsque le frottement décrit un pic spontané bref, **apparaît sur la piste de frottement une bande noire étroite qui ne se propage pas ou selon la durée du pic, ne se propage que sur une partie de la piste**. Nous avons par ailleurs constaté que le déclenchement de la bande noire est situé préférentiellement sur le bord extérieur de la piste (où les vitesses sont les plus élevées) mais il peut parfois être situé ailleurs sur la piste (vers le milieu par exemple).

3.4. Conclusion

La visualisation de la piste de frottement a permis d'une part de confirmer que la transition brutale et le détachement de particules sont concomitants. D'autre part, nous avons pu remarquer que le détachement de particules se déclenche d'abord localement puis se propage sur une partie de la piste lorsque le frottement décrit un pic bref ou sur toute la largeur de la piste lorsque la transition est complète.

4. Expertises tribologiques des surfaces usées

A l'issue des essais de frottement, les surfaces usées sont observées et caractérisées par plusieurs techniques afin de compléter les mesures tribométriques et spectrométriques réalisées en temps réel (cf. Chapitre II). Bien que les deux matériaux possèdent des vitesses d'usure très différentes, les faciès des surfaces frottées ne sont pas significativement différentes ce qui suggère que le contact fonctionne de la même manière dans les deux cas et que les mêmes mécanismes de détachement de particules sont communs aux deux matériaux.

4.1. Aspects macroscopiques

A l'œil nu les surfaces usées après le passage par la transition brutale apparaissent noires très réfléchissantes au point qu'elles sont comparables à un miroir. La Figure 77 présente une photo prise par binoculaire d'un pion après un essai de frottement au cours duquel l'usure était élevée, ainsi qu'une photo d'un disque montrant l'apparence très réfléchissante de la piste du frottement.

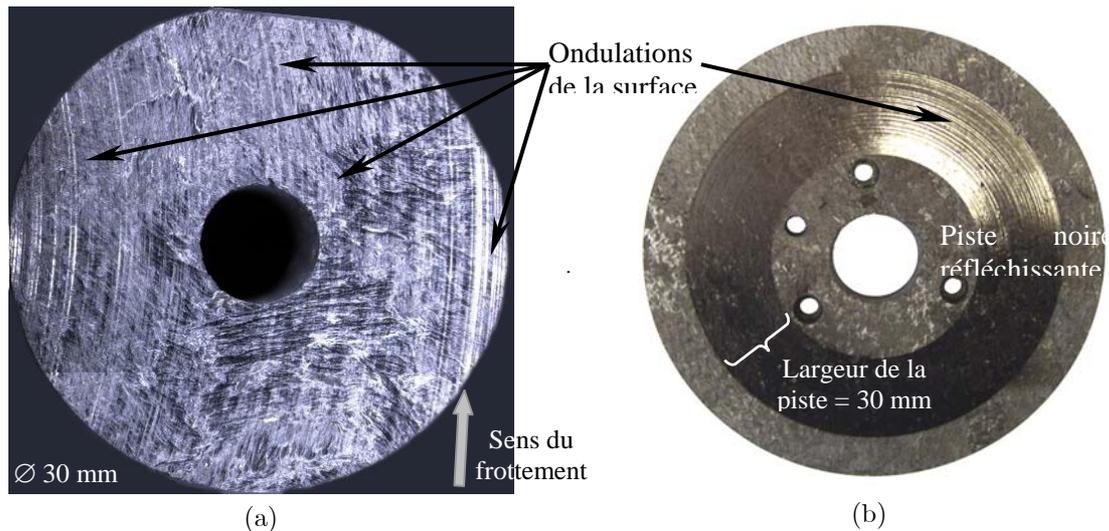


Figure 77. Photos des surfaces frottantes après une usure élevée (a) d'un Pion prise à la binoculaire avec une lumière incidente perpendiculaire et (b) d'un disque prise par un appareil photo

Les photos de la Figure 77 ci-dessus montrent clairement que les surfaces frottantes usées significativement présentent des ondulations macroscopiques formant des cercles concentriques sur toute la largeur de la piste de frottement. Cet aspect des surfaces frottées est retrouvé dans les autres études du CPR sur ces mêmes matériaux, celle réalisée par F. Spano [SPAN 03] et celle réalisée par M. François [FRAN 03] pour des conditions similaires à nos essais. Ce qui signifie que les mécanismes gouvernant le détachement de particules dépendent des conditions thermo-mécanique et atmosphérique imposées. Les ondulations sont d'autant plus marquées que l'usure totale est élevée. Ainsi, après un essai de longue durée dans le cas du même matériau les ondulations deviennent plus visibles qu'après un essai de courte durée. De même, le matériau G qui s'use beaucoup plus rapidement que le matériau NG, présente des ondulations nettement plus marquées pour des durées d'essais équivalentes et un régime comparable de frottement et d'usure.

La Figure 78 présente les profils, relevés perpendiculairement à la direction du frottement, des surfaces frottantes d'un ensemble de Pion et Disque ayant servi à réaliser un essai de frottement avec une usure élevée. Cette figure montre que les profils des deux échantillons sont bien complémentaires. L'amplitude des ondulations sur l'une ou l'autre des surfaces peuvent facilement dépasser 20 μm . Il est aussi à noter que les ondulations sont très variées et ne sont ni régulières ni périodiques. L'usure des surfaces des composites C/C dépend donc vraisemblablement de la zone considérée et de la zone qui lui est en contact au sein de la surface antagoniste. En d'autres termes, **il y a des zones qui ont une aptitude à se dégrader plus facilement que d'autres** ce qui est prévisible vue l'hétérogénéité de ces matériaux.

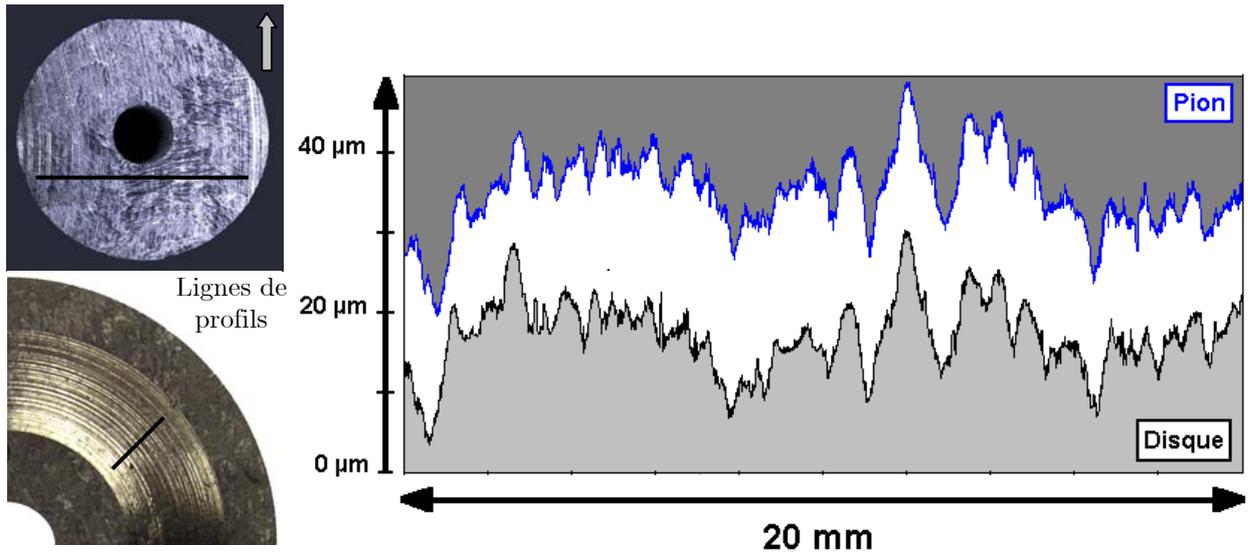


Figure 78. Profils complémentaires des surfaces frottantes antagonistes après une usure élevée

Cependant, le profil général présenté dans la Figure 78 est trompeur puisque les deux échelles ne sont pas du même ordre de grandeur (ondulations de quelques micromètres sur une longueur de plusieurs millimètres) : bien que les surfaces usées aient un profil ondulé elles possèdent localement des zones très plates contrairement aux surfaces brutes d'usinage. La Figure 79 présente une image MEB à faible grossissement d'une coupe transversale perpendiculairement au sens du frottement présentant le profil local des surfaces usées.

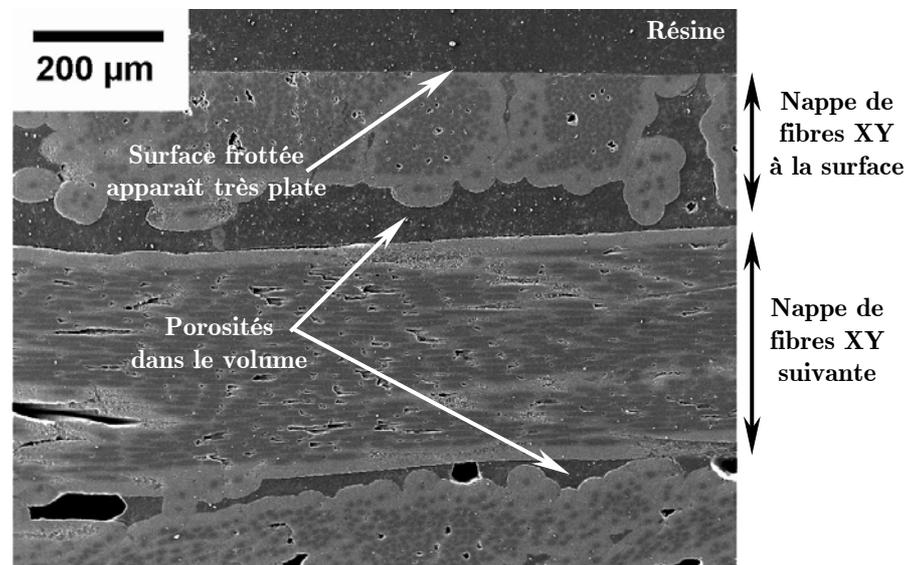


Figure 79. Images de surfaces usées à faible grossissement par MOLP

4.2. Aspects microscopiques

L'observation des surfaces frottées des deux matériaux par Microscopie Optique en Lumière Polarisée (MOLP) et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a confirmé que l'aspect des surfaces frottantes est commun aux deux matériaux.

4.2.1. Cas d'un régime permanent de frottement haut

C'est le cas le plus important puisqu'il constitue le comportement le plus fréquemment obtenu notamment dans le cas du matériau G. Mais surtout il s'agit du comportement dans lequel les matériaux s'usent le plus. En outre, il constitue le comportement le plus observé et étudié dans la littérature et au sein des différentes études du CPR (cf. Chapitre I). La Figure 80 présente un ensemble d'images prises par MOLP à différents grossissements montrant l'aspect général des surfaces frottantes après une usure élevée.

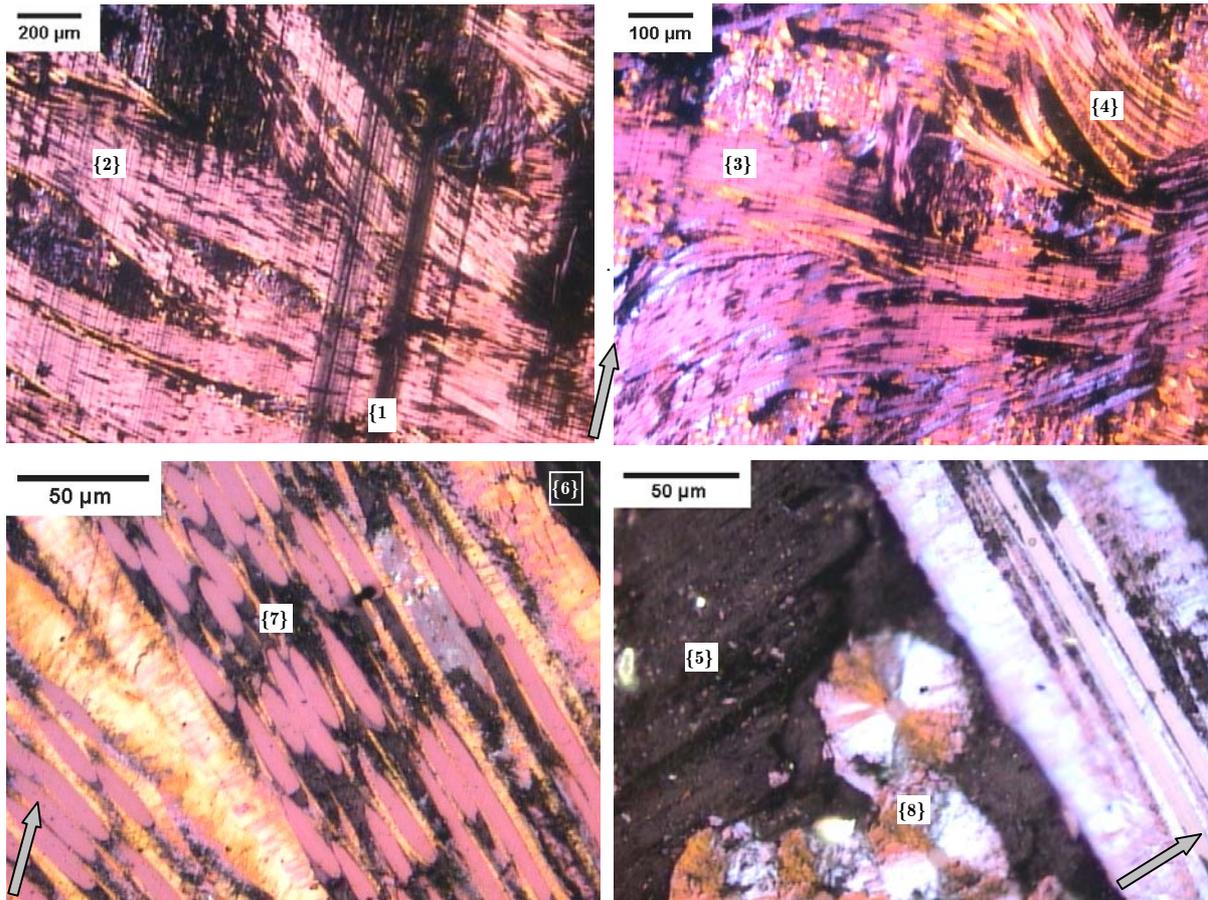


Figure 80. Images de surfaces usées prises par MOLP à différents grossissement

D'après ces images, les surfaces frottées sont globalement polies (nette distinction des faisceaux de fibres et du pyrocarbone) avec l'existence de rayures de différentes largeurs dont les plus larges peuvent atteindre quelques dizaines de micromètres (repères ^{1} et ^{2}). Les surfaces frottées sont constituées d'un mélange de zones très lisses (repère ^{3}) et d'autres ayant un aspect plus dégradé (repère ^{4}). Les zones noires ou sombres de ces images sont soit du troisième corps (repère ^{5}), soit des porosités naturelles du matériau (repère ^{6}) soit des porosités laissées par des extrémités de fibres arrachées qui sont très fréquentes dans le cas des fibres inclinées (repère ^{7}). Des zones dégradées sur place (repère ^{8}) peuvent aussi se trouver aléatoirement sur des zones plus ou moins

étendues généralement dans la continuité des traînées de troisième corps ou des larges rayures et au voisinage des macroporosités. Elles concernent principalement la matrice en pyrocarbone contrairement aux fibres qui semblent très lisses à cette échelle d'observation. L'aspect très réfléchissant des surfaces usées est donc dû à leur polissage par le frottement après une usure élevée accompagnant la transition brutale de frottement.

Contrairement aux observations au MOLP, lorsque les surfaces sont observées au MEB il est parfois difficile de différencier le troisième corps dit « tartiné » (film de troisième corps plus ou moins épais qui couvrirait la totalité ou une grande partie des surfaces frottées) des constituants des premiers corps notamment du pyrocarbone (cf. Figure 81) en particulier lorsque la tension d'accélération utilisée est élevée (supérieure à 1kV).

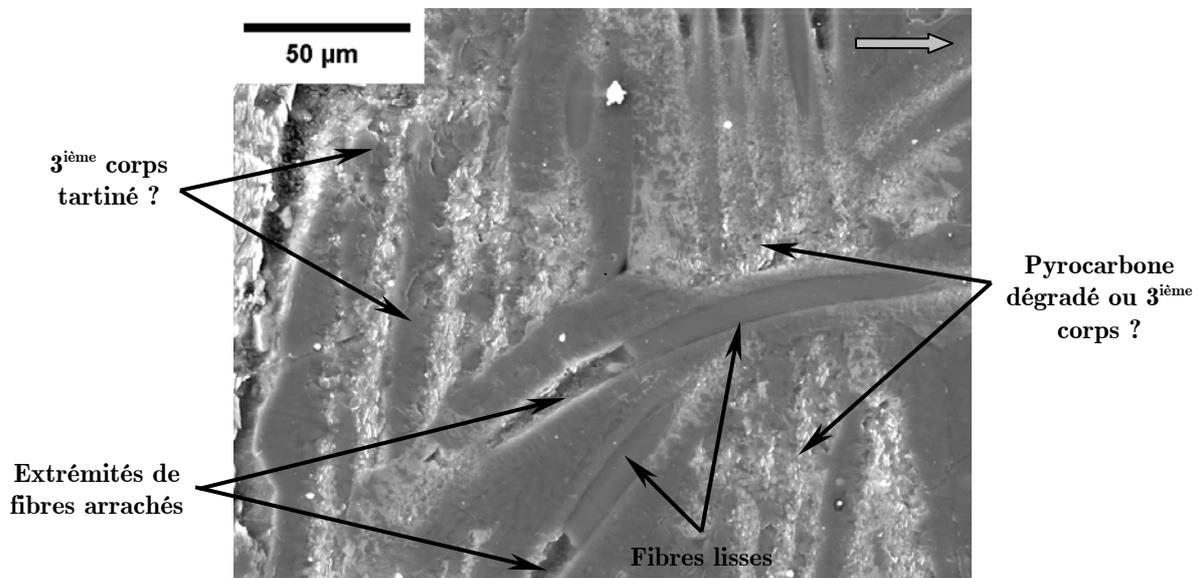


Figure 81. Image MEB (10 kV) montrant la difficulté d'identification de 3^{ème} corps

Quelquefois le troisième corps semble former des bandes de film discontinues couvrant une certaine longueur des surfaces frottées dans la direction du frottement (sens de circulation des particules de troisième corps) ce qui donne l'impression qu'il couvre une partie importante de la surface (cf. Figure 82). Rappelons qu'au MEB les zones claires (ou blanches) représentent des zones dégradées et non lissées, ce qui est très fréquemment observé. De même le troisième corps pourrait paraître plus ou moins clair puisqu'il est constitué d'agglomérats de particules de petite taille.

Une des causes de difficultés d'interpréter les images de MEB vient de la valeur de la tension d'accélération des électrons habituellement utilisée (10 à 15 kV). En effet, la profondeur d'exploration par le MEB augmente beaucoup avec cette tension et les images ainsi obtenues représentent un volume important. Dans nos images, nous avons, avec une tension de 1kV, limité l'observation à la seule surface externe. Nous avons ainsi par cette première mesure pu lever les contradictions apparentes entre images de MEB et de MOLP :

ce que nous pouvions prendre pour une couche de troisième corps « tartiné » est beaucoup moins fréquente et répandue.

Par ailleurs, nous avons décidé de prendre en photo les mêmes zones des surfaces frottées au cours de quelques essais par les deux techniques d'observation (MOLP et MEB). De plus, constatant que le troisième corps se trouve systématiquement aux environs des faisceaux de fibres en Z (au voisinage desquelles il y a la majorité des macroporosités), et qu'il remplit entièrement ou partiellement les trous laissés par les extrémités de fibres arrachés et les rayures d'usure créées par la dégradation des surfaces par le frottement, nous avons décidé de laver les surfaces et de procéder à leur observation avant et après le lavage. Ceci nous a permis d'une part, d'enlever toute ambiguïté sur l'interprétation des images obtenues et d'autre part, de confirmer ou d'infirmer l'existence d'un troisième corps « tartiné » qui semble être observé dans certaines images du MEB et absent en général des images de MOLP.

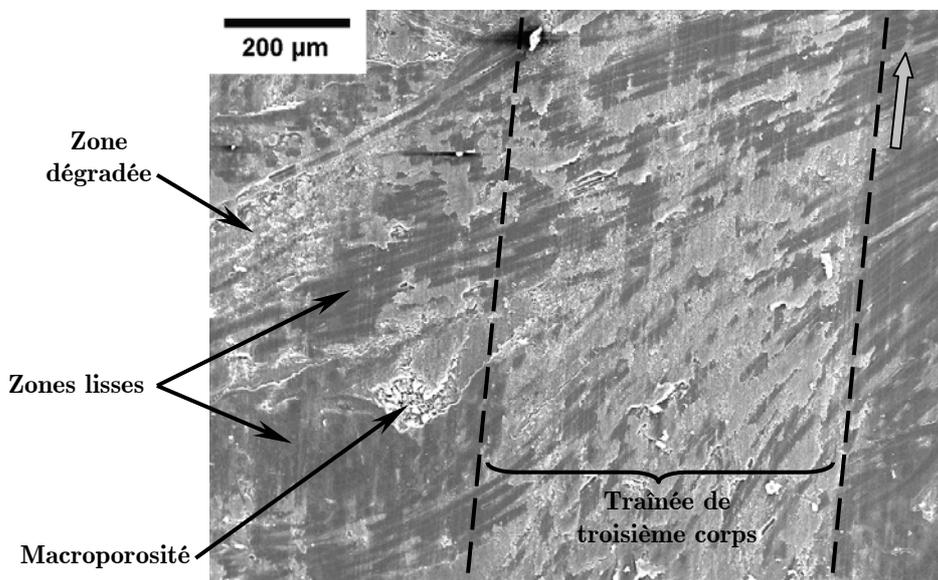


Figure 82. Image MEB (10 kV) montrant une traînée de 3^{ème} corps (gris clair)

La Figure 83 présente un exemple d'images d'une zone contenant du troisième corps avant et après lavage observée au MEB et au MOLP.

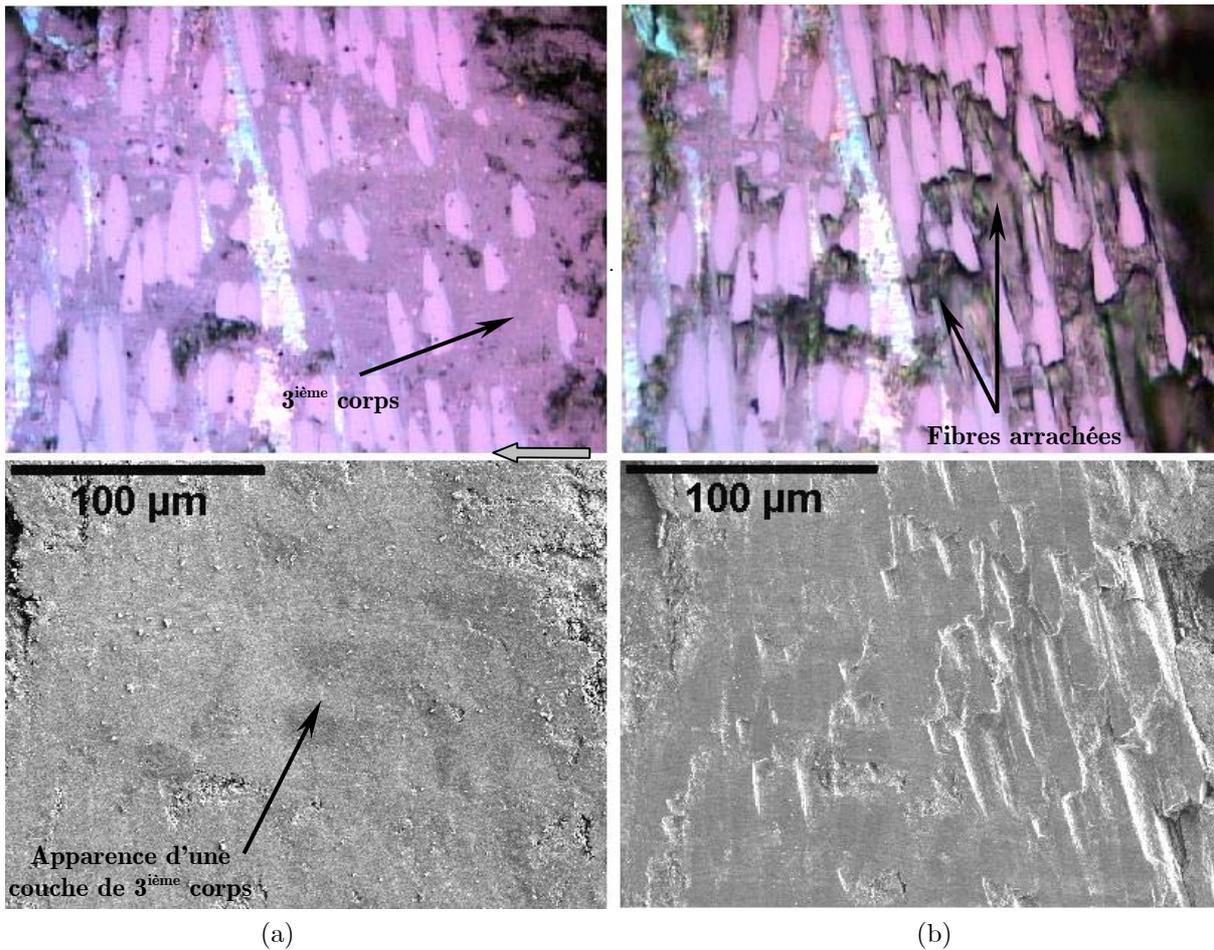


Figure 83. Même zone d'une surface usée observée en MOLP et MEB (1 kV) :
 (a) avant lavage (b) après lavage – premier exemple

Ces photos montrent bien qu'il est parfois très difficile d'interpréter une image MEB (cf. Figure 83 (a)). Nous aurions pu interpréter cette image comme si un troisième corps tartiné couvrait toute la zone photographiée. Mais à l'aide de la MOLP nous avons pu constater que le troisième corps ne couvrait qu'une petite portion de cette zone et surtout qu'il est **entièrement piégé dans les porosités** laissées par les morceaux arrachés des fibres inclinées (par comparaison avec la surface après lavage). Les pièges à troisième corps peuvent être aussi des zones dégradées (notamment du pyrocarbone) formant des cavités plus ou moins étendues comme le montre la Figure 84 qui présente un autre exemple d'une zone de surface usée observée avant et après lavage au MEB et au MOLP.

Ces observations nous ont ainsi confirmé que dans les conditions opératoires de notre étude, le troisième corps **ne peut exister sous forme d'une couche tartinée** mais qu'en réalité **il se trouve piégé exclusivement dans les macroporosités naturelles du matériau ou toute autre porosité créée pendant le frottement à partir des arrachements des fibres (notamment inclinées et parallèles) ou bien à partir des dégradations locales du pyrocarbone.** Les traînées de troisième corps observées dans quelques cas sont en effet des macro-rayures d'abrasion provoquées par le détachement de particules comblées ensuite par le troisième corps fraîchement créé circulant sur ces zones dégradées.

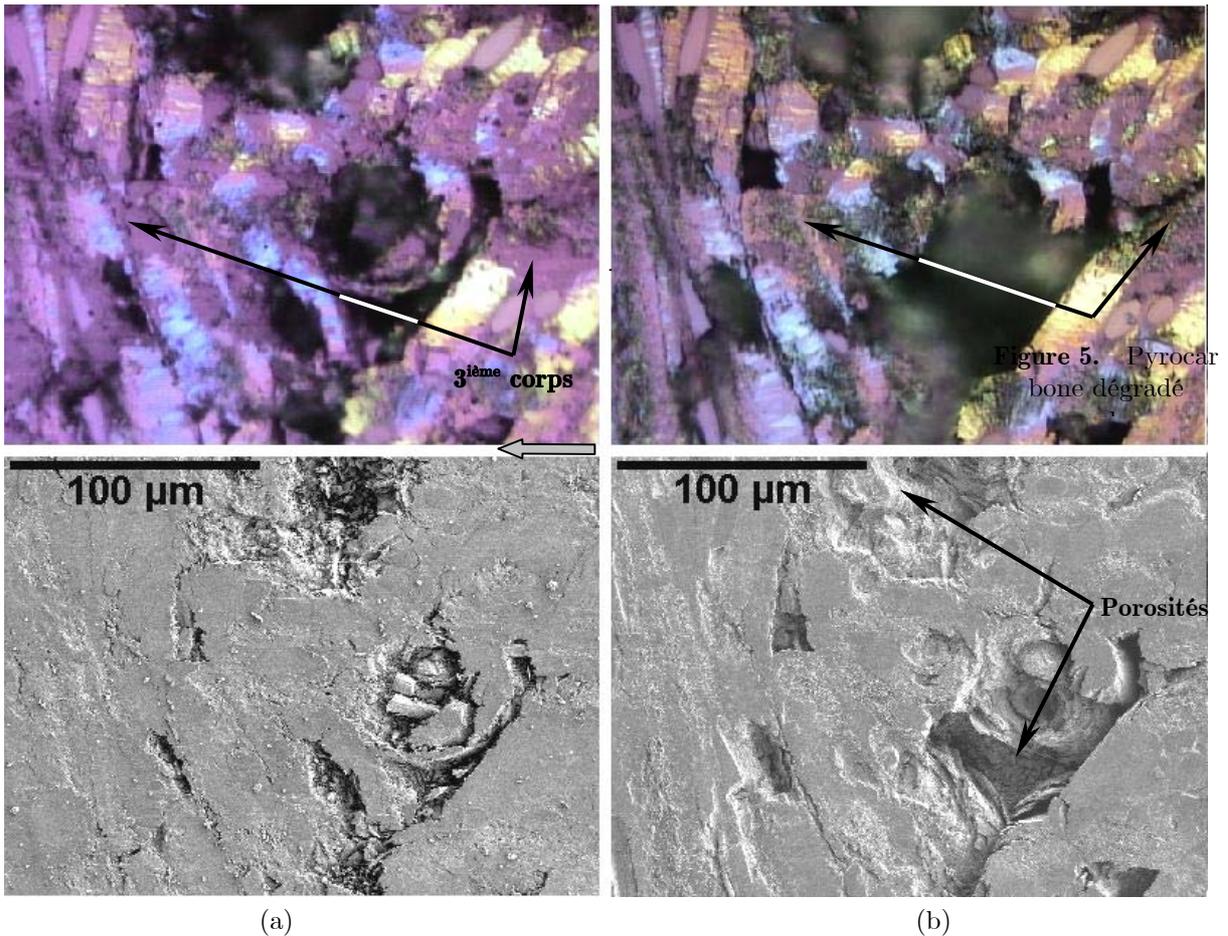


Figure 84. Même zone d'une surfaces usée observée en MO et MEB (1 kV) :
 (a) avant lavage (b) après lavage – deuxième exemple

Lorsque la quantité de troisième corps produite est suffisamment grande, les porosités des surfaces frottées sont entièrement colmatées par ce dernier (possible lorsque l'usure devient très élevée et surtout lorsque l'essai dure longtemps). Il devient alors solidaire des premiers corps et peut contribuer au frottement dans le contact.

D'ailleurs le troisième corps colmatant les porosités jusqu'au débordement porte généralement à sa surface supérieure des traces de rayures de frottement (cf. Figure 85). Les particules en surface deviennent alors très cohésives et peuvent donner naissance à leur tour à des plaquettes ou autres formes comme celles retrouvées dans les débris d'usure analysées par M. François [FRAN 03]. Le rôle de troisième corps dans le contact sera discuté en détail dans le chapitre VI.

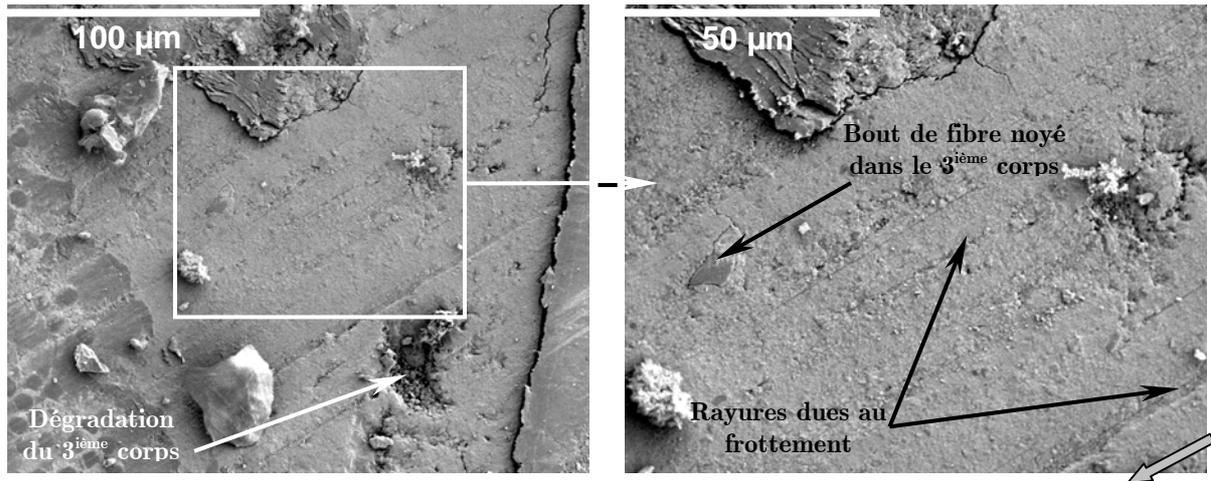


Figure 85. Colmatage d'une macroporosité par un troisième corps dont les couches superficielles sont formées par des agglomérats très cohésifs à la surface

4.2.2. Cas de la famille II de frottement

Dans le paragraphe précédent nous avons analysé les surfaces frottées lorsqu'il s'agit d'une usure élevée donc avec un régime permanent de frottement haut avec dusting qui est obtenu dans tous les cas avec le matériau G et fréquemment avec le matériau NG. Ce paragraphe va être consacré au cas de la famille II de frottement obtenue uniquement avec le matériau NG dans les mêmes conditions mécaniques d'essais. Ce comportement constitue un cas très intéressant puisque juste après la transition brutale le frottement diminue progressivement et retourne rapidement au régime de frottement bas avec l'arrêt de l'usure et du dégagement de CO_2 .

La Figure 86 présente un ensemble d'images prises par MOLP des surfaces frottantes de quelques échantillons dont le comportement était de la famille II. D'après ces photos, nous constatons que les surfaces frottantes ayant subi le comportement de la famille II ne diffère pas énormément par rapport à celles ayant subi l'usure élevée de la famille I, sauf que le « degré de polissage » de ces surfaces n'est pas aussi bon. Ceci se traduit, en effet, par la présence de zones bien polies (repères ^{1}, ^{2} et ^{3}) mais contenant beaucoup plus de traces de fibres arrachées (repères ^{4} et ^{5}) et de dégradations du pyrocarbone (repères ^{6} et ^{7}). Ces dégradations peuvent être éventuellement des traces de l'état initial des surfaces brutes non éliminées par l'usure puisque la durée de la transition jusqu'au début du retour au frottement bas était faible. Une partie des macroporosités et d'autres creux des surfaces sont remplis par du troisième corps mais pas totalement (repères ^{8} et ^{9}). En outre, ce dernier contient souvent des morceaux de fibres quasi intacts bien distingués indiquant qu'ils ne sont pas restés longtemps dans le contact (repères ^{10}). A noter que parfois de larges zones semblent être couvertes de troisième corps mais en réalité ces zones sont initialement des macroporosités importantes formées par l'arrachement violent des fibres inclinées ou parallèles lors de l'usinage des échantillons. Les images MEB

des surfaces frottées selon la famille II de comportement confirmer bien les constats déjà présentés ci-dessus comme le montrent les photos de la Figure 87 ci-dessous.

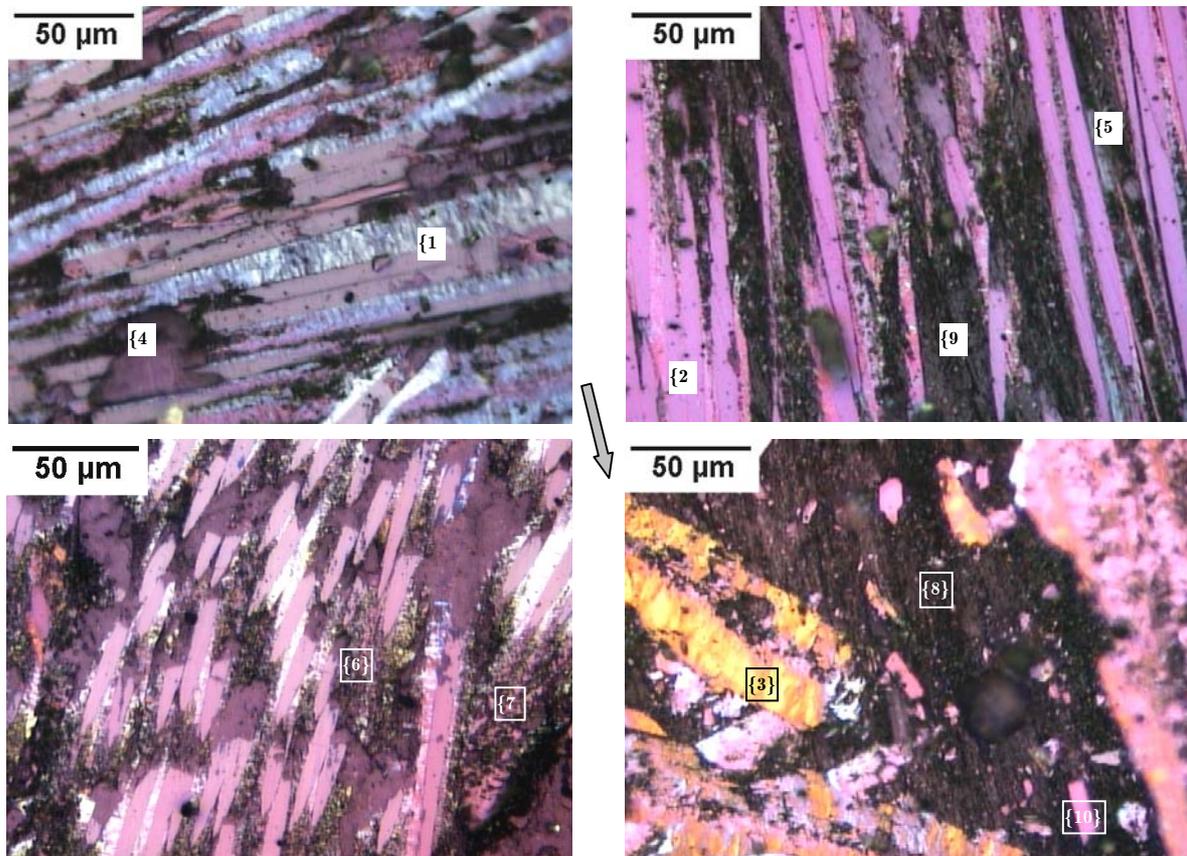


Figure 86. Images MOLP des surfaces frottantes après un comportement de la famille II

En effet, à partir de ces images nous pouvons retrouver les macroporosités partiellement colmatées de troisième corps (repère ^{1}), l'abondance de traces de fibres parallèles et inclinées arrachées (repère ^{2}), des zones lisses notamment les fibres (repère ^{3}) souvent entourées de pyrocarbone fortement dégradé (repère ^{4} et ^{5}). Par ailleurs, des images de MEB à beaucoup plus haute résolution permettent de se rendre compte que certaines zones de pyrocarbone dégradé (repère ^{6} et ^{7}) sont constituées de paquets de plans graphitiques exfoliés. Ces zones ne sont cependant pas significativement dégradées et peuvent paraître lisses au MOLP.

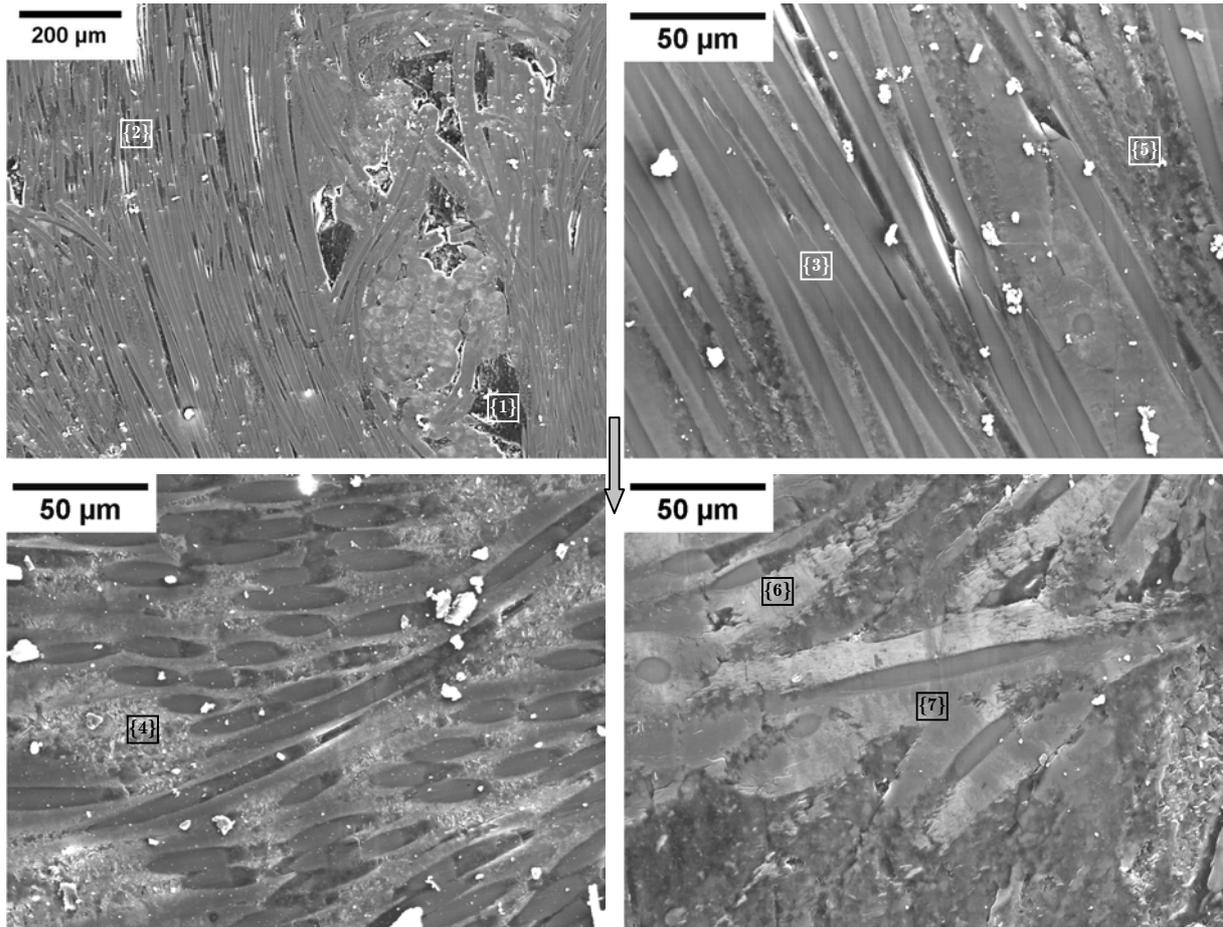


Figure 87. Images MEB (10kV) des surfaces frottées selon le comportement de la famille II

4.2.3. Conclusion

Les surfaces frottées obtenues dans le cas des familles I (frottement haut qui s'installe durablement avec dégagement de CO_2/CO et usure élevée) et II (retour progressif au frottement bas après le déclenchement de la transition brutale de frottement) ne sont pas significativement différentes en particulier la présence de fibres polies dans les deux cas (observées au MEB et au MOLP). De petites différences peuvent par contre être notées : dans le cas de la famille II, il y a plus de pyrocarbone dégradé sur place et peut-être plus de traces de fibres arrachées mais cet aspect quantitatif est difficile à établir, d'autant que dans la famille II pour laquelle l'usure n'a été que de courte durée, une grande partie de la surface porte encore les traces de l'usinage de départ. Cette remarque s'applique aussi quant à la présence de troisième corps, moins abondant dans le cas de la famille II du fait d'une quantité faible de particules détachées qui n'aurait pas permis le colmatage des macroporosités.

Il reste que la ressemblance des surfaces frottées représentatives des deux familles de comportement suggère que les mécanismes élémentaires de détachement de particules sont identiques dans les deux cas et pour les deux matériaux. En particulier, le

phénomène de polissage nous amène à déduire qu'il existe un processus de détachement de particules nanométriques responsable notamment du lissage des fibres et à un degré moindre du pyrocarbone qui peut présenter différentes formes de dégradations sur place. Cependant, les différentes tailles de particules retrouvées notamment à l'extérieur du contact ainsi que les différentes tailles des zones dégradées, des rayures et des extrémités de fibres arrachées suggèrent qu'il existe parallèlement des mécanismes de détachement de particules de plus grande taille. Ces mécanismes seront repris en détail dans le chapitre VI.

4.3. Aspects nanométriques

Suite aux observations par microscopie des surfaces frottées, nous avons déduit la possibilité d'avoir un détachement de particules nanométriques lorsque l'usure est élevée dès la transition brutale de frottement. Cette déduction a été aussi suggérée par les travaux du CPR notamment ceux de M.François [FRAN 03] et P.Stempflé [STEM 01]. Quelques surfaces ont donc été observées après frottement, au microscope à force atomique (AFM) afin de confirmer ou infirmer cette suggestion.

Les échantillons observés sont exclusivement issus des essais où le comportement était de type famille I donc où il y a eu après la transition brutale un maintien de frottement haut, d'une usure élevée et un dégagement de CO_2 . Le but étant d'observer les surfaces frottantes dépourvues du troisième corps, les surfaces ont été donc mises dans un banc à ultrasons. Le balayage de la pointe de l'AFM est toujours choisi perpendiculaire à la direction de frottement et à chaque nouvelle observation une pointe neuve est systématiquement utilisée. La Figure 88 présente l'image obtenue par AFM représentative des surfaces frottantes usées.

Sur cette image, les fibres et le pyrocarbone sont facilement identifiables. Bien qu'au MOLP la surface paraisse polie, à cette échelle d'observation nous nous rendons compte que même les fibres (qui paraissaient les plus lissées) contiennent de très fines rayures. En outre, les porosités créées par les cassures des morceaux de fibres parallèles sont aussi bien visibles. Quand au pyrocarbone il peut être selon l'endroit plus ou moins dégradé sur place ou bien arraché pour laisser à son tour des porosités devenant des pièges à troisième corps. Ainsi, à cette échelle d'observation la surface usée des premiers corps n'est pas aussi lissée et plate que ce qu'elle paraissait dans les observations MEB et MOLP.

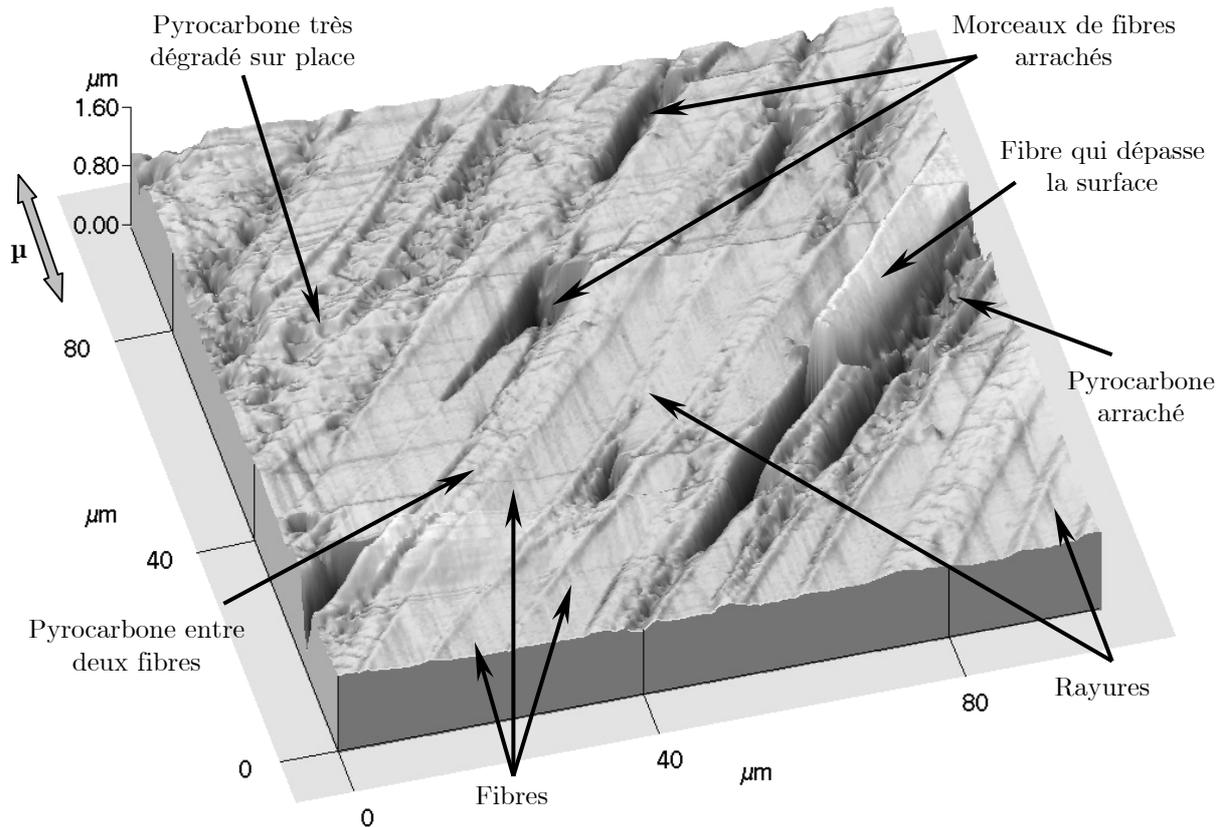


Figure 88. Image AFM $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ d'une surface usée après lavage aux ultrasons

D'autres images prises à plus petite échelle confirment ces constats comme l'exemple présenté dans la Figure 89. A cette échelle d'observation nous pouvons constater que les fibres et le pyrocarbone possèdent leurs propres mécanismes de dégradation et de détachement de particules dus naturellement à la différence de leur microstructure et donc à leur comportement dans le contact. En effet, d'après les photos présentées le pyrocarbone paraît parfois expansé ce qui suggère, qu'avant ouverture du contact, il était plus comprimé que les fibres voisines du fait de son comportement différent qui le rend plus compressible que les fibres. Les profils tracés dans la Figure 89, montrent que l'amplitude de cette expansion après ouverture peut dépasser facilement $0,1 \mu\text{m}$ par rapport aux fibres voisines.

Par ailleurs, des nano-rayures sont bien identifiées notamment sur les fibres indiquant ainsi qu'il existe bien un mécanisme de détachement de nanoparticules lors du régime de frottement haut sur les fibres. Ce mécanisme est plus difficile à identifier sur le pyrocarbone qui est la plupart du temps plutôt dégradé sur place que poli ou lissé.

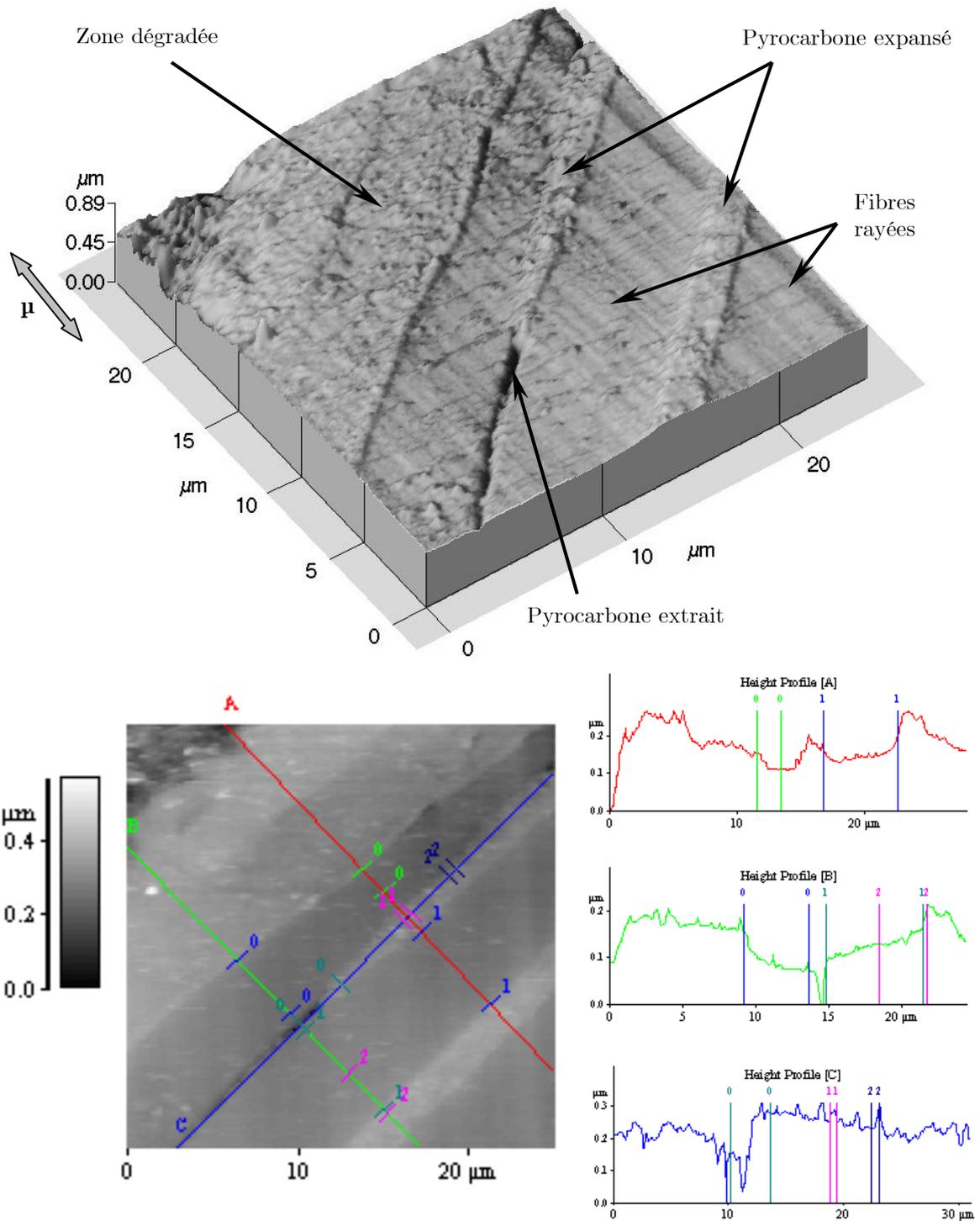


Figure 89. Image AFM 30x30 μm^2 avec quelques profils locaux

La Figure 90 présente une image 3D à fort grossissement d'une fibre usée montrant des nano-rayures d'usure dont la profondeur et la largeur peuvent atteindre respectivement 0,2 μm et 1 μm .

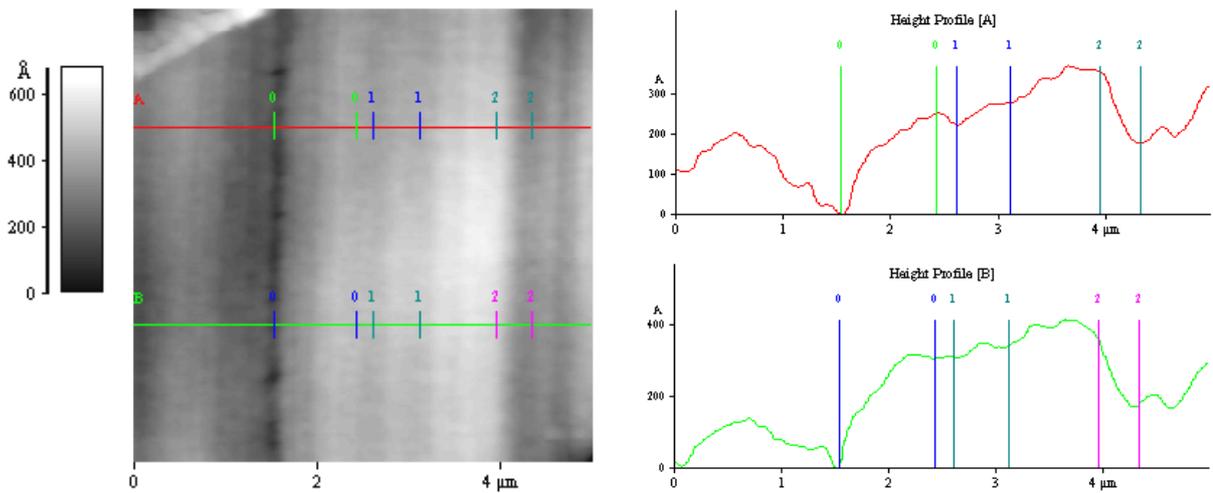
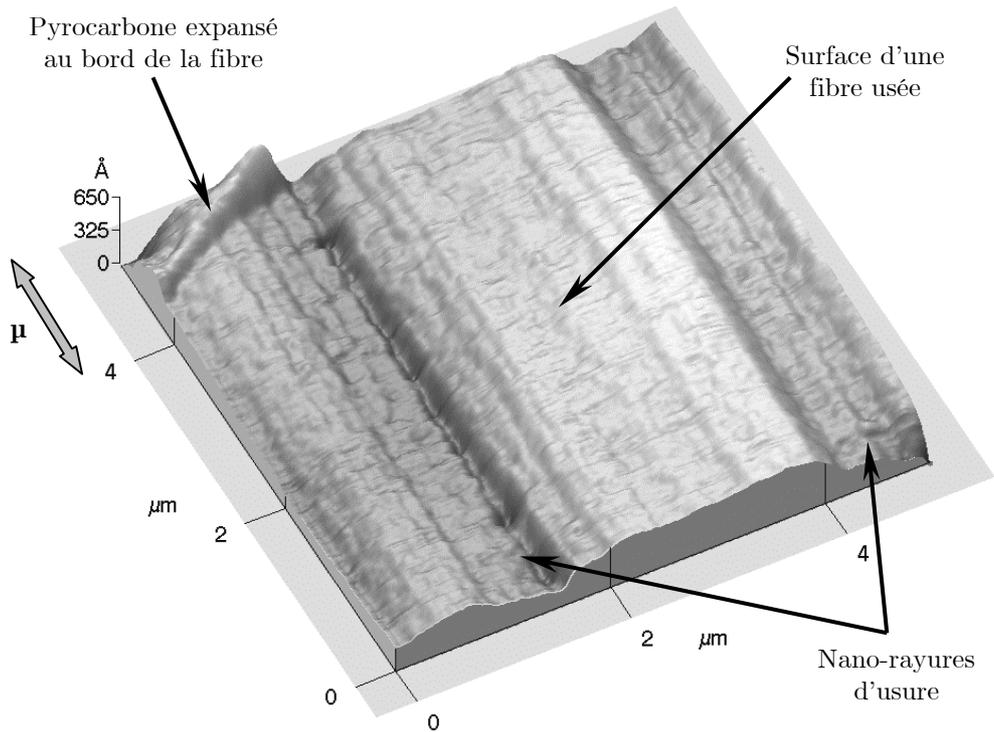


Figure 90. Image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ avec quelques profils locaux d'une fibre usée

Mises à part les nano-rayures bien visibles sur les surfaces des fibres usées, les surfaces de ces dernières possèdent une topographie en « cuvettes » comme le montre l'image 3D de la Figure 91 ci-dessous.

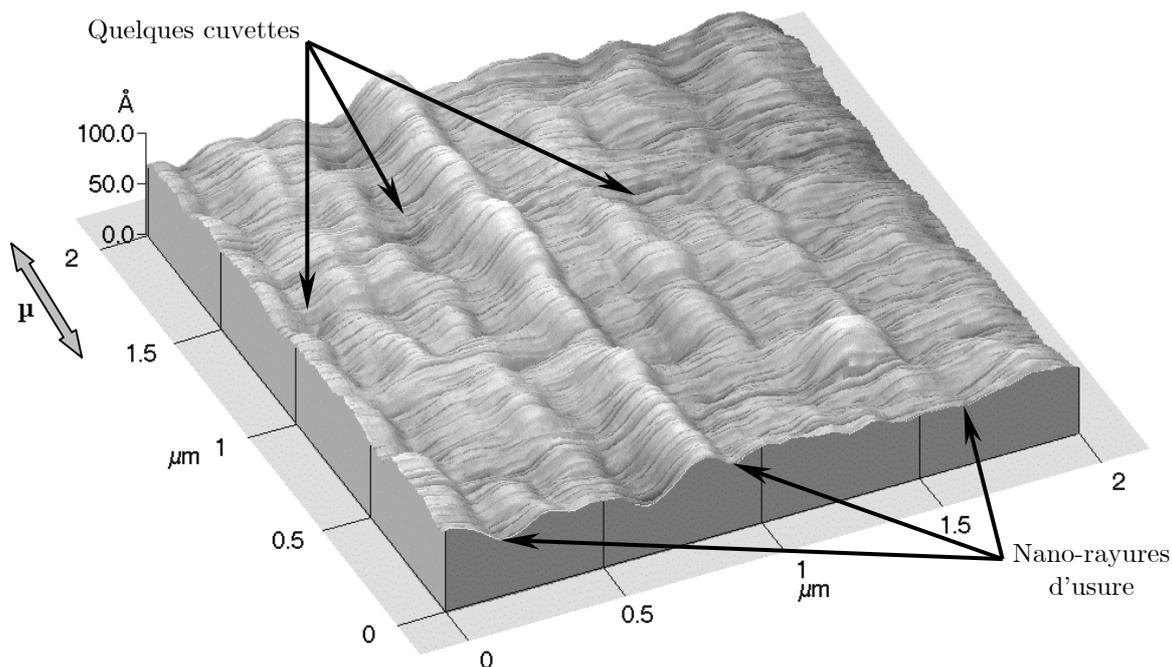


Figure 91. Image AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de la topographie en cuvette des surfaces des fibres usées

Les mesures réalisées sur des profils d'autres surfaces de fibres examinées ont permis d'avoir une idée sur les tailles de ces cuvettes qui ont des diamètres de l'ordre de 20 à 50 nm pour des profondeurs allant de 1,5 à 5 nm environ, comme le montrent les profils tracés à partir d'une image plus agrandie Figure 92 ci-dessous.

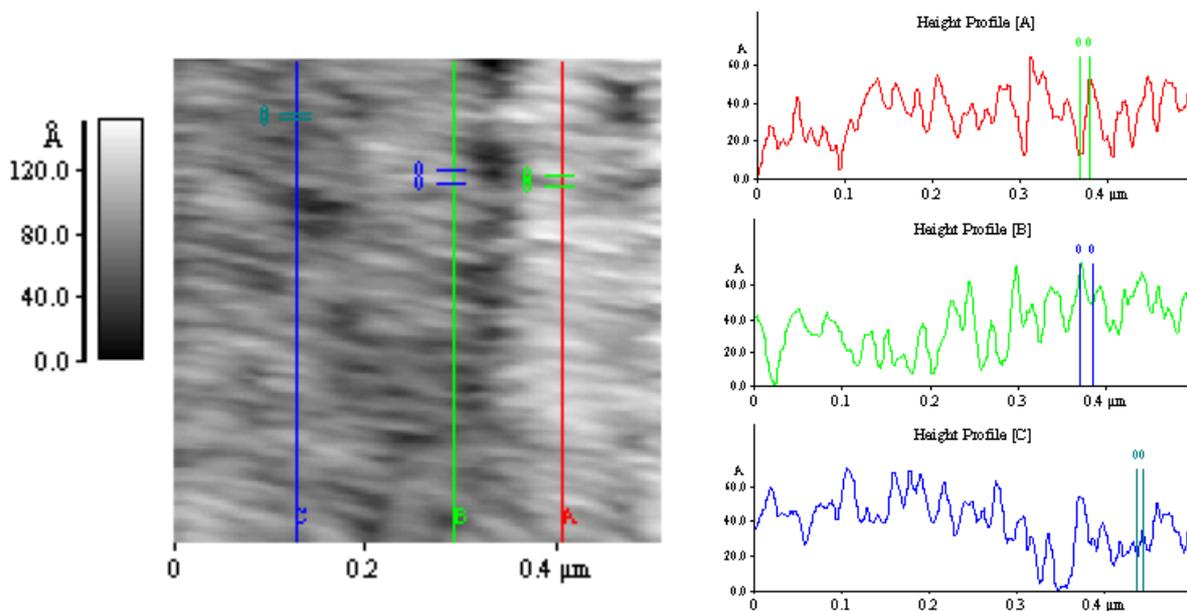


Figure 92. Profils des surfaces des fibres usées à partir d'une image AFM $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$

La topographie des surfaces de fibres usées porte les empreintes du détachement des particules élémentaires. La résolution du microscope étant limitée par le rayon de courbure de la pointe utilisée ($\approx 20 \text{ nm}$) nous ne pouvons affirmer avec certitude qu'il s'agit

de la taille minimale des particules détachées. Cependant, ces observations permettent de prouver **qu'il existe bien un détachement de particules nanométriques lors du frottement haut accompagné d'une usure élevée et d'un dégagement de CO₂.**

4.4. Différences de dégradations entre fibre et matrice

Après avoir observé par plusieurs techniques les surfaces frottées des deux matériaux notamment dans le cas d'une usure élevée prolongée, nous pouvons déduire qu'il existe plusieurs mécanismes concomitants de dégradation des surfaces et de détachement de particules à plusieurs échelles (millimétrique, micrométrique et nanométrique). Ce résultat n'est pas surprenant vue l'hétérogénéité du matériau. La Figure 93 présente des agglomérats de particules détachées piégées dans le filtre métallique au centre du pion (dont la structure en fils tissés est bien visible) protégeant le capillaire du spectromètre de masse après un essai où l'usure était élevée.

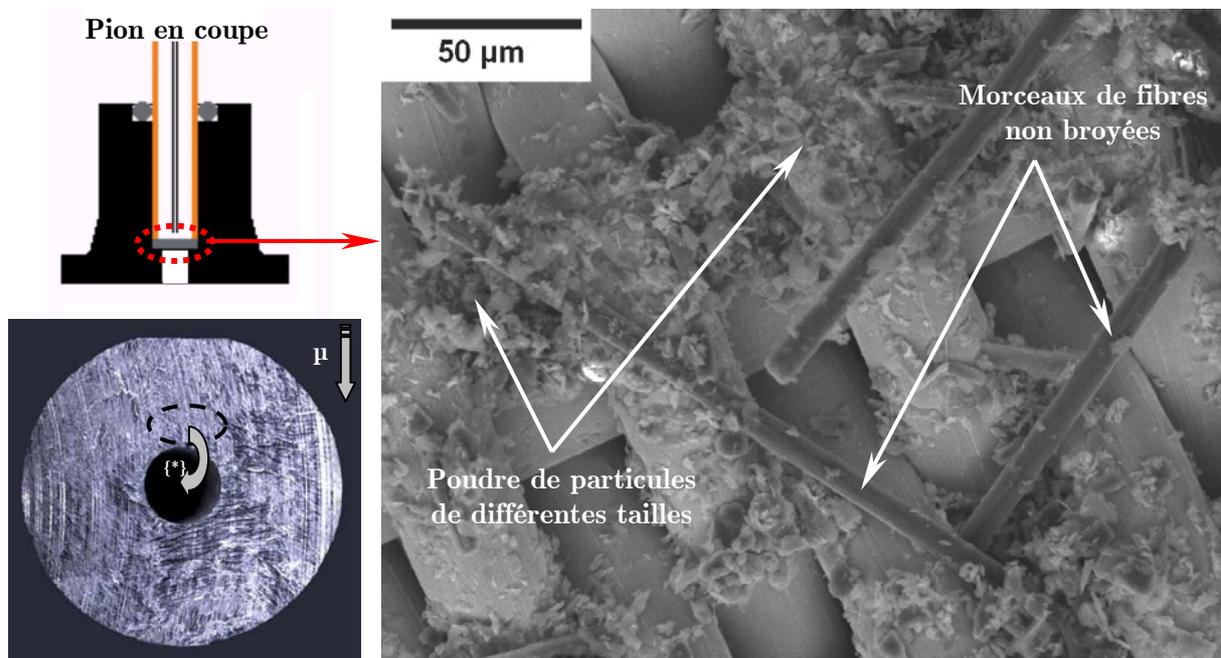


Figure 93. Particules piégées dans le filtre du capillaire

Cette image montre bien la large gamme de tailles de particules de troisième corps pouvant être détachées au cours du régime de frottement haut et de l'usure élevée. Ces particules ne sont probablement pas restées longtemps dans le contact dans la mesure où elles peuvent provenir directement des frontières du trou au centre du pion (repère ^{*}) du fait de la présence de morceaux de fibres non broyées. Elle peut donc représenter une bonne évaluation des tailles élémentaires des particules détachées.

Nous avons constaté au cours des expertises des surfaces que les fibres et la matrice ne se dégradent pas de la même manière ce qui se comprend puisque leur microstructure est totalement différente. Les fibres usées paraissent toujours très lisses avec

le frottement qui s'apparente, pour elles, à un polissage alors que le pyrocarbone est souvent plus dégradé, endommagé et fissuré. Ces dégradations peuvent aller de l'exfoliation des paquets de plan graphitiques aux détachements de morceaux de tailles variables. Mais le plus important à signaler est que ces dégradations dépendent fortement de l'orientation des paquets de plans graphitiques du pyrocarbone par rapport à la direction de frottement d'où l'apparition de la « croix de Malte » dans des images prises au MEB, dont le contraste dépend justement de l'état de dégradation de la zone observée. La Figure 94 ci-dessous présente des images MEB montrant la différence de dégradation d'une fibre et de son pyrocarbone bien qu'ils aient été soumis aux mêmes sollicitations locales.

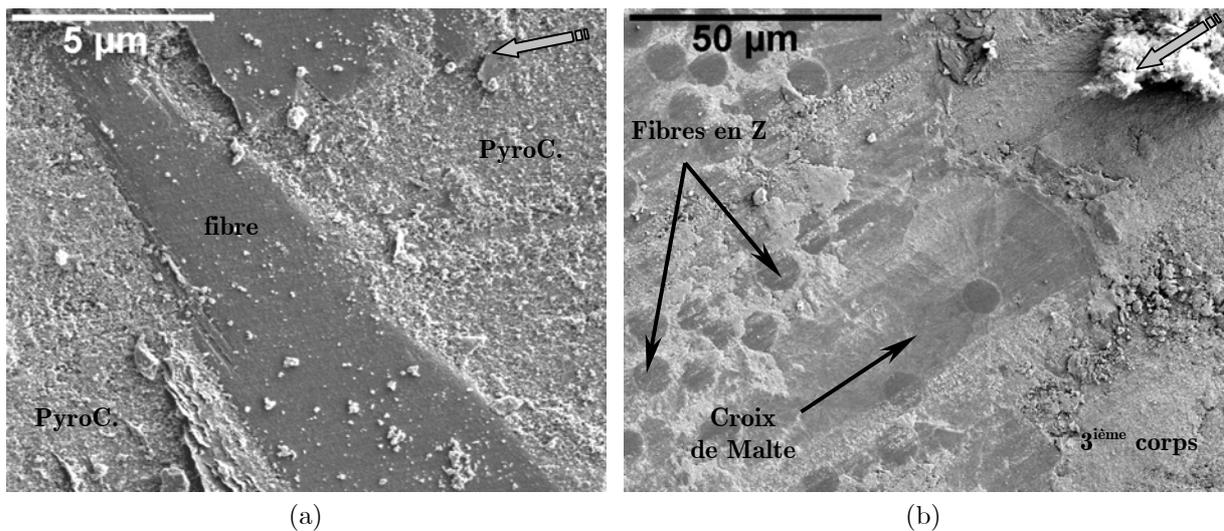


Figure 94. Différences du mécanisme de dégradation et d'usure des fibres et de la matrice : (a) cas d'une fibre longitudinale, (b) cas d'une fibre en Z montrant une croix de Malte au MEB (1kV)

Par ailleurs, ce qui est le plus remarquable et bien visible sur toutes les surfaces usées, ce sont les arrachements des extrémités des fibres longitudinales et inclinées dont un exemple est présenté sur la Figure 95.

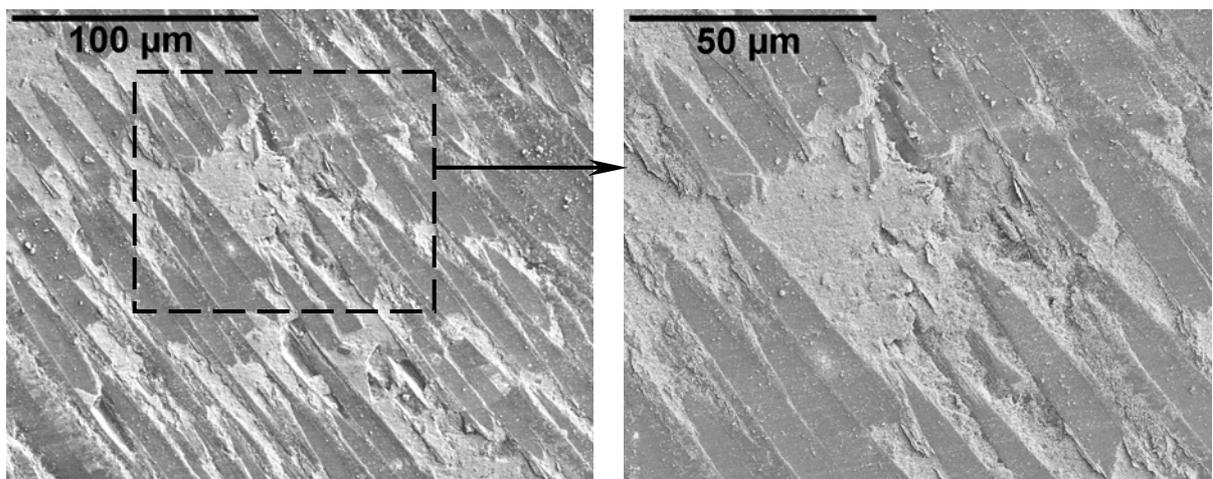


Figure 95. Arrachement d'extrémités de fibres longitudinale et inclinées

Les porosités laissées par ces arrachements sont en général colmatées entièrement ou partiellement par du troisième corps. Ces arrachements semblent dépendre de leur orientation par rapport à la surface frottante et par rapport à la direction du frottement. Dans un tel mécanisme, les propriétés mécaniques des fibres peuvent intervenir considérablement pour déterminer leur comportement à la rupture en réponse aux sollicitations imposées localement par le frottement. L'adhésion fibre/matrice doit également jouer un rôle non négligeable dans la mesure où lors de son arrachement l'effort fourni doit dépasser ces forces d'adhésion. Ces aspects seront discutés en détail dans le chapitre VI. Par ailleurs, contrairement aux autres mécanismes tels que le polissage par détachement de nanoparticules, l'arrachement des extrémités de fibres longitudinales peut être quantifié en utilisant par exemple un logiciel d'analyse d'images. Ce qui a été réalisé à partir d'essais interrompus présentés au paragraphe 5 de ce chapitre.

4.5. Conclusion

Les expertises tribologiques des surfaces à l'issue des essais de frottement ont révélé une similitude d'aspect des surfaces frottées des deux matériaux G et NG ce qui signifie qu'ils possèdent les mêmes mécanismes de dégradation et de détachement de particules. Ce qui a été constaté sur les surfaces ayant subi l'usure élevée :

- Elles sont globalement polies avec un aspect très réfléchissant et possèdent un profil ondulé visible à l'œil nu notamment après une usure prolongée ou très élevée (matériau G). Les profils ondulatoires du disque et du pion d'un même essai sont complémentaires.
- Elles possèdent une multitude de rayures d'usure observables à plusieurs échelles (même nanométrique) ce qui suggère l'existence de plusieurs mécanismes de détachement de particules concomitants de plusieurs tailles notamment nanométrique (vu par AFM) expliquant ainsi le polissage des surfaces frottées malgré leur caractère hétérogène.
- Les fibres et le pyrocarbone ne se dégradent pas de la même manière. Les fibres sont très lissées mais présentent fréquemment des extrémités plus ou moins arrachées selon leurs inclinaisons par rapport à la surface. A l'inverse, le pyrocarbone est souvent dégradé avec des exfoliations des plans graphitiques, des fissurations, des détachements de particules de différentes tailles. Tous ces aspects semblent dépendre significativement de l'orientation des différents objets par rapport à la direction du frottement.
- La complémentarité des techniques d'observation (MEB et MOLP) associée au lavage des surfaces frottées nous a permis d'identifier et de localiser le troisième corps. Ce dernier est, en effet, exclusivement piégé dans les porosités des surfaces frottées qu'elles soit créées par le détachement de particules ou qu'elles soient déjà existantes (les macroporosités). Si sa quantité est suffisante (vitesse d'usure très élevée ou pendant une longue durée) alors il peut colmater toutes ces porosités et ainsi devenir une partie intégrante des premiers corps participant au frottement. Son rôle dans ce cas est difficile à évaluer et il en est de même de sa circulation dans le contact.

Ainsi, localement la nature (fibre ou matrice), l'orientation et le voisinage de chaque zone influencent sa réponse par rapport aux sollicitations qui lui sont imposées. D'où la difficulté d'une modélisation globale de l'usure de ce type de matériau qui doit être obligatoirement multi-échelles et prendre en compte les aspects thermo-mécaniques, et physico-chimiques.

5. Essais interrompus

5.1. Introduction

Pour compléter les expertises qualitatives globales des surfaces frottées, et intégrer un aspect temporel afin de mieux comprendre leur évolution notamment au cours de la transition brutale de frottement, nous avons réalisé une série d'essais interrompus. Cette série n'a pu se faire que sur le matériau G puisqu'il présente un comportement reproductible et bien prévisible dans les conditions d'essais choisies. De plus, nous avons pu réaliser une évaluation quantitative du détachement de particules aux différents instants d'arrêt choisis en utilisant un logiciel d'analyse d'images.

Nous nous sommes d'abord intéressés aux surfaces obtenues au milieu de la transition en arrêtant l'essai de frottement entre l'instant de son déclenchement et le maximum du pic de frottement. L'essai en question a été réalisé suivant le même protocole de rodage et d'essai que ceux présentés dans le paragraphe 2, c'est-à-dire après un simple rodage « géométrique ». Ensuite, nous avons procédé à des essais interrompus à différents instants avant, pendant et après la transition après avoir rodé les échantillons selon le protocole du « rodage avec dusting » (cf. § 3.3 du Chapitre II) qui permet l'exploitation des images correspondantes par le logiciel d'analyse d'images.

5.2. Milieu de la transition

Nous avons pu constater en visualisant la piste de frottement pendant les essais que l'aspect de cette dernière change localement dès le déclenchement de la transition brutale de frottement (suite au détachement significatif de particules l'accompagnant) pour se propager ensuite sur toute sa largeur (cf. § 3.3 de ce chapitre). Ainsi, nous pouvons prévoir que seule une partie de la surface sera modifiée par rapport à son état d'avant transition. La Figure 96 présente les courbes tribométriques et l'analyse des gaz correspondant à un essai interrompu au milieu de la transition de frottement. Cette dernière s'est déclenchée à une température mesurée du pion de 270°C environ avec un frottement de l'ordre de 0,1. Lorsque la rotation est arrêtée le frottement vaut 0,28.

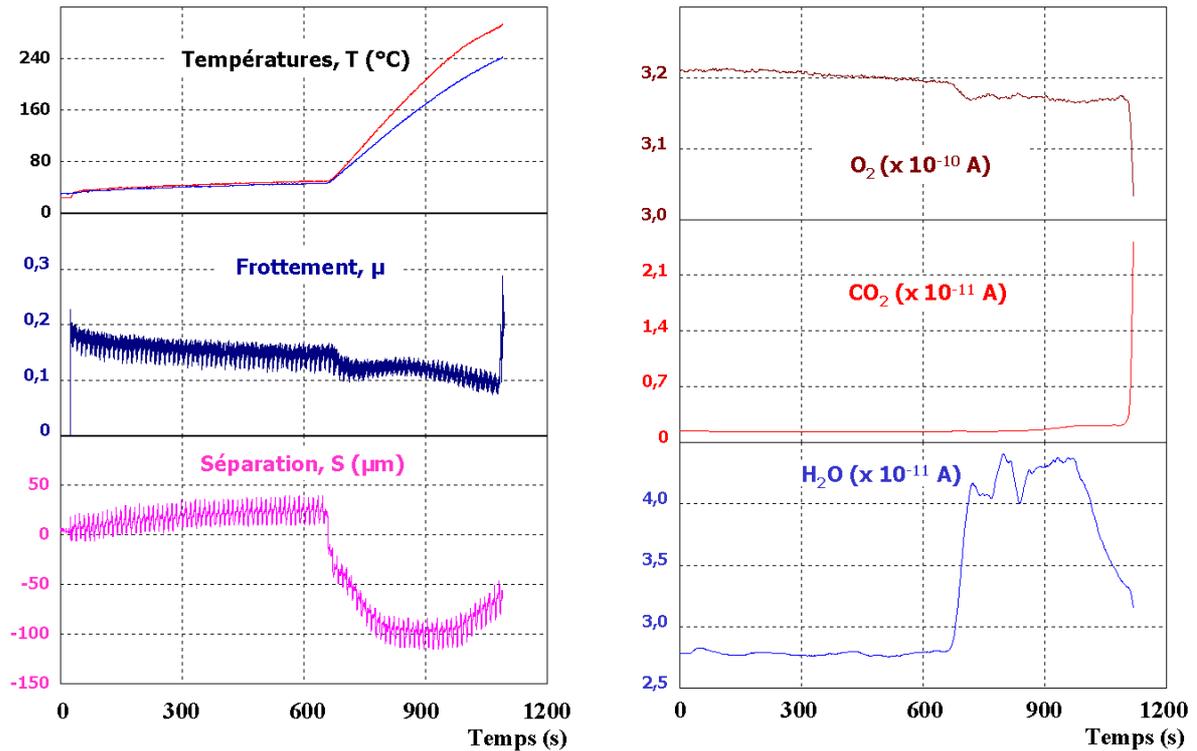


Figure 96. Courbes d'un essai sur le matériau G interrompu pendant la transition de frottement

Les phénomènes observés au cours de cet essai correspondent parfaitement à ceux déjà obtenus dans les essais déjà présentés au début du chapitre. Ce qui est intéressant à voir c'est l'aspect de la surface frottante. La Figure 97 présente une photo prise avec une binoculaire (avec une lumière incidente perpendiculaire) du pion utilisé dans cet essai interrompu. Comme prévu, une partie de la piste (dans ce cas environ sur les 4/5 du diamètre du pion) a passé la transition où le frottement est devenu haut alors que celui de la zone « non transitée » reste bas. Le coefficient de frottement mesuré est donc une résultante moyenne qui intègre tous les coefficients de frottement locaux. Concernant, la surface frottée, il est intéressant de se focaliser sur la zone frontière entre les deux zones en question.

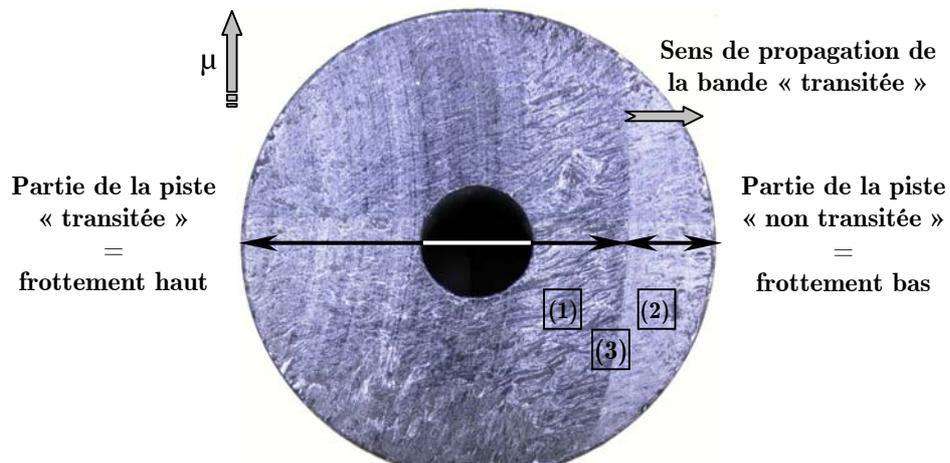


Figure 97. Photo de la surface d'un pion utilisé dans un essai interrompu au milieu de la transition

La Figure 98 présente trois images prises au MOLP de part et d'autre de ainsi qu'au milieu de la zone frontière.

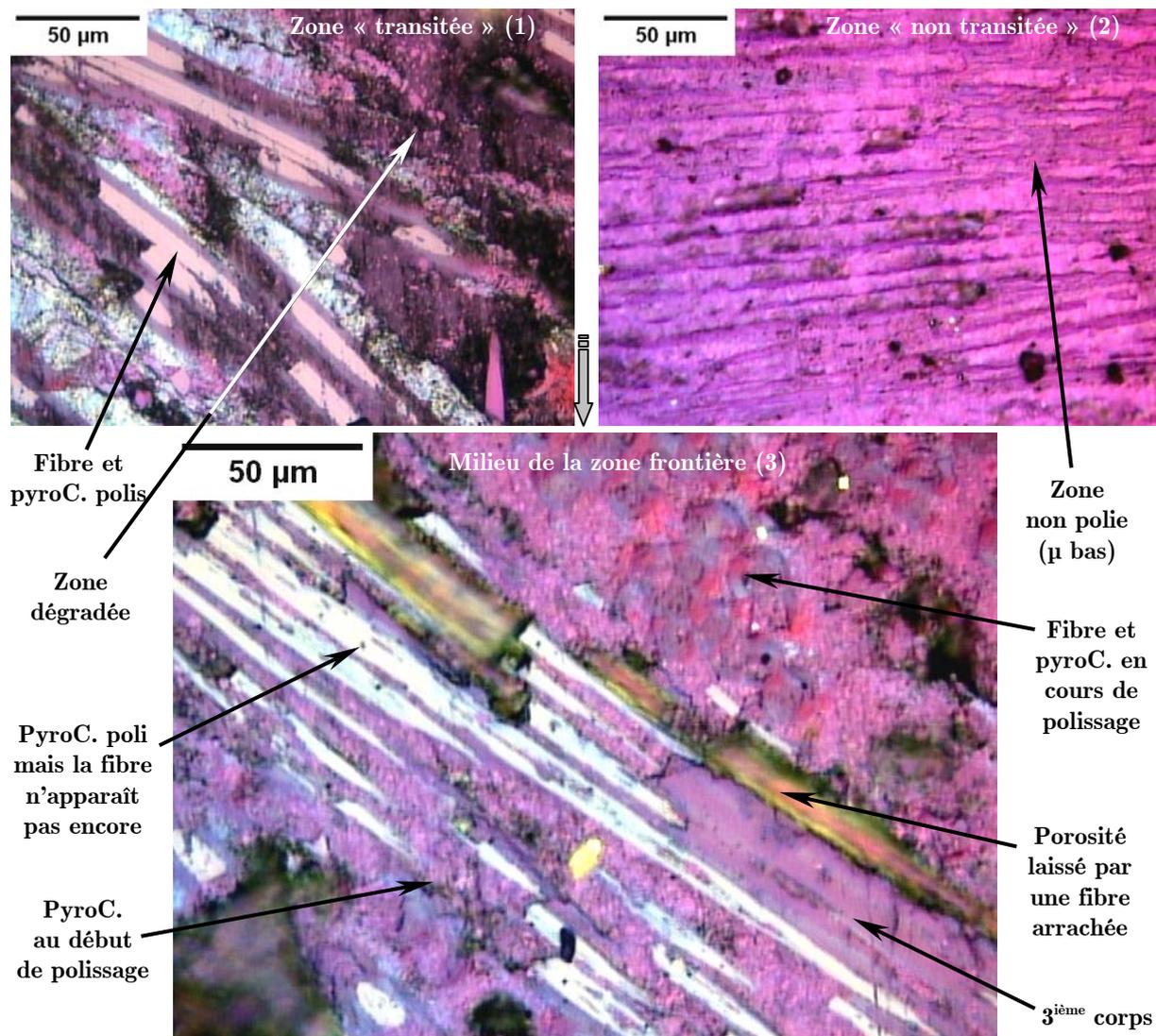


Figure 98. Images prises par MOLP de part et d'autre et au milieu de la zone frontière

D'après les images présentées ci-dessus nous constatons effectivement que la différence est significative entre l'état de surface frottante selon qu'elle a subi ou pas la transition brutale de frottement. L'aspect de la zone transitée se rapproche bien de celui des surfaces examinées après les essais de frottement avec une usure élevée. Concernant la zone frontière elle est en effet un mélange des deux aspects et nous permet de déduire que le processus de polissage de la surface accompagne le déclenchement de la transition de frottement. Il est aussi à noter que les fibres parallèles avec leur pyrocarbone ont l'air d'avoir plus de facilité à se polir que les fibres perpendiculaires. La transformation de la surface pendant la transition est donc progressive mais relativement rapide (quelques tours suffisent) ce qui signifie que **le détachement de particules relatif au polissage pendant ce stade est très important**. La Figure 99 présente des images juxtaposées prises au MOLP de

la zone frontière entière à plus faible grossissement montrant la progression de l'état de surface.

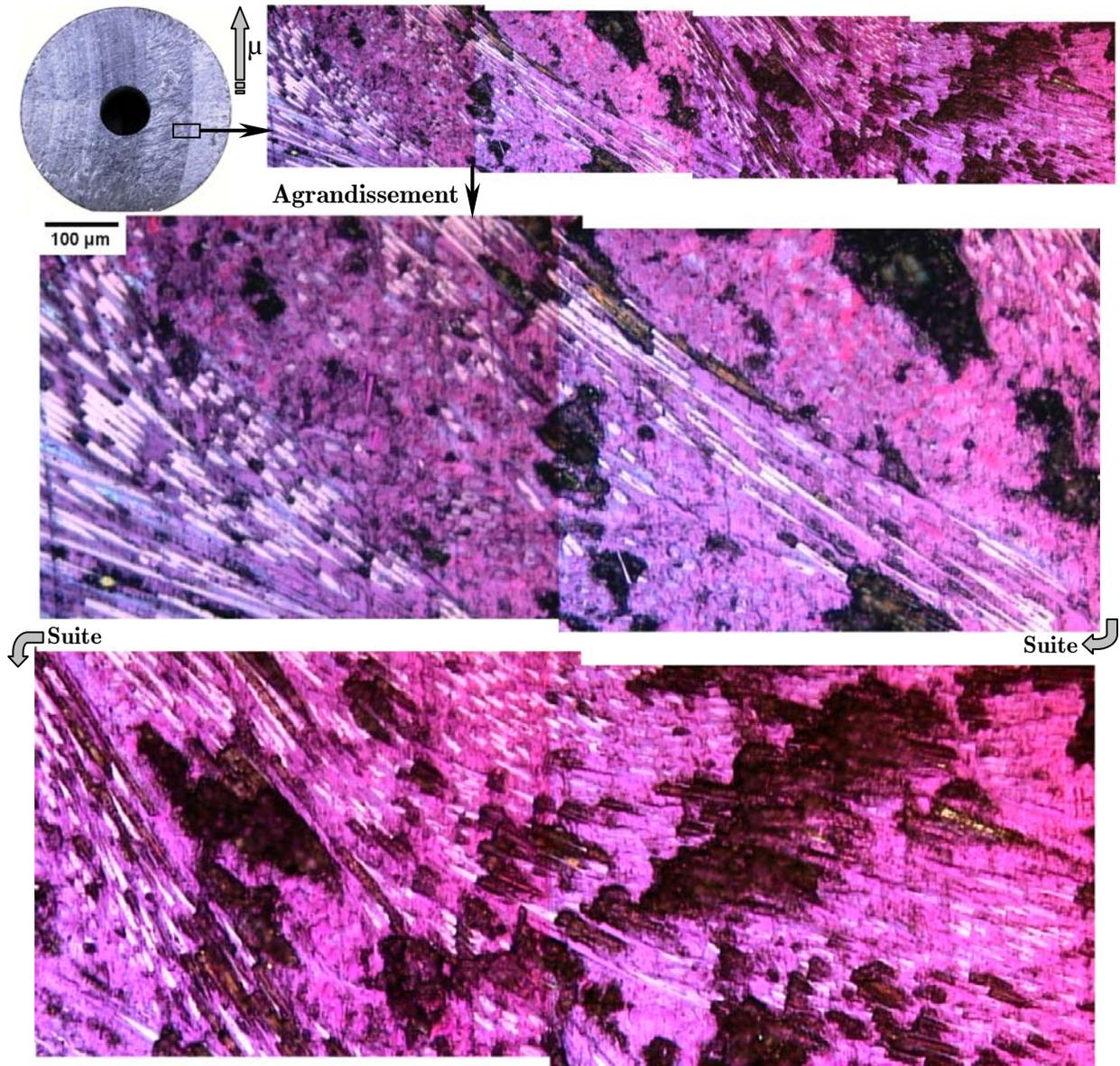


Figure 99. Zone frontière entière au milieu de la transition (4 images MOLP juxtaposées)

Ces images montrent aussi que les traces de l'usinage (macroporosités, fibres arrachées ...) qui dépendent de la zone considérée sont bien présentes et puisque l'épaisseur de matière usée n'est pas encore significative elles ne peuvent donc pas être effacées. De ce fait, l'utilisation de l'analyse d'images pour quantifier le détachement de particules serait compromise et les résultats qui en découleraient seraient faussés.

5.3. Résultats des essais interrompus

5.3.1. Introduction

Le but des essais interrompus était d'examiner et de suivre l'évolution des surfaces frottantes au cours d'un essai de frottement selon les conditions opératoires afin de comprendre les mécanismes physiques gouvernant le frottement et l'usure et de compléter notre vision générale du fonctionnement du contact. Nous avons décidé, par ailleurs, de rajouter à cet aspect qualitatif, une approche quantitative pour essayer d'avancer dans l'estimation et l'évaluation du détachement de particules à différents stades de l'essai de frottement en utilisant un logiciel d'analyse d'images appliqué à des photos prises au MOLP spécialement pour cet effet. Ce dernier travail a été réalisé par un stagiaire IUT mesures physiques au CRMD d'Orléans, Jean-Christophe Cosson [COSS 03].

Comme nous l'avons signalé au paragraphe précédent, les traces d'usinage ne peuvent pas être éliminées sans avoir une usure élevée ce qui n'est pas possible avant le déclenchement de la transition brutale de frottement. De ce fait nous avons décidé de réaliser cette série d'essais interrompus en utilisant au préalable un rodage avec un passage de transition pour obtenir une épaisseur usée suffisante et donc avoir une surface qui nous servira de référence. Cependant, l'inconvénient d'utiliser un tel rodage c'est que les effets du rodage ne peuvent pas être différenciés des effets du frottement lors de l'essai, en plus du fait que l'aspect visuel de la piste de frottement (initialement « transitée ») ne permet pas de distinguer les variations pendant l'essai.

5.3.2. Protocole opératoire

5.3.2.1. Essais de frottement

Les instants d'arrêt des essais sont déterminés par rapport au comportement observé sur le matériau G qui est très reproductible même en changeant le type de rodage(cf. Chapitre suivant). La Figure 100 présente une courbe type de frottement à partir de laquelle ces instants d'arrêt ont été choisis selon les changements et les variations de frottement en insistant sur le déclenchement de la transition brutale.

A partir de cette courbe, nous avons défini six points d'arrêt (points 1 à 6) en plus de l'état de la surface issue du rodage qui constitue notre surface de référence (point 0). Les essais sont réalisés de la même manière que ceux déjà présentés au début de ce chapitre avec les mêmes conditions thermo-mécaniques ($V = 2\text{m/s}$, $P = 0,5\text{ MPa}$, et une température de consigne de à 250°C sous atmosphère ambiante.

En effet, chaque essai interrompu est indépendant avec l'utilisation à chaque fois de nouveaux échantillons (pion et disque). Ces derniers subissent d'abord un rodage équivalent à un essai avec passage de la transition (dans les mêmes conditions mécaniques et

en utilisant le chauffage additionnel) en s'assurant que l'épaisseur usée donnée par la séparation atteint environ 200 μm . Le lendemain (24 heures après) ces mêmes échantillons serviront pour réaliser l'essai en question sans démontage. L'arrêt d'un essai est effectué en coupant l'alimentation générale du tribomètre. Ainsi, la rotation du disque, le circuit hydraulique de la mise en pression du contact et le chauffage sont tous coupés au même instant.

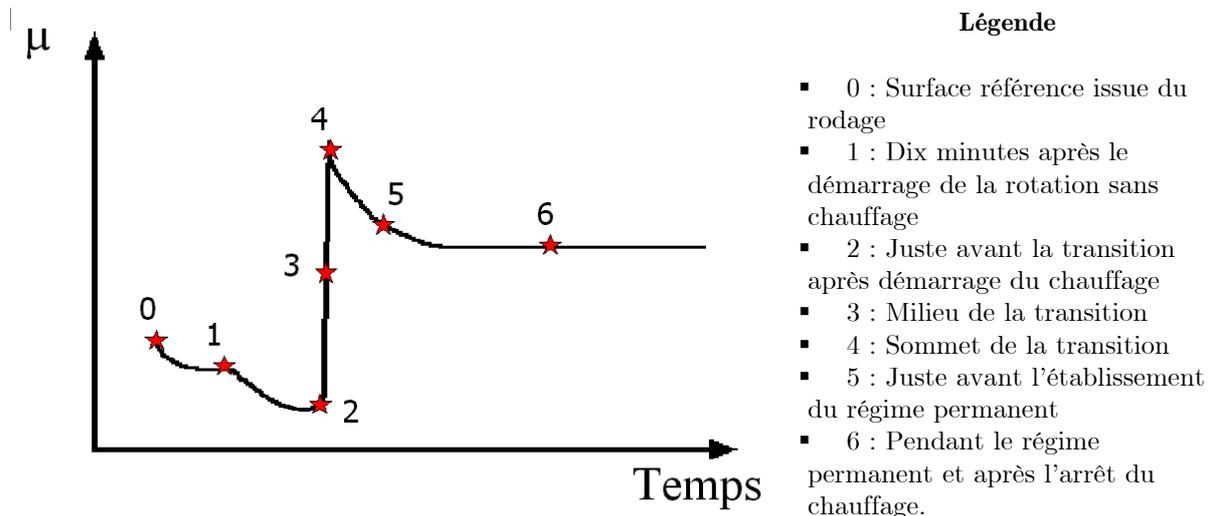


Figure 100. Points d'arrêt des essais interrompus sur une courbe de frottement type du matériau G

5.3.2.2. Utilisation de l'analyse d'images

Une fois démontées, les surfaces frottantes des différents échantillons sont observées en MEB et en MOLP. Mais ce sont les images issues de ce dernier qui seront exploitées car elles permettent de distinguer facilement les différents constituants des premiers corps (fibres et matrice). Un protocole opératoire a été défini de la manière suivante :

- Les images seront prises à un grossissement unique (x 200), assurant une très bonne mise au point et une zone suffisamment étendue,
- C'est la piste de frottement du disque qui a été choisie pour avoir le maximum de surface à examiner,
- Les images sont prises sans préférence particulière afin d'assurer la meilleure objectivité. Elles sont, en effet, réparties uniformément sur toute la circonférence et la largeur de la piste avec des pas réguliers,
- L'acquisition des images a été normalisée (mêmes réglages de teinte, couleurs, luminosité et contraste avec la même résolution...)
- Pour une première approche et suite aux constats obtenus lors des différentes expertises des surfaces frottées, seules les fibres longitudinales (fibres XY) : parallèles et légèrement

inclinaison seront concernées, et parmi ces dernières seules les fibres parallèles (ou perpendiculaires) à la direction ($\pm 5^\circ$) de frottement seront retenues.

- Enfin, les zones contenant un défaut non causé par le frottement notamment des macroporosités généralement voisines des faisceaux de fibres en Z (les yeux) ne sont pas prises en compte.

La Figure 101 ci-dessous présente un exemple de sélection de la partie d'une image suivant les critères souhaités (fibres XY perpendiculaires à la direction de frottement dans ce cas) pour être exploitée avec l'analyse d'images

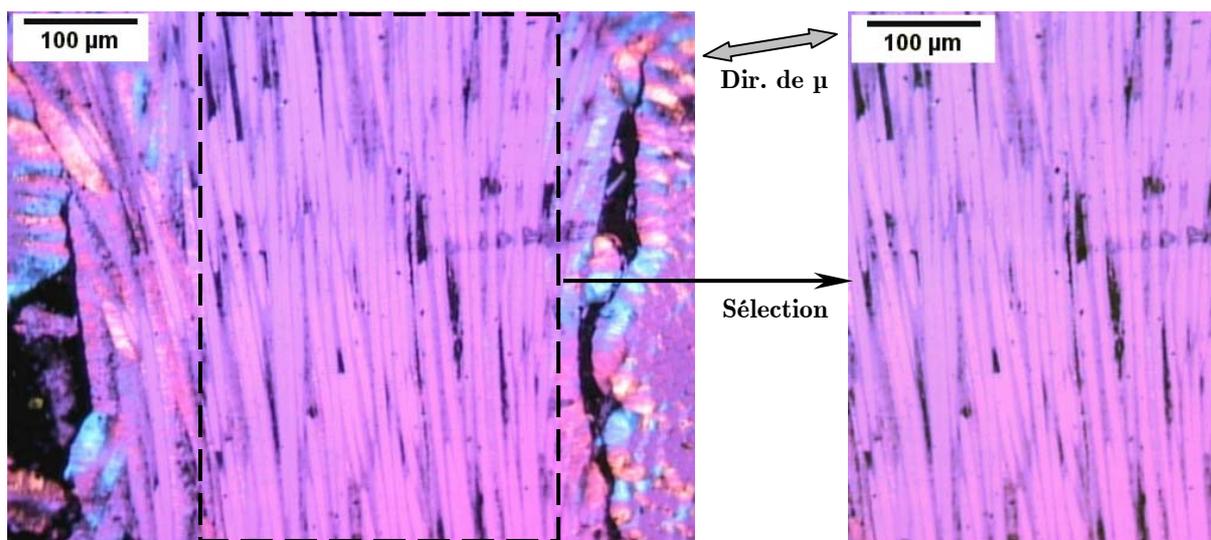


Figure 101. Exemple de sélection d'une zone répondant aux critères souhaités

L'utilisation d'un logiciel d'analyse d'images nous permettra en effet de quantifier la fraction des fibres arrachées au cours du frottement (jusqu'à l'instant d'arrêt de l'essai considéré) à partir du calcul de la fraction d'aire de la couleur sombre (noir, violet foncé si troisième corps) par rapport à la couleur des fibres et du pyrocarbone (magenta clair, bleu, jaune). Le logiciel nécessite donc un paramétrage systématique pour pouvoir séparer les objets à retenir en tant que constituants des premiers corps. Les détails de cette opération sont présentés en Annexe B.

Pour avoir un résultat correct une étude statistique est nécessaire. Le nombre de photos réalisées sur chaque disque est d'une quinzaine par direction de fibres soit donc une trentaine au total pour chaque échantillon. Le cumul des aires des surfaces examinées s'élève à 2 mm^2 environ, il varie en fonction de la taille des sélections répondants aux critères fixés. Pour tenir compte de cette différence de taille, le calcul du taux moyen de fibres arrachées est effectué par la moyenne pondérée par la taille de la sélection. Un arrachement égal à zéro est défini pour un faisceau de fibres longitudinales ne présentant aucun bout de fibre arraché.

5.3.3. Résultats

La Figure 102 présente les courbes de frottement des six essais interrompus dont les échantillons ont servi à l'utilisation de l'analyse d'images.

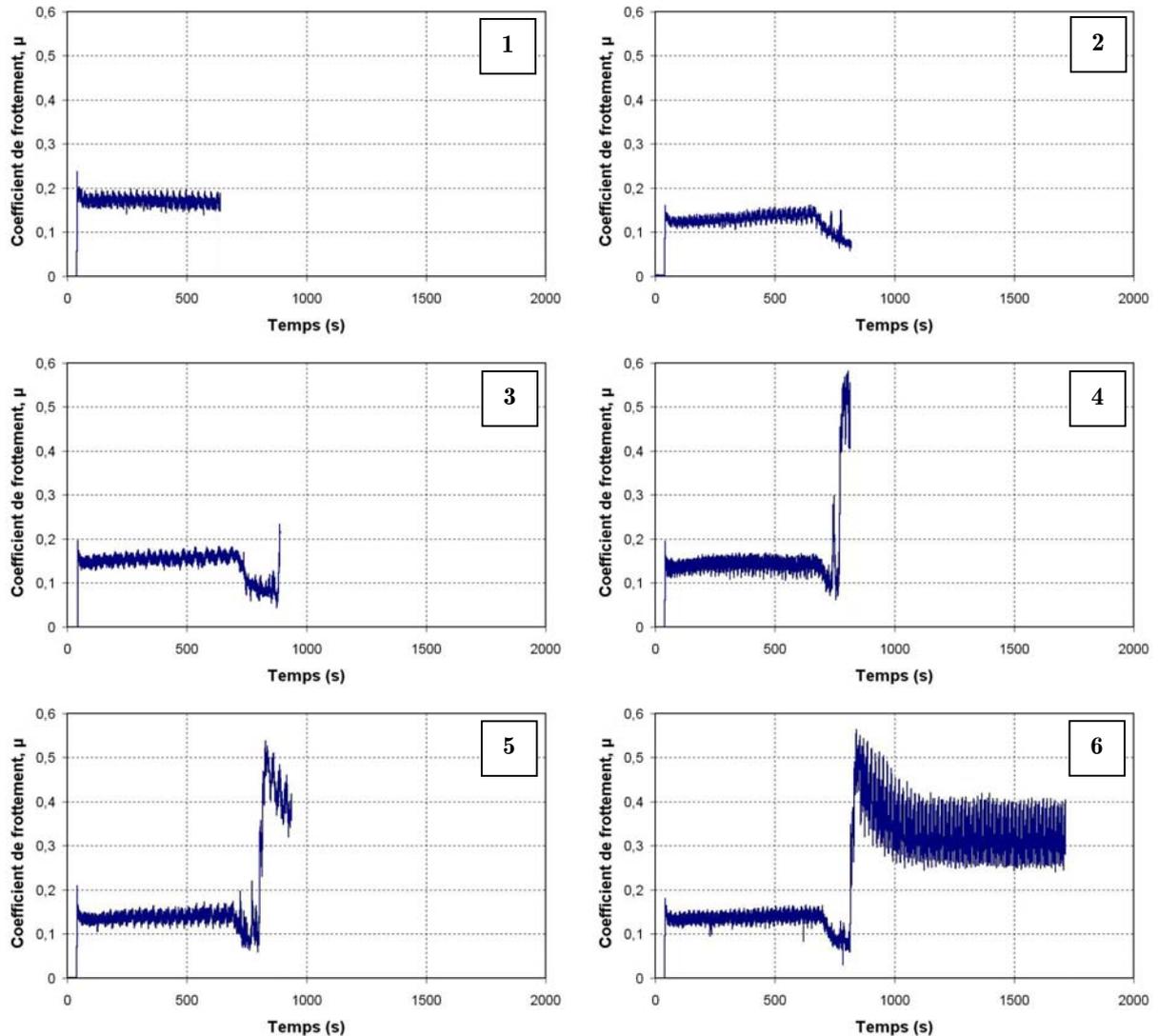


Figure 102. Courbes de frottement des essais interrompus

Nous constatons que hormis les pics transitoires brefs qui se sont déclenchés juste avant la transition (étapes 2 à 6), le comportement du matériau est identique à ce que nous avons toujours obtenu dans ces conditions. La présence de ces pics est certainement due à l'utilisation d'un rodage différent. Cette différence de comportement n'est donc pas profondément significative mais elle désigne une accélération du déclenchement de la transition par rapport aux essais utilisant un rodage géométrique, d'ailleurs une baisse notable de la température de transition est obtenue pour toute cette série d'essais (entre 140 et 170°C contre 230 à 270°C lors des essais avec rodage géométrique). L'influence de l'état de surface initial sera étudié dans le chapitre suivant.

Concernant le profil macroscopique des surfaces nous avons noté dans le paragraphe 4.1 que les ondulations macroscopiques des surfaces frottées sont d'autant plus marquées que l'usure élevée déclenchée avec la transition dure plus longtemps. A l'aide d'un profilomètre laser nous avons pu vérifier ce constat visuel par l'enregistrement du profil (perpendiculairement à la direction du frottement) des pions ayant servi dans les différents essais interrompus dont un extrait est présenté à la Figure 103 ci-dessous.

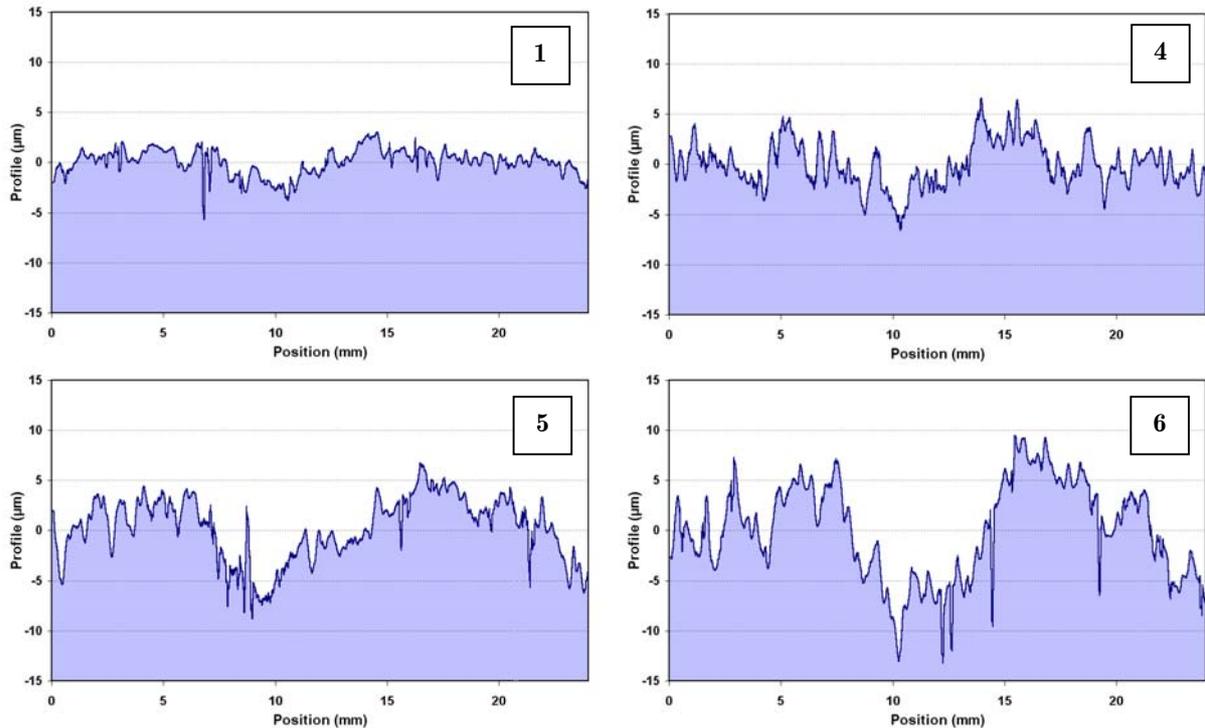


Figure 103. Profil de quelques pions utilisés dans les essais interrompus

Effectivement, ces mesures ont validé notre constat et prouvé que ces ondulations sont le fruit du processus d'usure élevée qui se déclenche en même temps que la transition brutale de frottement.

En examinant les surfaces frottées en MEB et en MOLP, nous avons remarqué que l'aspect des surfaces issues du stade 3 et 4 sont particulièrement dégradées et endommagées par rapport aux autres essais, avec notamment l'existence d'une forte densité de macro-stries. Ceci prouve qu'au cours de la transition brutale de frottement le détachement de particules est très violent et les tailles de particules peuvent être grandes pour provoquer ces traces sur les surfaces de frottement. Ces constats sont, en effet, confirmés par l'analyse d'images. La Figure 104 présente les histogrammes relatifs aux variations des taux de fibres longitudinales parallèles et perpendiculaires à la direction de frottement arrachées pour chaque essai interrompu. Les incertitudes de la mesure ont également été portées sur les histogrammes.

Les résultats sont assez proches pour les deux orientations des fibres avec la même allure d'évolution en fonction du numéro de l'essai : indépendamment de l'orientation

des fibres par rapport à la direction du frottement, leur taux d'arrachement est maximal au milieu de la transition (étape 3). Contrairement à ce que nous pourrions imaginer, ce n'est pas au sommet de la transition qu'il y a le plus fort taux de fibres arrachées. Ceci peut être expliqué par le fait que le détachement de particules accompagnant la transition se déclenche localement puis se propage sur toute la surface, donc les premières zones « transitées » auront déjà évolué pendant que les dernières sont en train de le faire.

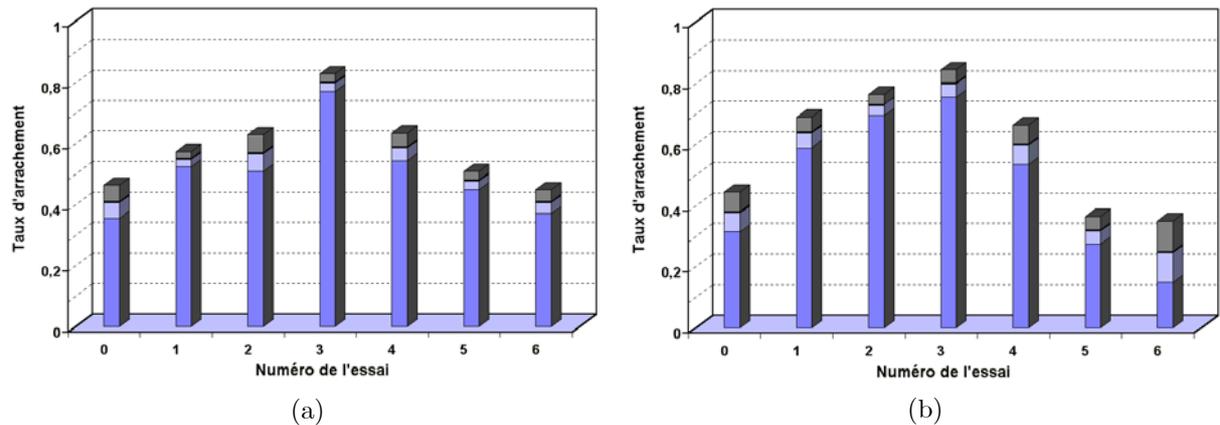


Figure 104. Histogrammes des taux de fibres longitudinales arrachées pour chaque essai interrompu concernant les fibres : (a) parallèles et (b) perpendiculaires à la direction de frottement

Nous remarquons qu'avant la transition (étapes 1 et 2) le taux de fibres arrachées a augmenté par rapport à l'état initial (étape 0) bien que l'usure au cours de cette phase du frottement soit quasi-nulle. Ceci peut signifier que des particules « individualisées » de grandes tailles (gros morceaux de fibres) se sont détachées des faisceaux de fibres probablement déjà fragilisés par les sollicitations subies au cours du rodage. A priori, nous devrions avoir des taux équivalents entre les deux étapes 1 et 2. La différence de taux entre elles, quoique faible, peut être expliquée par l'existence de pics transitoires au cours de l'étape 2 : ces pics transitoires sont de même nature, mais plus brefs, que la transition de l'étape 3 où le taux de fibres arrachées est très élevé.

Il est aussi important de noter la baisse significative de ces derniers après l'étape 4, ce qui correspond à la baisse du frottement pour s'établir en régime permanent. Ce qui signifie que le détachement de particules serait devenu plus « doux » dans le sens où les tailles de particules détachées diminuent globalement. En effet, au cours de ce stade, c'est le processus de polissage qui devient dominant.

Par ailleurs, l'étape 0 devrait être théoriquement équivalente à l'étape 6, ce qui est vrai pour le cas des fibres parallèles au frottement. Dans le cas des fibres perpendiculaires, compte tenue de la grande incertitude, nous ne pouvons affirmer que les taux d'arrachement entre l'étape 0 et 6 sont significativement différents. Il faudrait analyser un plus grand nombre de photos pour réduire cette incertitude. Il faudrait également envisager un rodage déterminant de l'état 0 suffisamment long pour aboutir à un état stable d'arrachements.

En comparant, les valeurs moyennes des arrachements des fibres longitudinales entre les deux orientations par rapport à la direction du frottement (cf. Figure 105), nous constatons qu'aux étapes 3 et 4, donc pendant la transition, les taux sont quasi identiques. Pour les étapes d'avant transition lorsque le frottement est bas, ce sont les fibres perpendiculaires qui sont les plus arrachées. La tendance s'inverse après la transition lorsque le frottement devient haut et l'usure du matériau très élevée. Nous ne pouvons cependant confirmer ce constat avec conviction, compte tenu des incertitudes de mesure concernant en particulier les fibres perpendiculaires au frottement.

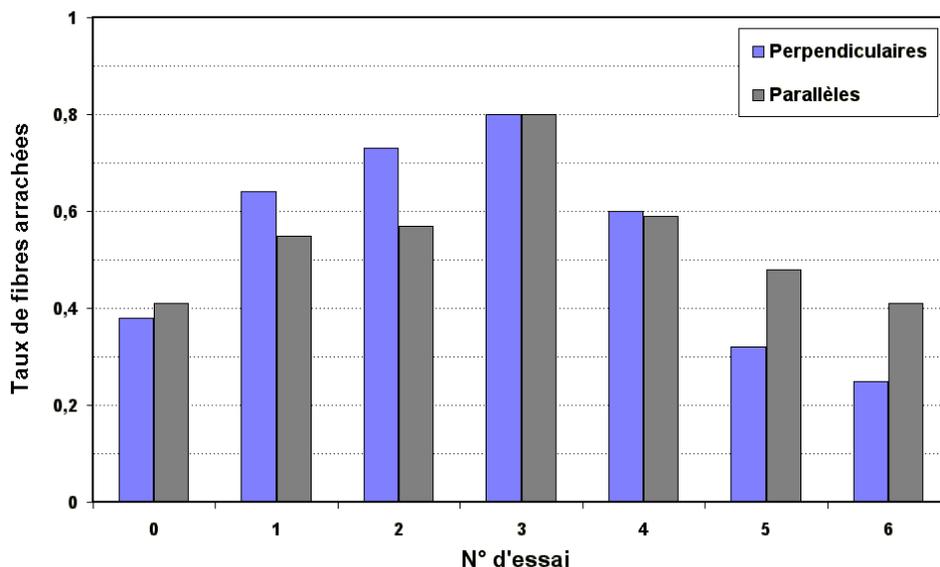


Figure 105. Comparaison entre les taux moyens d'arrachement des fibres pour les essais interrompus

5.4. Conclusion

Les essais interrompus ont permis de compléter notre caractérisation globale et qualitative des surfaces usées en ajoutant un aspect temporel et une approche quantitative du mécanisme particulier de détachement de particules qu'est l'arrachement des morceaux de fibres longitudinales.

L'arrêt au milieu de la transition a permis de montrer que le processus de polissage des surfaces frottées se déclenche dès le début de la transition. Ce mécanisme de polissage est progressif mais très rapide et génère un flux de particules très important. Les traces de l'usinage ne pouvant pas être éliminées sans une usure significative, nous avons alors procédé à un rodage plus adapté pour pouvoir utiliser l'analyse d'images sur des surfaces portant seulement les conséquences du frottement bas et de l'usure faible.

L'analyse d'images utilisée, comme première approche, pour quantifier le taux d'arrachement des fibres longitudinales orientées parallèlement et perpendiculairement à la direction du frottement a permis de constater qu'il existe un maximum d'arrachements au milieu de la transition. Ce sont les fibres perpendiculaires qui sont plus arrachées avant la

transition alors que c'est l'inverse qui est observé après cette dernière. Le maximum d'arrachements au milieu de la transition peut être expliqué par le fait qu'avant la transition le détachement de particules est occasionnel et met en jeu des particules de plus grandes tailles alors qu'après la transition l'usure est élevée avec l'existence d'autres mécanismes tel que le polissage et met en jeu un arrachement plus fréquent mais de plus petite taille. Ces aspects seront discutés avec plus de précision dans le Chapitre VI.

6. Conclusion générale

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats des essais de frottement réalisés sur les deux matériaux dans les mêmes conditions mécaniques, à savoir une pression de contact de l'ordre de 0,5 MPa et une vitesse linéaire de 2 m/s avec l'imposition d'un palier de température à 250 et 300°C sous atmosphère ambiante. Trois familles de comportements tribologiques sont obtenus dans ces conditions opératoires :

- *Famille I*: elle concerne les deux matériaux étudiés mais constitue l'unique famille de comportement pour le matériau G. Elle peut être considérée comme caractéristique d'un comportement « classique » commun aux matériaux graphitiques (comme observé en littérature) : présence d'un régime de frottement bas avec usure très faible et d'un régime de frottement haut avec une usure élevée (dusting). Le passage entre le frottement bas et haut est obtenu par une transition brutale de courte durée.
- *Famille II*: elle concerne uniquement le matériau NG et est caractérisée par le retour plus ou moins rapide au régime de frottement bas avec usure faible après le déclenchement de la transition brutale de frottement. Le frottement peut ensuite augmenter progressivement mais sans usure.
- *Famille III*: elle est aussi propre au matériau NG et ressemble fortement à la famille II sauf qu'une deuxième transition est déclenchée après le retour au frottement bas.

Ces trois familles de comportement nous ont permis d'observer une corrélation forte entre d'une part le frottement et l'usure et d'autre part la compositions gazeuses dans le contact. En effet, la transition brutale de frottement est systématiquement accompagnée d'un dégagement important de CO₂/CO et d'une consommation de O₂ (complémentaire au dégagement de CO₂) et de H₂O. Ces « échanges » gazeux sont maintenus tant que le régime de frottement haut et d'usure élevée est aussi maintenu. La visualisation des pistes de frottement sur les disques pendant les essais nous a permis de déduire que la transition brutale de frottement est aussi accompagnée d'un détachement significatif de particules et que ce détachement de particules se déclenche d'abord localement puis se propage sur une partie de la piste (cas d'un pic transitoire bref) ou sur toute sa largeur (cas d'une transition complète). Ainsi, la transition brutale de frottement, le dégagement de CO₂ et le détachement significatif de particules sont trois phénomènes systématiquement concomitants.

En comparant le comportement des deux matériaux nous avons pu conclure qu'en comportement équivalent (même régime de frottement et d'usure) le matériau G s'use beaucoup plus rapidement que le matériau NG et que ce dernier nécessite une température plus élevée pour passer la transition de frottement et est souvent hésitant à se maintenir en frottement haut ou bas. Cependant, les expertises tribologiques des surfaces frottées notamment celles ayant subi une usure prononcée nous ont révélé la similitude du fonctionnement du contact dans le cas des deux matériaux. En effet, les surfaces usées (ayant subi une transition brutale de frottement) semblent polies avec la présence de rayures de différentes tailles (de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique) avec des zones plus ou moins dégradées. Nous avons ainsi déduit qu'il existe une large gamme de taille de particules élémentaires détachées dont les plus petites sont de tailles nanométriques (confirmé par AFM). La dégradation locale des surfaces des premiers corps dépend à la fois de la nature de l'entité considérée (fibre ou matrice) de son orientation et de son voisinage (déterminants pour sa réponse aux sollicitations imposées en termes de déformation et endommagement).

Suite à une utilisation complémentaire du MOLP et du MEB pour observer les mêmes zones des surfaces usées avant et après leur lavage nous a permis, par ailleurs, de conclure qu'il ne peut exister une couche « tartinée » de troisième corps et que ce dernier est, en effet, localisé seulement dans les porosités naturelles ou créées par le détachement de particules telle que celles laissées par les extrémités de fibres longitudinales et inclinées. Si le troisième corps est abondant alors ces porosités seront colmatés sinon elle seront remplies partiellement.

Du fait de la reproductibilité du comportement du matériau G, nous avons pu réalisé des essais interrompus à des instants bien définis au cours des essais. Nous avons pu ainsi s'apercevoir que le mécanisme de polissage des surfaces est déclenché dès le début de la transition et entraîne une usure rapide. De plus, l'utilisation de l'analyse d'image sur des images prise par MOLP à partir des surfaces frottées des essais interrompu nous a permis d'avoir une approche semi-quantitative du détachement de particules (concernant les fibres longitudinales). Il a été ainsi démontré que l'arrachement de fibres longitudinales est maximal au milieu de la transition indépendamment de l'orientation des fibres par rapport à la direction du frottement et qu'avant la transition ce sont les fibres perpendiculaires au frottement qui sont les plus arrachée contrairement aux étapes d'après la transition.

Les essais présentés dans ce chapitre sont réalisés dans les mêmes conditions mécaniques, thermiques et atmosphériques. Le chapitre suivant sera consacré aux résultats obtenus à l'issue d'essais complémentaires où quelques paramètres ont été modifiés (rodage, température et la manière de l'imposer...). Ces résultats nous permettront d'approfondir la compréhension de ceux présentés dans ce chapitre.

Chapitre IV

Résultats complémentaires

| | | |
|-----------|---|------------|
| 1. | Introduction | 155 |
| 2. | Réponse des 1^{ers} corps au chauffage en statique | 155 |
| 3. | Changement du protocole opératoire | 157 |
| 3.1. | Essais sans chauffage additionnel | 157 |
| 3.2. | Frottement à chaud | 160 |
| 3.3. | Essais à palier de température de longue durée | 162 |
| 3.4. | Conclusion | 164 |
| 4. | Influence de l'état initial des surfaces frottantes | 164 |
| 5. | Influence de la température | 168 |
| 5.1. | Influence sur la vitesse d'usure | 168 |
| 5.2. | Influence sur la composition gazeuse dans le contact | 172 |
| 5.3. | Conclusion | 174 |
| 6. | Essais sous atmosphère neutre | 174 |
| 7. | Fiabilité de l'analyse de gaz dans le contact | 176 |
| 8. | Conclusion | 180 |

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté l'essentiel des résultats obtenus lors des essais entrepris avec les deux matériaux sans variation des paramètres d'essais afin d'étudier le phénomène de la transition brutale de frottement et son impact sur l'évolution des surfaces frottantes avec, en plus, l'utilisation de l'analyse de gaz. Mais, pour compléter notre compréhension des résultats obtenus afin de les interpréter, nous avons réalisé des essais complémentaires dans lesquels nous avons fait varier quelques paramètres essentiellement liés à la température. Celle-ci joue un rôle primordial dans le comportement tribologique des composites C/C notamment en ce qui concerne les interactions des matériaux avec les gaz environnants (phénomènes d'adsorption, réaction de gazéification...). Dans ce chapitre, nous présenterons donc les résultats de ces essais.

2. Réponse des 1^{ers} corps au chauffage en statique

Afin de séparer l'effet thermique sur les premiers corps en statique et celui lors du frottement, des échantillons ont été soumis à des cycles de chauffage semblables à ceux imposés lors des essais de frottement présentés au chapitre précédent. Ces essais nous permettront de mieux comprendre et de correctement interpréter les différents changements gazeux dans le contact lors du frottement. Des échantillons rodés selon le protocole du « rodage géométrique » sont mis en contact sous une pression égale à celle appliquée au cours des essais de frottement (0,5 MPa) avant d'être soumis à l'action du chauffage (simple et double paliers à 250 et 350°C) sans rotation du disque.

La Figure 106 présente les courbes correspondant aux réponses des matériaux NG et G sans frottement respectivement aux cycles de chauffage à simple palier et à double paliers de température. Les réponses des deux matériaux ne sont pas significativement différentes. Lors de ces essais, les dégagements de la vapeur d'eau et du CO₂ sont obtenus dès le début du chauffage. Quant à la pression partielle de O₂, elle ne semble pas avoir de variation significative hormis la dérive du signal. Mais les dégagements de CO₂ et H₂O atteignent rapidement un maximum puis diminuent progressivement alors même que la température reste constante. L'arrêt du chauffage ne fait qu'accélérer ces diminutions. Les faibles dégagements enregistrés sont probablement en provenance de toute la masse du matériau puisque tout le volume est chauffé. Le CO₂ dégagé est le résultat soit d'une réaction de gazéification du carbone, soit d'une décomposition partielle des fonctions oxygénées de surface de ce matériau. Il devrait donc se dégager des zones les plus chaudes situées au plus proche des éléments chauffants notamment ceux du disque qui, en cours de chauffage se trouvent à une température beaucoup plus élevée que la consigne. Ceci peut donc expliquer la diminution du dégagement de CO₂ dès que la température mesurée s'approche de la consigne où l'intensité du chauffage (qui dépend du système de régulation) commence à diminuer.

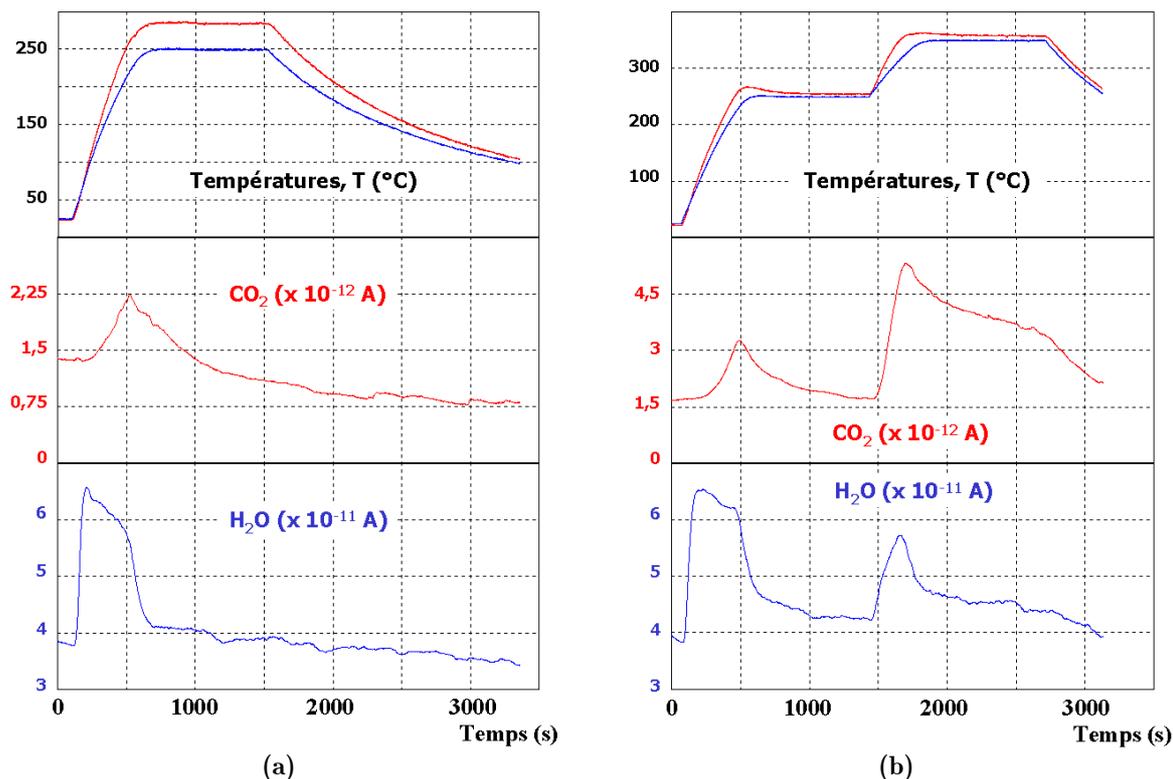


Figure 106. Réponses des matériaux étudiés à un cycle de chauffage sans frottement : (a) simple palier à 250°C (matériau NG) et (b) double paliers à 250 et 350°C (matériau G)

Quant à la vapeur d'eau physisorbée sur la surface du matériau, elle se dégage rapidement dès le début de l'essai mais atteint son maximum bien avant le CO₂ puisque sa « réserve » diminue continuellement en chauffant le matériau. La corrélation entre les dégagements de H₂O et surtout de CO₂ avec l'intensité du chauffage est confirmée lors des essais de chauffage à double paliers (cf. Figure 106(b)) au cours desquels le dégagement de CO₂ (également de H₂O) est nettement réamorcé lorsque le chauffage est programmé pour atteindre la deuxième consigne. Concernant le CO₂ le deuxième pic de dégagement est bien supérieur au premier alors que celui de la vapeur d'eau est nettement moins intense que son précédent.

Remarquons cependant que les maximums de dégagement de CO₂ enregistrés ne dépassent pas trois fois la pression partielle initiale contenue dans l'air ambiant alors que lors d'une transition de frottement elle est multipliée par plus de 50. Concernant la vapeur d'eau, les dégagements enregistrés sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors du frottement. A partir de ces constats, nous pouvons déduire que l'augmentation de la température par le chauffage n'a un effet significatif que sur le dégagement de la vapeur d'eau physisorbée alors que pour la gazéification du carbone, l'effet reste négligeable. Ainsi, nous pouvons déduire que le dégagement de CO₂ lors du régime de frottement haut avec usure élevé (dusting) est une conséquence directe de l'effet du frottement. Par ailleurs, l'impossibilité de mesurer la température réelle du contact lors du frottement ne permet pas de trancher quant à la réponse des premiers corps et leurs contributions dans le dégagement de CO₂ dès la transition. Son origine sera discutée dans le chapitre suivant.

3. Changement du protocole opératoire

Dans le cadre de cette étude, les conditions mécaniques d'essai sont volontairement maintenues inchangées d'un essai à l'autre. Cependant, le protocole opératoire peut avoir une influence sur le comportement tribologique des matériaux. Nous avons ainsi choisi de faire varier la manière d'imposer la température qui joue un rôle important sur l'évolution des interactions des matériaux avec leur environnement. Nous avons d'abord effectué des essais de frottement sans utilisation de chauffage additionnel afin d'observer le comportement des matériaux sans intervention extérieure. Ensuite nous avons effectué des essais avec un palier de température de longue durée (jusqu'à la fin de l'essai) pour appréhender l'effet de la coupure du chauffage et du maintien d'un apport calorifique en continu pendant le régime permanent. Puis, des essais de frottement à chaud ont été réalisés pour s'approcher des conditions du taxiage à chaud et comparer les résultats à ceux obtenus dans les conditions « d'essais classiques ». Tous ces essais sont réalisés sous atmosphère ambiante dans les mêmes conditions mécaniques (vitesse de 2m/s et pression de contact de l'ordre de 0,5 MPa) en utilisant des échantillons préalablement rodés (avant 24h) selon le protocole du rodage « géométrique ».

3.1. Essais sans chauffage additionnel

3.1.1. Comportements des deux matériaux

Avec aucun des deux matériaux et dans aucun des essais, la transition brutale de frottement n'a pas été obtenue, l'usure était quasi-nulle et le frottement est, en général, bas. La Figure 107 présente les courbes tribométriques du frottement sans chauffage additionnel des deux matériaux.

Alors que dans le cas du matériau G le frottement reste stable et constant (autour de 0,12), le frottement dans le cas du matériau NG augmente progressivement à partir d'une température de masse mesurée de l'ordre de 90°C au niveau du pion (qui chauffe plus que le disque) pour se stabiliser vers une valeur moyenne de l'ordre de 0,25 avec des fluctuations de plus en plus larges. La température mesurée au niveau du pion atteint 185°C contre un maximum de 90°C pour le matériau G. Ceci peut s'expliquer par la différence des propriétés thermiques des deux matériaux (le matériau G conduit nettement mieux la chaleur). L'augmentation du coefficient de frottement dans le cas du matériau NG entraîne une élévation supplémentaire de la température dans la peau des premiers corps qui est par ailleurs due à l'accumulation de la chaleur du fait de la faible conduction thermique du matériau NG.

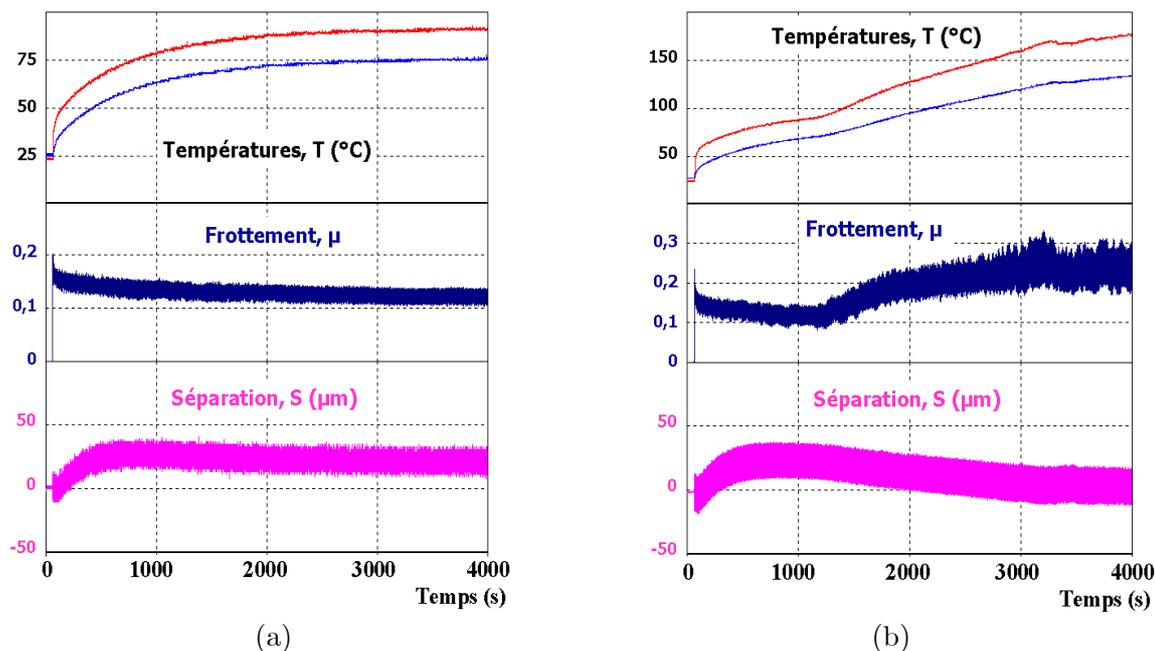


Figure 107. Mesures tribométriques d'un essai sans chauffage: (a) Matériau G et (b) Matériau NG

Le fait que le frottement ait pu atteindre une valeur constante suppose qu'un certain équilibre dans le contact a été atteint. Concernant les mesures avec le spectromètre de masse, les variations des différents gaz ne sont pas significatives et ne peuvent être corrélées aux variations du coefficient de frottement sauf dans le cas de la vapeur d'eau qui se dégage sous l'effet de l'augmentation de la température.

L'évolution du comportement tribologique des deux matériaux (notamment le coefficient de frottement) semble être influencé significativement par l'évolution de la température dans le contact. Les propriétés thermiques des matériaux jouent ainsi un rôle important du fait de leur implication dans l'établissement d'un équilibre thermique déterminant la montée en température au niveau des surfaces antagonistes sous l'effet du frottement.

3.1.2. Expertise des surfaces frottées

Les surfaces frottées des échantillons après ces essais ne sont pas différentes de celles issues du seul rodage géométrique utilisé pour la préparation des échantillons. En effet, comme l'usure des échantillons était quasi-nulle nous ne pouvions attendre des modifications majeures des surfaces frottantes. La Figure 108 présente des photos prises au MEB et au MOLP de la surface d'un pion après un frottement sans chauffage.

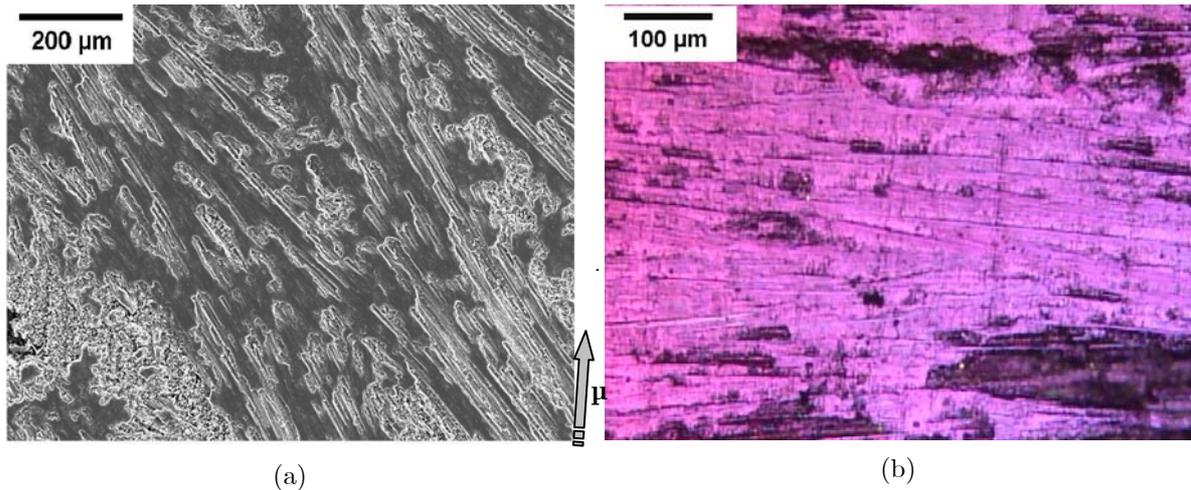


Figure 108. Surfaces frottantes après un essai sans chauffage vues au (a) MEB à 10kV et (b) MOLP

A d'autres endroits, la surface a effectivement frotté et peut laisser apparaître en MEB (comme le montre la Figure 109), des plans graphitiques couchés à la surface dans la direction du frottement. Un tel phénomène a été déjà mentionné dans la littérature (cf. Chapitre I). La photo prise au MEB l'a été à 10kV et prend donc en compte une partie du volume et pas seulement de la surface. Son interprétation doit donc être faite avec précaution.

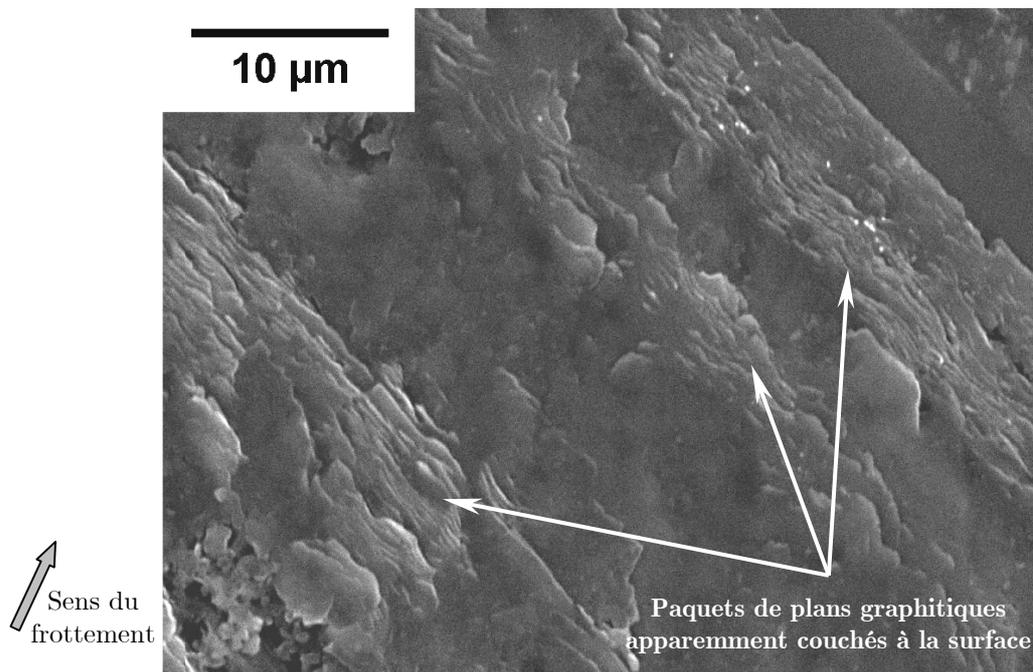


Figure 109. Image MEB (10 kV) de paquets de plans graphitiques apparemment couchés sur la surface après un essai de frottement sans chauffage

Par ailleurs, il faut noter qu'après un essai de frottement sans chauffage donc en l'absence d'une transition brutale, le détachement de particules reste négligeable. Les particules détachées dans ce cas sont, en effet, majoritairement piégées dans les

macroporosités des surfaces du matériau, sans les remplir entièrement, sous forme de poudre pulvérulente comme le montre la Figure 110 ci-dessous.

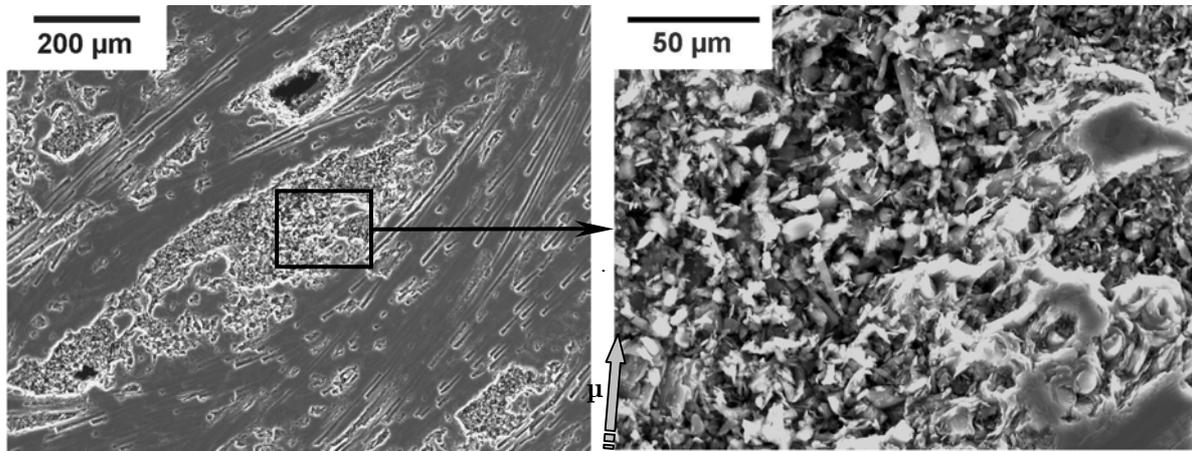


Figure 110. Macroporosité contenant des particules de 3^{ème} corps après un frottement sans chauffage

Ceci confirme bien notre conclusion établie suite aux essais interrompus, selon laquelle le détachement de particules avant la transition est occasionnel et limité à quelques morceaux d'assez grande taille (bouts de fibres ou pyrocarbone de quelques micromètres) qui seront broyés lors leur circulation dans le contact.

3.1.3. Conclusion

Même si le comportement des deux matériaux est similaire du point de vue de l'absence de transition et d'usure, les essais sans chauffage additionnel mettent en évidence l'influence de la différence des propriétés thermiques des deux matériaux (différence de conductivité thermique) sur la valeur du coefficient de frottement. En effet, un échauffement plus rapide et beaucoup plus important des surfaces frottantes dans le cas du matériau NG liée à l'augmentation progressive de la valeur du frottement. **La vitesse d'échauffement et les gradients thermiques à la surface du matériau semblent donc avoir un effet très important sur l'évolution du frottement.** L'aspect des surfaces frottantes en l'absence d'usure élevée ne diffère pas de celles issues du rodage géométrique c'est-à-dire sur lesquelles une faible portion de la surface a été modifiée par le frottement. Le piégeage des particules de troisième corps dans les macroporosités du matériau est observé sous forme de poudre pulvérulente.

3.2. Frottement à chaud

Ce type d'essais a pour objectif d'étudier le comportement des matériaux lorsque les échantillons sont déjà chauds (ce qui est équivalent à un taxiage à chaud dans le cas du freinage aéronautique). La Figure 111 présente un exemple d'essai réalisé sur le matériau NG où le frottement a été démarré dès que la température du disque a atteint 300°C, la

suite du déroulement de l'essai étant identique aux essais à court palier de température présentés au chapitre précédent.

Dès le début du frottement, le frottement est haut avec dusting (équivalent à une transition du frottement) puis ce dernier varie de la manière observée dans le cas de la famille II (cf. Chapitre III). Un saut de température, notamment au niveau du pion, est observé dès le démarrage de l'essai avec un dégagement de CO_2 (et de CO) et une consommation de O_2 traçant un pic qui coïncide avec celui décrit par le frottement. Quant à la vapeur d'eau, dès le début du chauffage elle est dégagée mais sa vitesse de dégagement diminue rapidement. Dès le déclenchement du frottement, un pic de consommation est observé mais est partiellement masqué par un dégagement dû à l'accroissement brutal de la température de masse lors du début de frottement. Les mêmes corrélations entre les changements gazeux dans le contact et la variation du frottement et de l'usure sont ainsi obtenues.

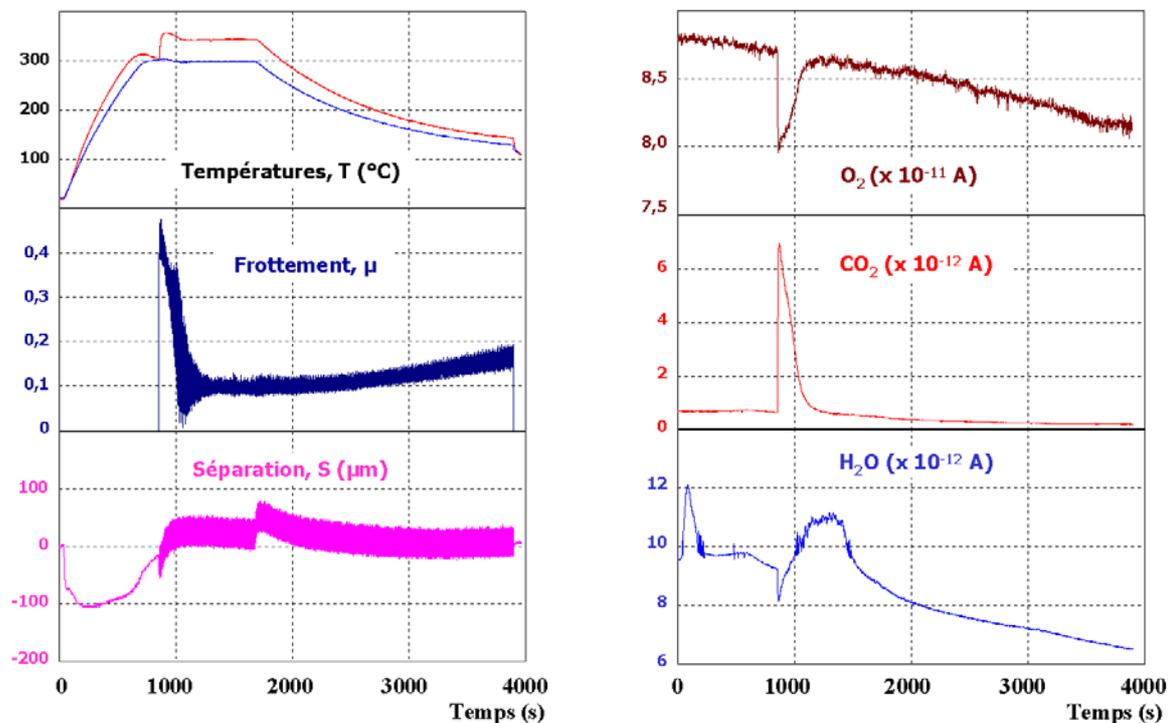


Figure 111. Exemple d'essai de frottement à chaud sur matériau NG

La Figure 112 montre la superposition des courbes de frottement obtenues lors de deux essais distincts sur des échantillons différents réalisés sous les mêmes conditions mécaniques sauf que dans l'un des deux la rotation démarre à la température ambiante avec un chauffage et palier de température et l'autre démarre à chaud (dans les deux cas la consigne est à 300°C). Les deux évolutions du coefficient de frottement sont bien superposables et caractéristiques de la famille II dans laquelle le régime de frottement haut (avec dusting) ne se maintient pas.

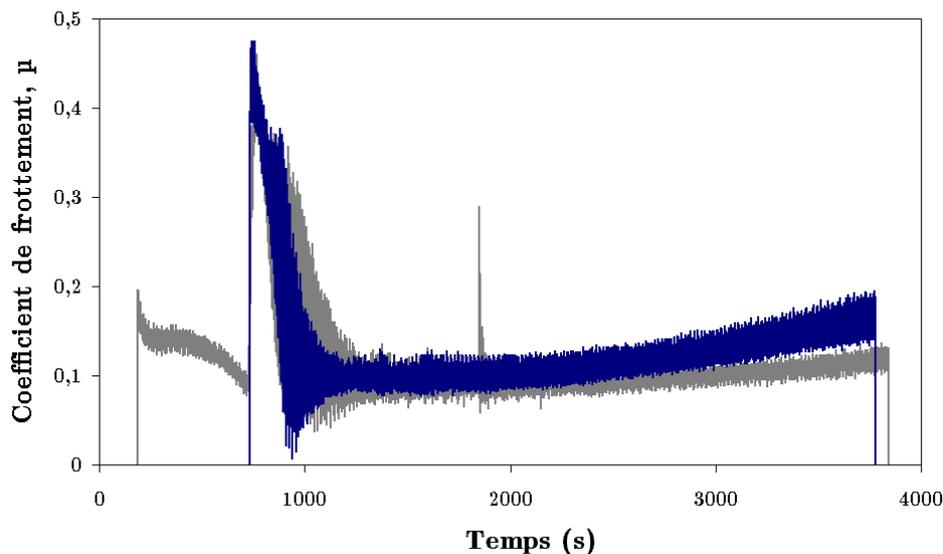


Figure 112. Superpositions des courbes de frottement des essais réalisés sur le matériau NG où le frottement est démarré respectivement à l'ambiante (courbe grise) et à chaud (courbe bleue)

Par ailleurs, il faut noter que d'autres essais réalisés à chaud sur le matériau NG ont montré qu'il peut y avoir un comportement semblable à la famille I après la transition donc sans retour au frottement bas. Quant au matériau G, un frottement haut avec une usure élevée de l'essai à chaud est obtenu dès le démarrage de la rotation accompagnés des changements gazeux « habituels » (dégagement de CO_2 ...).

Dans tous les cas, lorsque le frottement haut et l'usure élevée (avec dusting) sont maintenus, la vitesse d'usure est du même ordre de grandeur que lors des essais où le frottement est démarré à l'ambiante. Par ailleurs, ce qui peut être déduit de ces essais de frottement à chaud (température bien supérieure à 200°C) dans les conditions mécanique choisies c'est que le frottement bas n'a pas pu s'établir au début des essais du fait sans doute de la désorption d'une partie de la vapeur d'eau physisorbée (confirmé par les mesures spectrométriques). Par ailleurs, le déclenchement d'un détachement significatif de particules semble « effacer » l'effet de l'état initial (topographie, chimie superficielle...) des surfaces frottante qui dépend de l'histoire tribologique des matériaux.

3.3. Essais à palier de température de longue durée

Ces essais ont pour but de déterminer l'influence d'un apport thermique extérieur permanent sur le comportement des matériaux par opposition aux essais où le chauffage est arrêté après un palier de courte durée. La Figure 113 présente un exemple d'essai réalisé sur le matériau G dont le comportement est reproductible, ce qui permet une comparaison avec les essais à palier de courte durée au cours desquels, il y a eu augmentation de la valeur moyenne du frottement, de l'amplitude de ses fluctuations et de la vitesse d'usure dès la coupure du chauffage.

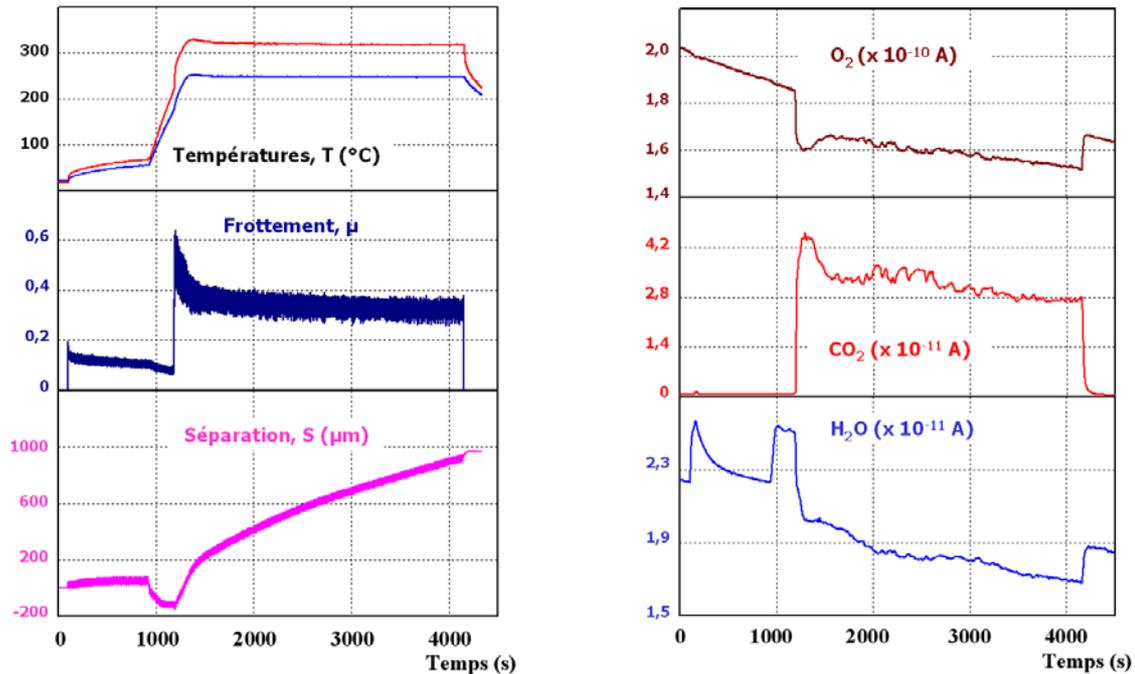


Figure 113. Exemple d'essai à palier de température de longue durée sur matériau G

Dans l'ensemble de l'essai présenté sur la Figure 113, le comportement tribologique du matériau n'est pas fondamentalement différent de ce qui a été obtenu lorsque le chauffage a été coupé en milieu d'essai. La variation de frottement possède les deux régimes de frottement bas et haut avec le passage par une transition brutale de l'un vers l'autre. Les changements de composition gazeuse enregistrés sont identiques à ceux précédemment observés et les mêmes corrélations avec le frottement et l'usure sont aussi obtenues. Cependant, ce qui diffère c'est la variation du frottement au cours du régime permanent après la transition. En effet, l'amplitude des fluctuations du frottement est sensiblement plus faible que celle observée dans les essais où le chauffage a été coupé. De plus, la valeur moyenne du frottement diminue progressivement tout au long du régime permanent. Parallèlement, la courbe décrite par la séparation (usure) présente un aspect légèrement concave marquant une baisse progressive (semblable à celle de la valeur du frottement) de la vitesse d'usure qui passe de 23 à 13 $\mu\text{m}/\text{min}$ environ entre le début du régime permanent jusqu'à la fin de l'essai (moyenne de 16 $\mu\text{m}/\text{mn}$).

L'apport thermique en continu aurait ainsi favorisé une certaine **cinétique** d'évolution de phénomènes influencés par la température et qui sont responsables des constats mentionnés plus haut. Ce qui rejoint aussi les résultats obtenus lors des essais sans chauffage où la vitesse d'échauffement des surfaces frottantes semble aussi influencer le comportement du matériau mais jusqu'à atteindre un certain équilibre (bien visible dans le cas du matériau NG).

3.4. Conclusion

Le protocole expérimental peut avoir une influence importante sur le comportement tribologique des matériaux composites C/C notamment en rapport avec la température. Dans cette étude les paramètres mécaniques ont été fixés, c'est sur l'utilisation du chauffage que nous sommes intervenus pour réaliser des essais supplémentaires.

Les essais sans chauffage additionnel ont mis en évidence l'importance des propriétés thermiques des matériaux (conductivité thermique) qui conditionnent les gradients de température à la surface et surtout la vitesse de leur montée en température. Dans les essais de frottement à chaud dans les conditions mécaniques « classiques », le fait de chauffer les échantillons à une température bien supérieure à 200°C avant de les faire frotter permet d'établir directement un comportement identique à celui obtenu au delà de la transition (valable pour les deux matériaux). En d'autres termes, l'absence de frottement bas (qui était prévisible avec une température imposée aussi élevée) n'a pas fait changer le comportement tribologique des matériaux dès le déclenchement d'un détachement significatif de particules. Ce qui signifie que ce dernier a « effacé » l'influence de l'histoire tribologique des matériaux. Lorsque les échantillons sont chauffés avant le démarrage du frottement, la vapeur d'eau physisorbée est bien dégagée (mesure du spectromètre) jusqu'à des températures supérieures à 200°C. Les essais de frottement à chaud ont ainsi confirmé l'importance de la vapeur d'eau physisorbée pour l'établissement d'un frottement bas et d'une usure faible.

L'impact de la durée du palier de température imposée s'est montré non significatif vis à vis du comportement tribologique général (transition et régimes de frottement), mais le maintien d'un apport calorifique en continu permet d'agir simultanément sur le frottement et l'usure dans le temps. En effet, la courbe de frottement présente des fluctuations de faibles amplitudes et sa valeur moyenne diminue progressivement, parallèlement à la vitesse d'usure qui a diminué de moitié en une heure environ. Ce qui signifie qu'il existe des phénomènes liés à la température dont la cinétique influence notablement le comportement tribologique des matériaux. Ces aspects seront discutés en détails dans le chapitre suivant.

4. Influence de l'état initial des surfaces frottantes

Suite au paragraphe 3.2, nous avons conclu que dès qu'un détachement significatif de particules est déclenché (accompagnant une transition brutale) l'histoire tribologique est effacée. Cependant l'état initial des surfaces frottantes (dégradations, présence ou non de troisième corps, topographies, chimie superficielle...) peut intervenir principalement durant les premières phases du contact donc avant le passage de la transition par exemple en accélérant son déclenchement ou au contraire en permettant, dans certains cas, une distribution des contraintes plus homogène si les surfaces sont bien

lissées... En somme, plusieurs cas sont possibles et l'état initial des surfaces peut jouer un rôle plus ou moins important.

Dans le souci d'estimer l'impact que peut avoir le type de rodage utilisé sur la reproductibilité des résultats obtenus notamment concernant le matériau NG, des essais ont été entrepris sur des échantillons déjà frottés et usés longuement. Ces échantillons seront appelés des échantillons « *recyclés* ». Concernant le matériau G le comportement obtenu est identique à celui déjà observé et qui est bien reproductible, sauf que la valeur du maximum de frottement enregistré lors du pic de la transition est parfois moins élevée que celle obtenue suite à un rodage géométrique ou dans le cas des essais interrompus suite à un rodage avec une usure de courte durée. L'état initial des surfaces frottées n'a donc pas eu d'influence fondamentale sur le comportement du matériau G. Mais pour le matériau NG deux comportements ont été obtenus dont l'un est équivalent à la famille I déjà observée (cf. § 2.2.1 du Chapitre III) et l'autre qui peut être classé comme une nouvelle famille (famille IV de comportement) très semblable au comportement obtenu dans les essais de frottement sans chauffage additionnel (cf. § 3.1). En effet, la particularité de cette nouvelle famille c'est l'absence de la transition brutale de frottement tout au long de l'essai pourtant volontairement prolongé d'un deuxième palier de température à 400°C. Le même essai a été reconduit 24 heures après dans les mêmes conditions sans démontage des échantillons : le résultat était quasiment identique au précédent. Comme le montre la Figure 114 le frottement s'est mis à augmenter progressivement jusqu'à se stabiliser autour de 0,4 avec de très larges fluctuations (qui dépassent $\pm 0,1$) sans usure et sans dégagement de CO_2 .

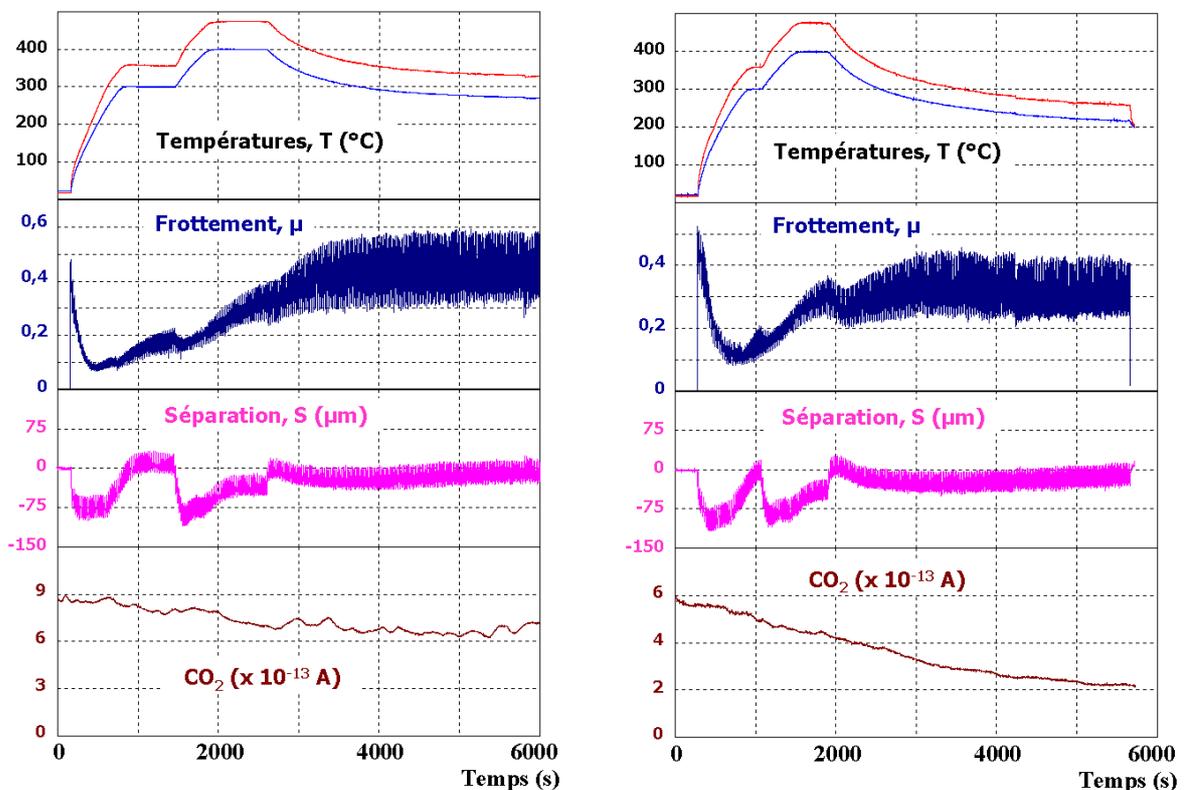


Figure 114. Absence de transition lors d'essais sur des échantillons recyclés du matériau NG

Dans les essais où le comportement était du type famille II (cf. § 2.2.2 du Chapitre III) le frottement avait évolué d'une manière équivalente après l'arrêt du chauffage sans qu'il y ait usure ou dégagement de CO₂. Cependant, dans la majorité des cas, la valeur moyenne du frottement n'avait pas excédé 0,2 et les fluctuations n'étaient pas aussi larges. De même, lors des essais sans chauffage additionnel sur le matériau NG, un comportement semblable avait été observé mais la valeur de frottement n'avait pas dépassé 0,25 (en moyenne) et la température mesurée n'avait pas dépassé 200°C. Il est donc probable que la différence entre ces deux cas est due à la différence de température réelle, non mesurable, du contact et probablement, dans le cas des essais sans chauffage, à la persistance de traces de vapeur d'eau physisorbée sur les surfaces frottées.

L'importance de cette nouvelle famille c'est qu'elle confirme, d'une part, l'existence du dégagement de CO₂ uniquement lorsque le dusting est déclenché puisque ce dernier accompagne systématiquement une transition brutale de frottement et une usure élevée du matériau. D'autre part, **il est capital de remarquer que la température élevée (mesurée jusqu'à 480°C dans le pion) n'était pas suffisante pour déclencher la transition brutale de frottement.** Même si nous n'avons pas la vraie température dans le contact, cette valeur est plus élevée que la température de transition déclenchée à moins de 300°C mesurée et encore très largement supérieure à la température de 200°C mentionnée dans la bibliographie comme étant la température critique pour l'obtention d'une transition. La température élevée, diminuant la quantité d'eau adsorbée, pourrait cependant être responsable du frottement plus haut que celui obtenu dans le cas de la famille II au comportement similaire ou dans le cas du frottement sans chauffage toujours concernant le matériau NG. **Il est aussi capital de considérer le fait qu'un frottement élevé peut ne pas être accompagné d'usure élevée ni de dégagement de CO₂ alors qu'inversement l'usure élevée, suite à un détachement significatif de particules, est systématiquement accompagnée d'un frottement haut obtenu suite à une transition brutale et d'un dégagement de CO₂ (et de CO et avec consommation de O₂ et H₂O).**

Concernant les surfaces frottantes issues de ces essais, elles ne sont pas significativement différentes de celles présentées au chapitre précédent. Rappelons toutefois qu'initialement ces surfaces ont déjà subi une usure élevée prolongée après un comportement de la famille I. La Figure 115 montre un exemple de photos prises en MEB (1 kV) et au MOLP d'une même zone de la surface après un comportement de la famille IV. Une plus grande fréquence des phénomènes d'exfoliation des paquets de plans graphitiques du pyrocarbone de la matrice est peut-être présente mais une analyse statistique des images est pratiquement impossible à réaliser compte tenu de l'hétérogénéité des surfaces et de la multitude des situations rencontrées.

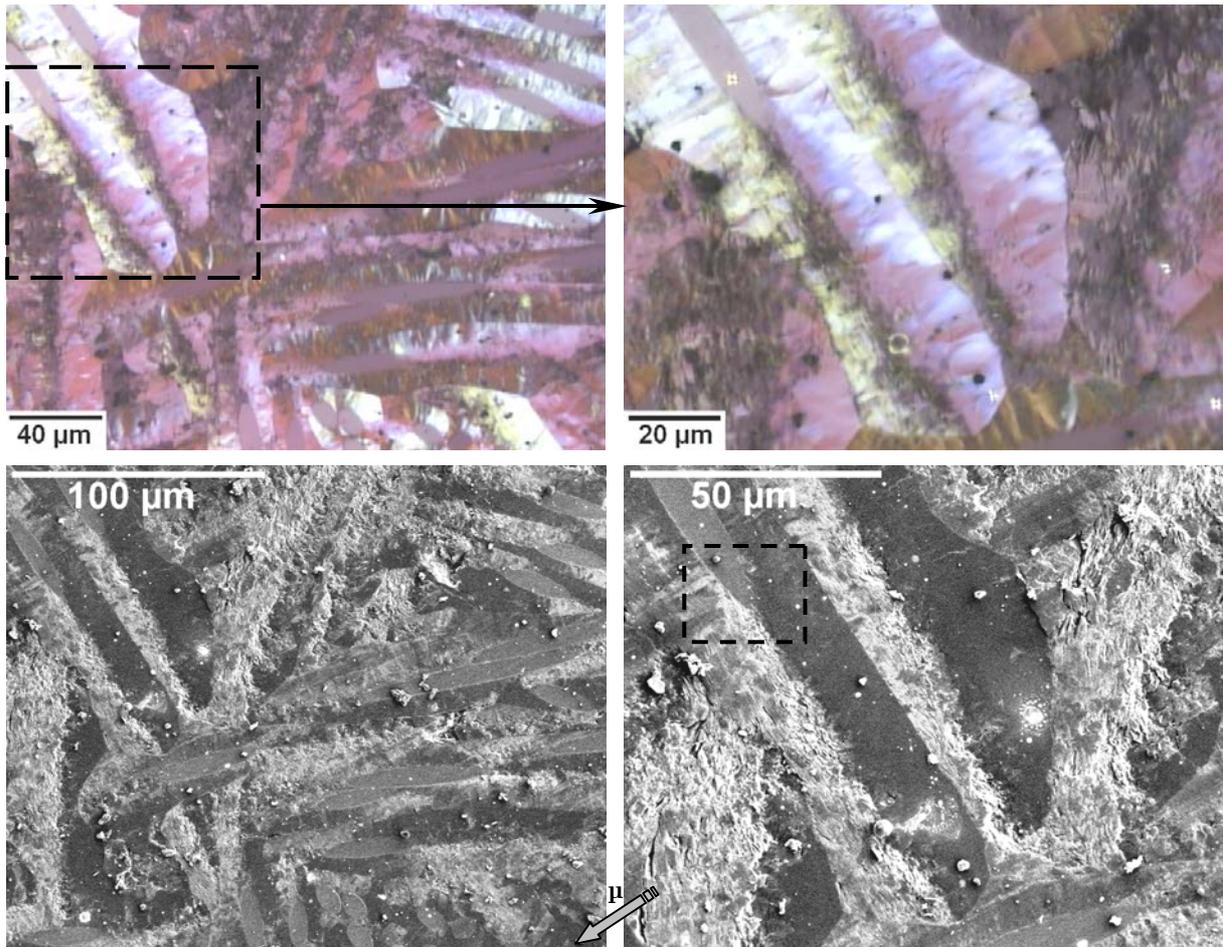


Figure 115. Exemples de photos des surfaces frottées suite un comportement de type famille IV

La Figure 116 présente un agrandissement en MEB d'une partie de la figure précédente montrant ces deux pyrocarbones voisins. C'est une des zones de la surface qui a été bien lissée par le frottement et on y retrouve des éléments déjà signalés dans le chapitre précédent. Les fibres y sont toutes bien polies alors que le pyrocarbone reconnaissable par ses couleurs en MOLP, apparaît en MEB soit lisse soit très perturbé.

Ce qui est très important à noter c'est le fait que deux pyrocarbones voisins se comportent différemment, puisque l'un apparaît lisse en MEB alors que l'autre est nettement exfolié. Cette exfoliation ne se manifeste que sur quelques microns puisque la surface correspondante apparaît lisse en MOLP. Cette différence de comportement peut s'expliquer par leur orientation différente. En effet, même s'ils se sont tous deux développés autour de fibres parallèles à la surface frottante, du fait d'un degré d'usure différent, en surface, leurs plans graphitiques respectifs peuvent être soit parallèles soient perpendiculaires à cette surface. La nature de l'entité voisine en amont ou en aval du pyrocarbone par rapport au sens du frottement semble aussi un paramètre à prendre en considération qui peut influencer son comportement pendant le frottement. Dans le même contexte, une fibre appartenant à un faisceau dense ne se comportera pas de la même manière qu'une fibre isolée entourée d'un pyrocarbone épais. **Le voisinage peut ainsi,**

également jouer un rôle important dans le réponse de chaque entité du matériau aux sollicitations imposées. Ces aspects seront discutés au chapitre suivant.

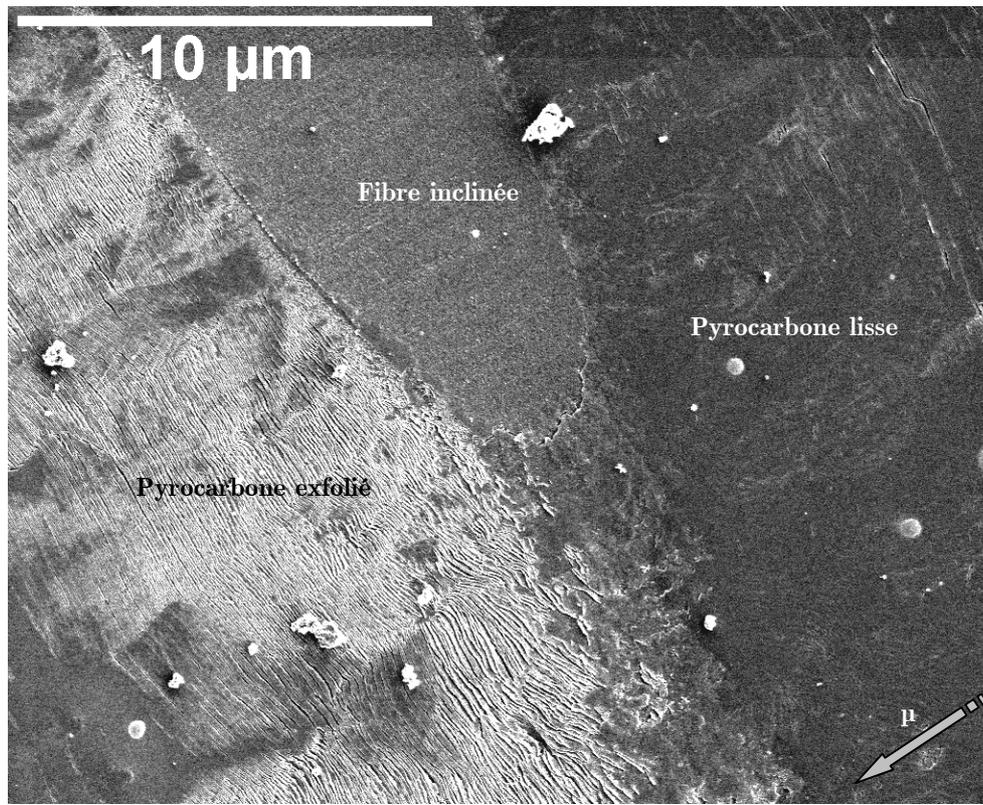


Figure 116. Image MEB (5 kV) de deux pyrocarbones voisins dégradés différemment

5. Influence de la température

5.1. Influence sur la vitesse d'usure

Le phénomène de « la bosse d'usure » bien connu industriellement ne semble pas avoir fait spécialement l'objet de publications scientifiques. Elle est citée entre autres, dans la thèse de F.Spano [SPAN 03] dans le cadre du CPR. Il s'agit de la variation en fonction de la température de la vitesse d'usure d'un composite C/C dans des conditions mécaniques d'essais inchangées. L'allure de cette courbe serait en forme d'une bosse avec un maximum autour d'une température s'approchant généralement de 200°C (cf. Figure 117). La bosse d'usure ne semble pas être une propriété purement intrinsèque du matériau en question mais elle porte l'empreinte du tribomètre, du protocole expérimental utilisé et des conditions mécaniques et physico-chimiques appliquées comme c'est le cas de tout essai de frottement. Néanmoins, elle devrait permettre de comparer des matériaux et d'avoir une idée sur la plage de température où se situe le maximum d'usure pour chacun d'entre eux.

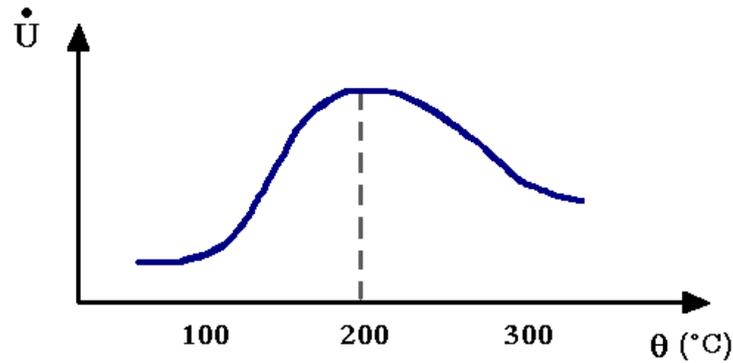


Figure 117. Allure de la bosse d'usure d'un composite C/C

Les essais réalisés (présentés dans le chapitre précédent et les paragraphes précédents) ont mis en évidence des effets de la température qui se sont manifestés à plusieurs reprises sur la vitesse d'usure mais aussi sur le frottement sous forme de modification de ses fluctuations et de variations lentes. Selon les résultats de ces essais, l'usure n'est déclenchée qu'à partir de la transition de frottement, l'allure « connue » de la bosse d'usure ne semble pas donc être en accord avec ce constat puisqu'avant la transition l'usure est quasi-nulle. Cependant, il est primordial de connaître tous les détails et les paramètres des essais ayant conduit à cette allure sous forme de « bosse ».

Afin, ne serait ce que pour comparer les deux matériaux et avoir une idée sur l'allure de leur bosse d'usure respective, des essais ont été entrepris sur les deux matériaux G et NG en faisant varier uniquement la température par série de paliers successifs d'un pas de 50°C durant 10 à 15 minutes chacun à partir de 100°C jusqu'à 300°C. Les résultats obtenus confirment bien ceux des essais précédents à savoir : une meilleure facilité d'avoir la transition pour le matériau G et une usure beaucoup plus importante lorsque le régime permanent de frottement haut et d'usure élevée (avec dusting) est établie. Concernant le matériau NG la vraie transition n'a été provoquée que lors du dernier palier et donc l'évolution de l'usure n'a pu être mesurée en fonction de la température. La Figure 118 présente les courbes tribométriques représentatives d'un essai à plusieurs paliers de température de courtes durées sur le matériau G.

Nous nous sommes ainsi penchés sur le cas du matériau G dont l'évolution du frottement est aussi intéressante à analyser. La transition de frottement se produit à une température (170-180°C) inférieure à la moyenne (230-275°C) constatée lors des essais à simple palier ce qui peut être expliqué par la modification du protocole opératoire notamment la vitesse du chauffage et la manière dont il est imposé (rampes, paliers...). Après la transition brutale de frottement et au fur et à mesure que la température augmente (d'un palier à l'autre) au cours du régime de frottement haut avec dusting, les fluctuations de frottement diminuent ainsi que sa valeur moyenne.

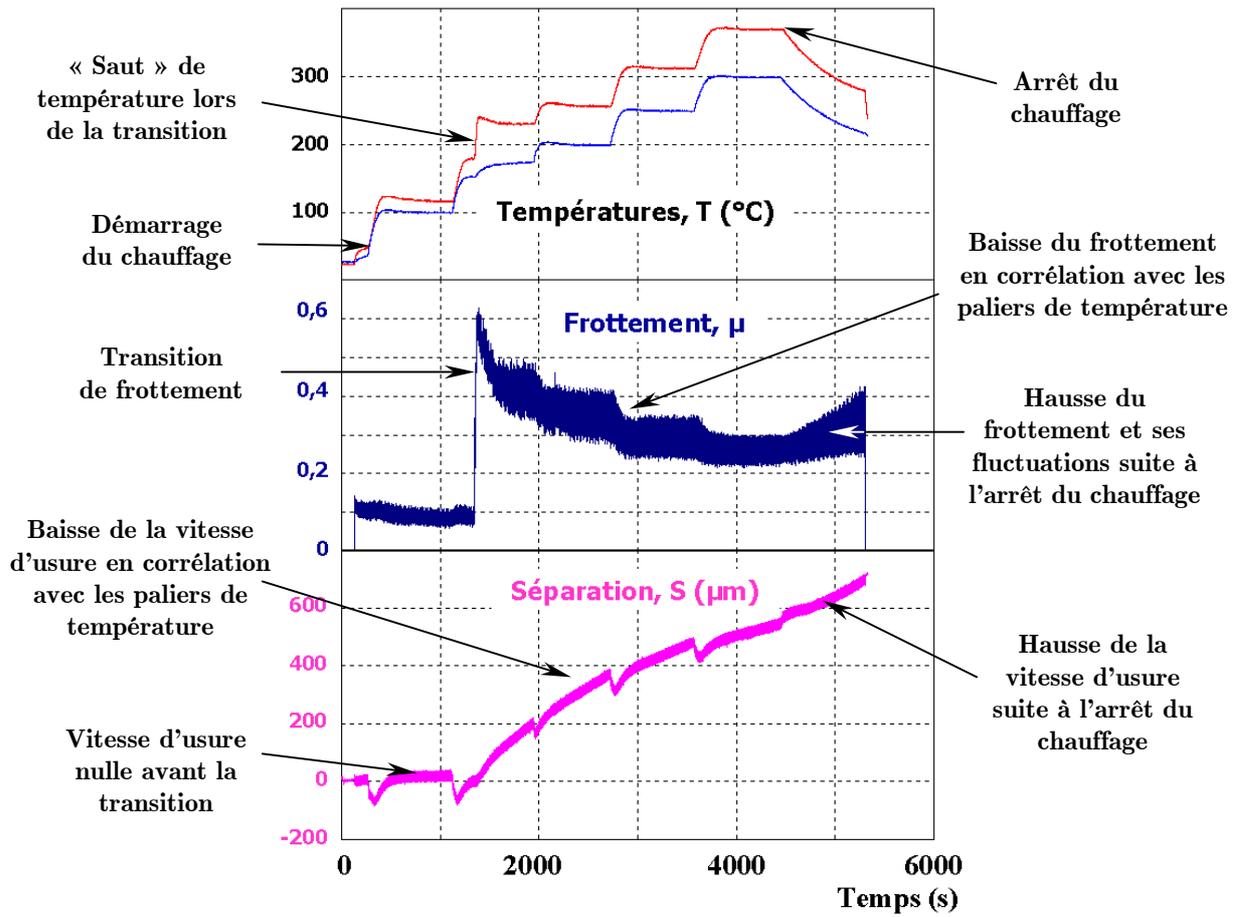


Figure 118. Essais avec paliers successifs de 100 à 300°C avec le matériau G

L'usure étant déclenchée en même temps que la transition de frottement, la courbe de l'usure en fonction de la température présente une discontinuité lors de cette transition (cf. Figure 119). Il est fort probable que dans le cas d'un contact disque/disque (sur BETSI par exemple) ou bien en changeant la manière et la méthode d'imposer la température aux échantillons des résultats différents puissent être obtenus, cependant le fond reste le même dans des conditions comparables. De ce fait, la forme de la « bosse d'usure » comme celle schématisée sur la Figure 117 semble être plutôt spécifique au tribomètre et aux conditions opératoires utilisés pour son traçage.

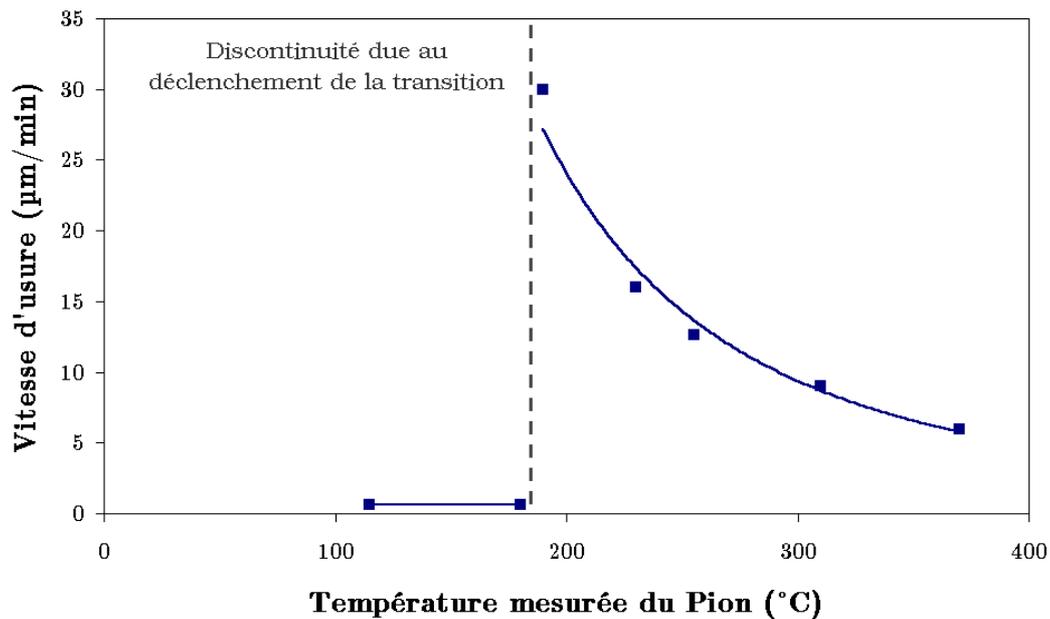


Figure 119. Vitesse d'usure en fonction de la température à partir de l'exemple de la Figure 118

Remarquons cependant que la variation du frottement au cours du régime permanent est bien corrélée au changement de température. Le frottement décrit une courbe en escalier, en diminuant suivant les différents paliers de température imposés. Ainsi, au cours du palier de température mesurée dans le pion d'environ 230°C correspond un frottement haut de l'ordre de 0,4 en moyenne alors que celui correspondant au palier de 370°C est de l'ordre de 0,25. Simultanément, l'amplitude des fluctuations de frottement diminue à chaque palier quasiment de moitié entre ces mêmes paliers. De plus, il est à noter que la diminution de ces fluctuations suit également celle de la vitesse d'usure (cf. Figure 120).

Suite à l'arrêt du chauffage après le dernier palier, la valeur moyenne du frottement augmente progressivement ainsi que l'amplitude de ses fluctuations. Ainsi ces **fluctuations de frottement (comme déjà noté au chapitre précédent) sont certainement révélatrices de l'existence de phénomènes dans le contact gouvernés par la température et non pas un simple bruit qui peut être filtré ou ignoré.** Ceci fera l'objet de discussions dans le chapitre suivant. Quant aux changements de la composition gazeuse en fonction de la température selon les variations du frottement et de la vitesse d'usure, ils seront traités dans le paragraphe suivant.

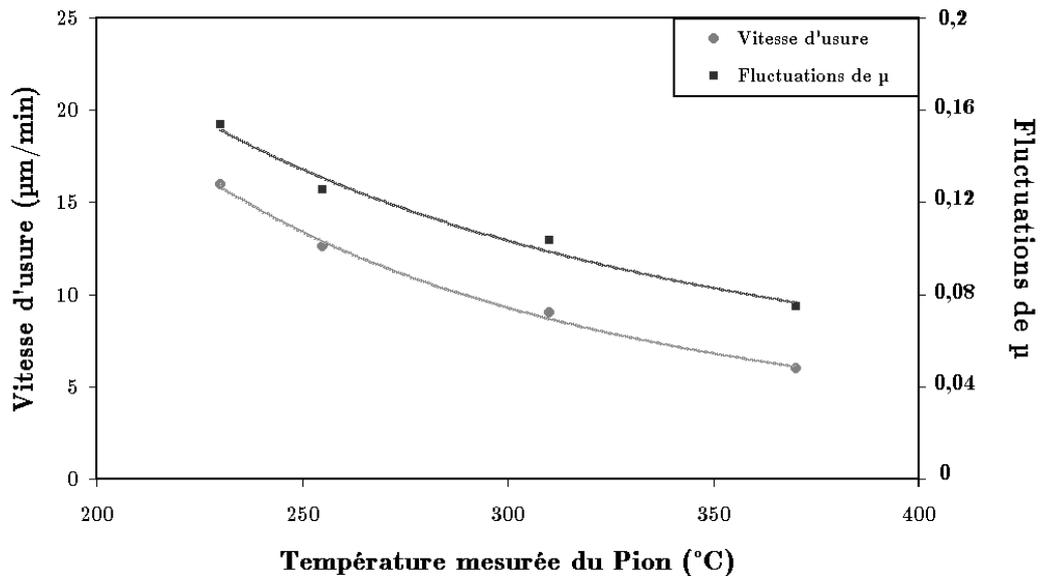


Figure 120. Vitesse d'usure et fluctuations de frottement de l'exemple de la Figure 118

5.2. Influence sur la composition gazeuse dans le contact

Pour simplifier l'étude de l'influence de la température sur la composition gazeuse dans le contact pendant le frottement haut avec usure élevée (dusting), des essais à double paliers ont été réalisés sur le matériau G qui présente un comportement stable et reproductible quant à la transition brutale de frottement. Les températures de consigne ont été choisies avec un écart élevé de 100°C pour avoir une différence notable et la durée des paliers était allongée (plus de 30 minutes) afin d'obtenir à chaque palier un régime permanent bien stabilisé. Les conditions mécaniques d'essais sont les mêmes que les essais précédents ($V = 2$ m/s et $P = 0,5$ MPa). Dans l'exemple présenté dans la Figure 121, la transition de frottement est obtenue à une température du pion de l'ordre de 190°C juste au début du premier palier.

Remarquons qu'après la transition il y a une chute transitoire du frottement (au niveau de 0,25) aussitôt rattrapée, le frottement décrivant ensuite une courbe semblable à celles obtenues précédemment. L'empreinte de ce bref événement au niveau du frottement est bien visible au niveau de la température et des différents dégagements gazeux enregistrés. En dehors de ce transitoire, le régime permanent de frottement se stabilise autour d'une valeur de 0,4 avec des fluctuations très grandes ($\pm 0,1$) au cours du premier palier à la température de 230°C mesurée dans le pion.

En augmentant la température du chauffage vers le deuxième palier, le frottement immédiatement baisse et se stabilise à une valeur moyenne de l'ordre de 0,35 avec des fluctuations nettement moins grandes. La température du pion se stabilise alors à 320°C. Il s'agit donc des mêmes phénomènes observés et décrits dans le paragraphe 5.1 avec

des valeurs similaires. Quant à la vitesse d'usure, elle est passée d'environ 23 $\mu\text{m}/\text{min}$ au cours du premier palier à 14 $\mu\text{m}/\text{min}$ au cours du deuxième palier. Ainsi, la vitesse d'usure a diminué de près de 40% immédiatement après une hausse de température mesurée de 90°C. Cette baisse est comparable à celle obtenue dans le cadre des essais à plusieurs paliers successifs.

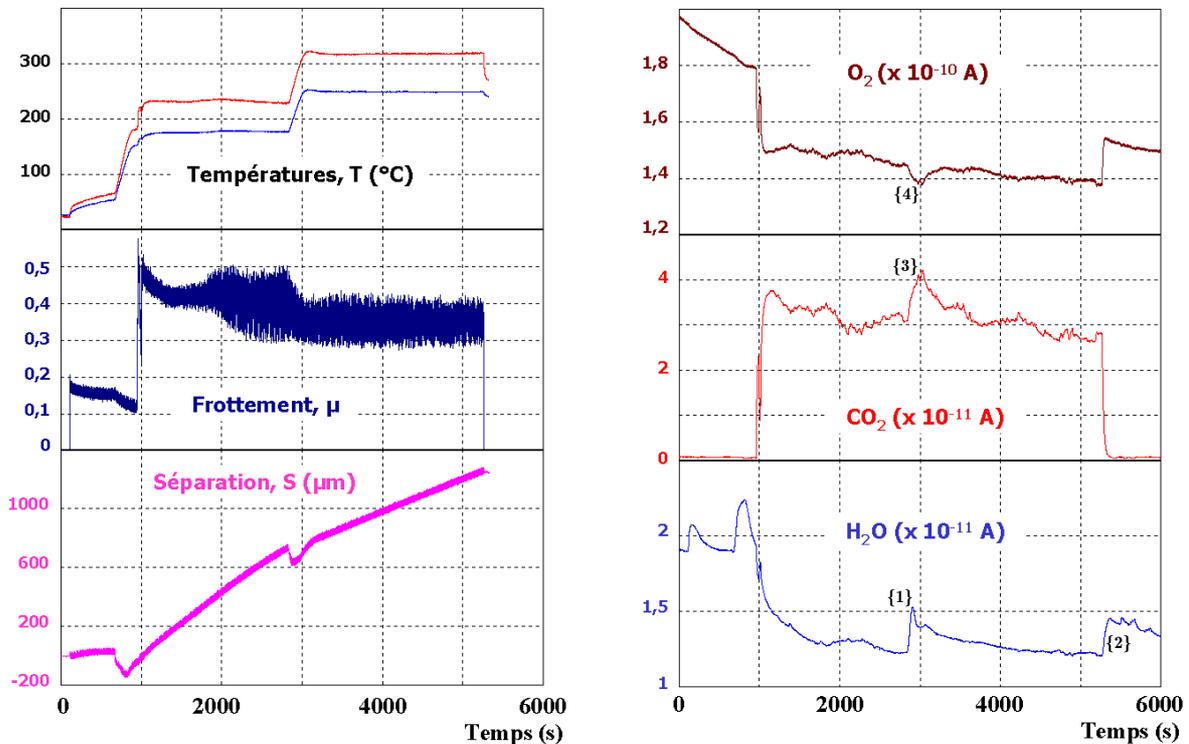


Figure 121. Essai à deux paliers imposés de longues durées (150°C et 250°C)

Tout au long de l'essai, les changements de la composition gazeuse sont corrélés avec le frottement dans le contact comme décrits précédemment : premier faible dégagement de la vapeur d'eau lors de la mise en rotation ; juste avant la transition, deuxième dégagement intense stoppé par une consommation brutale lors de la transition. Lors de l'augmentation de la température pour atteindre le deuxième palier un nouvel accroissement bref du niveau de la pression partielle de la vapeur d'eau est bien visible mais la consommation reste plus forte que le dégagement comme en témoigne son augmentation brutale dès l'arrêt de la rotation (repère ^{2}). En augmentant la température, la vapeur d'eau paraît moins consommée. Concernant le CO₂ (idem pour le CO) un dégagement bref coïncide avec une consommation de O₂ (repères ^{2} et ^{3}). L'augmentation de la température a donc augmenté temporairement le dégagement du CO₂ (et du CO) et la consommation de O₂. Ces augmentations semblent être l'effet de l'augmentation de l'intensité du chauffage comme observé lors des essais en statiques présentés au paragraphe 2 de ce chapitre. Par ailleurs, le dégagement de CO₂ et la consommation de H₂O semblent diminuer légèrement bien que la température a augmenté (du moins celle qui est mesurée).

5.3. Conclusion

Les essais supplémentaires réalisés en faisant augmenter la température par paliers successifs ont bien confirmé l'influence de la température sur le comportement tribologiques des composites C/C, déjà mentionnée dans la littérature (cf. Chapitre I) mais aussi observée lors des séries d'essais précédemment présentés. La variation de la vitesse d'usure en fonction de la température est connu sous le nom de « bosse d'usure » du fait de la forme de cette courbe. Le fait d'avoir une usure significative uniquement dès le déclenchement de la transition de frottement met en cause la continuité de la courbe de la bosse d'usure mais tant que les conditions d'essais et le tribomètre utilisé sont différents la comparaison ne peut avoir lieu.

Dans l'intervalle de température étudié (de l'ambiante à 350°C) une baisse importante de la vitesse d'usure lorsque la température augmente est obtenue, mais aussi parallèlement la baisse du frottement et de l'amplitude de ses fluctuations. Nous avons, en effet, constaté que les fluctuations de frottement varient de la même manière (courbes parallèles) que la vitesse d'usure, les deux phénomènes seraient donc probablement liés. Concernant l'analyse des gaz, lors des essais à double paliers avec frottement haut et usure élevée après une transition brutale, la consommation de la vapeur d'eau diminue quand la température augmente. Le dégagement du CO₂ a aussi diminué légèrement alors qu'il était plus prévisible de le voir augmenter ce qui prouve que **la composition gazeuse n'est pas seulement liée à la température** et que d'autres phénomènes interviennent, ce qui sera discuté dans le chapitre suivant.

6. Essais sous atmosphère neutre

L'enceinte actuelle qui équipe le tribomètre Pion/Disque ne permet pas d'imposer la composition de l'atmosphère du contact. Cependant nous avons réalisé des essais sous azote en surpression donc à flux de gaz perdu afin d'étudier le comportement tribologique des deux matériaux à notre disposition. Comme signalé plus haut, le matériau NG s'est révélé non reproductible quant à son comportement tribologique, seul le matériau G a été testé et le résultat obtenu est présenté dans la Figure 122. Lors de la réalisation de ces essais la quantité d'azote ne permettant pas de réaliser un essai de longue durée, nous avons choisi de fixer la consigne à 200°C et de raccourcir la durée totale de l'essai.

Dès le début de la rotation le frottement est haut de l'ordre de 0,45 avec une vitesse d'usure de l'ordre de 10,5 µm/min ce qui est nettement inférieur à la valeur obtenue dans le cas du frottement sous une atmosphère ambiante dans la même gamme de température (baisse de 50% en moyenne). La montée de la température et la coupure de chauffage (repère ⁽¹⁾) n'ont pas eu d'effets significatifs puisque le frottement ainsi que la vitesse d'usure sont restés quasi constants.

Concernant l'analyse des gaz dans le contact, bien qu'au début de l'essai les signaux des gaz autres que l'azote étaient quasi nuls, lors de la mise en rotation du disque une augmentation du même ordre de grandeur des pressions partielles de CO_2 (CO par estimation), O_2 et H_2O est enregistrée. Il est donc facile de déduire que pendant la rotation du disque l'atmosphère extérieure a pu s'introduire dans l'enceinte (confirmation par l'introduction de l'argon) mais les teneurs en H_2O et en O_2 de l'air contenu dans l'enceinte n'ont pas permis d'établir un frottement bas. Ce qui signifie qu'il faut davantage de vapeur d'eau et d'oxygène pour préserver le matériau du frottement haut et de l'usure élevée. Ce qui confirme bien les études publiées dans la bibliographie (cf. Chapitre I) qui attribuent le frottement bas à l'action des vapeurs adsorbées notamment la vapeur d'eau lorsqu'il s'agit de l'air ambiant.

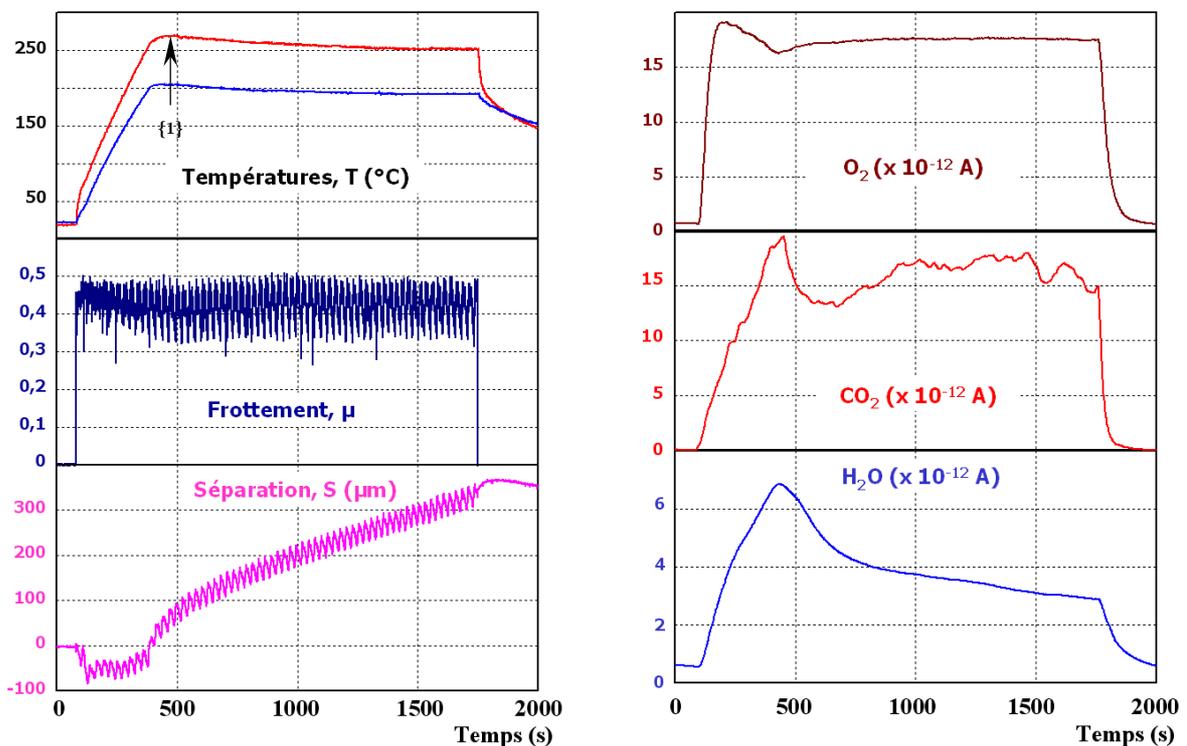


Figure 122. Essais de frottement sous azote en surpression (matériau G)

Nous avons voulu vérifier que c'est bien la rotation du four rotatif du disque qui provoque une entrée de l'atmosphère extérieure dans l'enceinte par aspiration. La Figure 123 présente un essai au cours duquel la rotation du disque a été déclenchée sans mise en contact entre pion et disque sous un flux d'azote dans l'enceinte en surpression comme dans l'essai présenté ci-dessus.

Nous constatons effectivement une augmentation des pressions partielles des différents gaz, en particulier O_2 , CO_2 et H_2O dès la rotation du disque, ce qui correspond bien à une entrée partielle d'air extérieur confirmée par une pression non négligeable d'argon dans ces conditions. La baisse obtenue dès l'arrêt de la rotation ne fait que confirmer ce constat. En comparant les pressions partielles de ces gaz par rapport à celles qui sont

mesurées dans l'essai de frottement (cf. Figure 122) nous remarquons que l'oxygène était en partie consommé et que le CO_2 était dégagé alors que la vapeur d'eau globalement dégagée était sans doute aussi partiellement consommée comme nous l'avons constaté lors des essais sous atmosphère ambiante. Quant aux surfaces frottées observées au MEB et au MOLP, elles n'ont pas révélé de différences significatives par rapport aux surfaces frottées sous atmosphère ambiante.

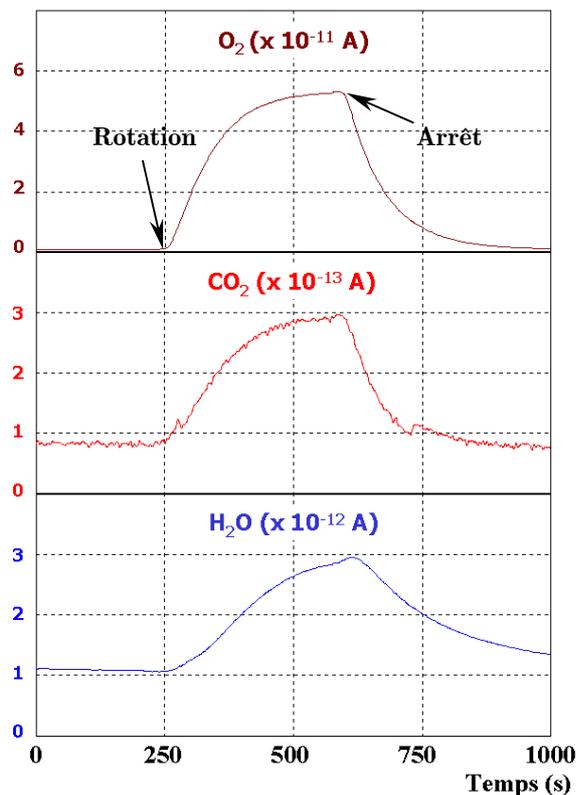


Figure 123. Essai sous azote en surpression sans frottement

7. Fiabilité de l'analyse de gaz dans le contact

L'analyse de gaz dans le contact pendant le frottement a suscité beaucoup de débats notamment quant à sa faisabilité. Les mesures effectuées et les corrélations observées ont confirmé la validité de cette méthode. Il reste néanmoins des questions sur la fiabilité quantitative et la sensibilité de ces mesures. En effet, le gaz analysé provient de l'atmosphère de contact mais contient forcément une contribution de l'environnement extérieur. La Figure 124 présente un schéma montrant les différentes possibilités d'accès des gaz extérieurs vers le capillaire du spectromètre de masse. Les fuites des gaz en provenance de la partie haute du pion ont été éliminées avec le nouveau filtre qui a été justement conçu pour cet effet, mais il reste la possibilité de fuites à travers le pion lui-même puisque le matériau possède une certaine perméabilité aux gaz du fait de sa porosité.

L'accès éventuel des gaz extérieurs peut modifier l'analyse des gaz pendant le frottement en diluant le mélange en provenance du contact, et réduit ainsi les concentrations mesurées. Il pourrait éventuellement masquer de très faibles dégagements que nous aurions négligés devant des phénomènes beaucoup plus importants et facilement détectables.

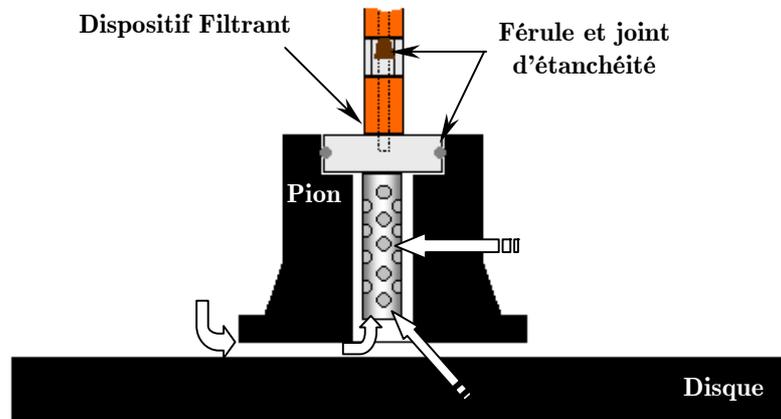


Figure 124. Origine des gaz analysés par le spectromètre de masse

Dans le but d'éliminer les éventuelles entrées des gaz externes à travers la porosité du pion, une pièce métallique a été fabriquée pour remplacer le pion hormis sa surface de contact. La Figure 125 présente le schéma de principe du montage du pion dans son « enveloppe métallique ».

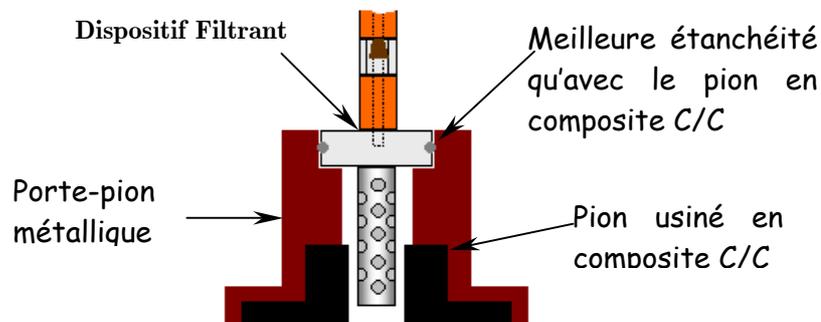


Figure 125. Montage du pion usiné dans une enveloppe métallique étanche aux gaz

Afin de mesurer la contribution de l'atmosphère extérieure dans le mélange des gaz analysés en provenance du contact un essai de vérification a été réalisé sur le matériau G (qui possède un comportement reproductible) en utilisant le même protocole opératoire utilisé lors des essais présentés dans le Chapitre II et sous les mêmes conditions mécaniques et thermiques d'essai. La Figure 126 présente les courbes tribométriques et spectrométriques obtenues lors de cet essai : globalement, le comportement du matériau est le même que celui déjà obtenu dans le cas des essais sans porte-pion.

Cependant, quelques détails concernant le coefficient de frottement mérite d'être notés. En effet, au début de l'essai lorsque le chauffage n'est pas déclenché et que le frottement est encore bas, ce dernier se met à augmenter progressivement (de la même manière que dans le cas du matériau NG sans chauffage). Ceci peut être dû au changement des propriétés thermiques du pion avec son enveloppe métallique par rapport au pion en composite pur. Dès que le chauffage est actionné, comme observé précédemment dans les conditions « classiques », le frottement baisse assez rapidement jusqu'au déclenchement de la transition brutale avec l'apparition d'un pic spontané bref. Le frottement se stabilise ensuite pendant le palier de température et se met à augmenter progressivement dès l'arrêt du chauffage avec un léger accroissement des fluctuations de frottement. La vitesse d'usure était globalement de l'ordre de $15 \mu\text{m}/\text{min}$ pendant le régime permanent.

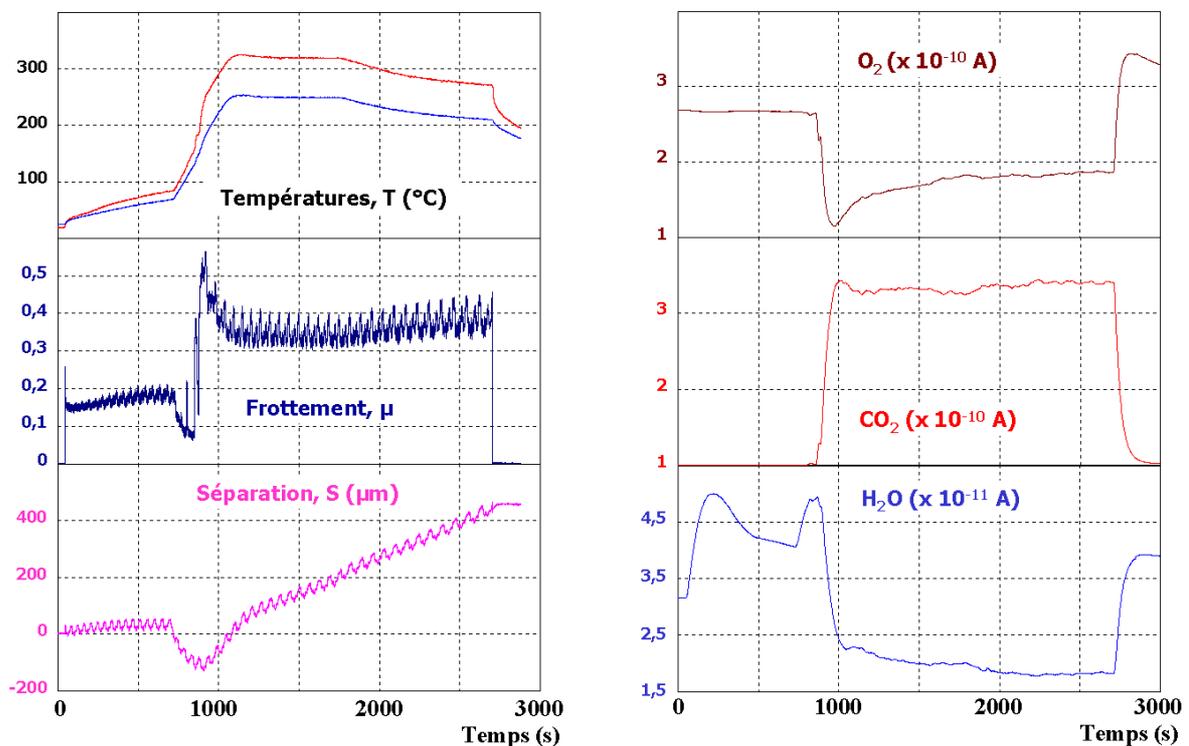


Figure 126. Courbes d'essai à palier court avec un porte-pion sur le matériau G

Les changements observés de composition gazeuse lors de cet essai sont les mêmes que ceux déjà obtenus à la seule différence qu'avec le montage du porte-pion les signaux sont beaucoup plus intenses notamment pour le CO₂ qui a vu sa pression partielle dépasser celle de l'oxygène (18-20% de la pression totale) dans le contact pendant son dégagement dès la transition. La consommation de la vapeur d'eau s'avère aussi plus importante que ce qui a été obtenu lors des essais sans porte-pion. Mais, tout **comme l'oxygène, la vapeur d'eau reste présente dans le contact et est donc toujours en excès**. Par ailleurs, la pression interne du spectromètre de masse (PKR) a apparemment augmenté de 5% environ durant le régime permanent de frottement haut indiquant une élévation de la pression gazeuse dans le contact par rapport à celle d'avant transition (pression

atmosphérique). Dans le cas des essais sans porte-pion cette augmentation existe mais elle n'est pas aussi intense (cf. Figure 127).

Une telle « surpression » peut être réelle du fait, par exemple, que la gazéification en CO_2 se fait à volume constant alors qu'en CO elle se fait avec augmentation de volume de gaz. Si une telle augmentation de pression totale est réelle, c'est que le contact n'est pas en équilibre immédiat de pression avec l'atmosphère. Mais il faut observer que les jauges de pression ont une sensibilité au CO_2 plus grande qu'aux autres gaz analysés ici, dans un rapport de 1,4. Or la concentration en CO_2 augmente considérablement lors de la transition. L'augmentation de la pression pourrait donc être surestimée.

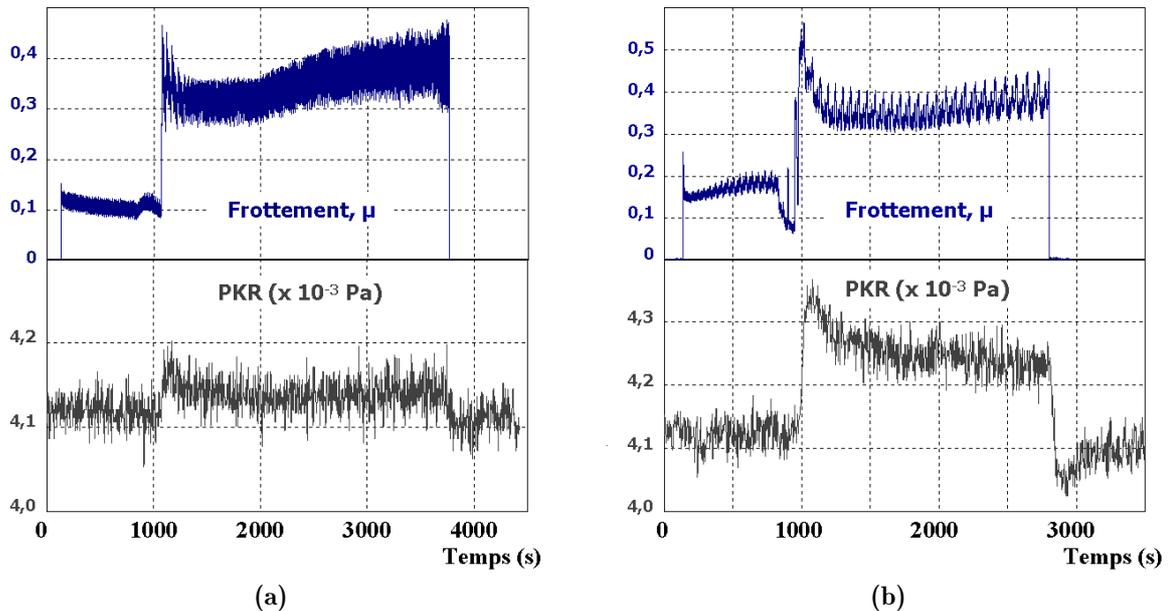


Figure 127. Comparaison de la variation de la PKR pendant un essai avec dusting sur le matériau G : (a) sans utilisation de porte-pion et (b) avec l'utilisation du porte-pion

Tous les signaux gazeux relatifs à la transition sont donc beaucoup plus intenses avec le porte-pion que sans celui-ci, que ce soit la production de CO_2 (et de CO) ou la consommation de O_2 et de H_2O . Cette meilleure visibilité dans les changements de la composition gazeuse montre que sans le montage porte-pion, l'atmosphère du contact est diluée par l'air qui y pénètre. Cette pénétration se fait bien sûr directement lors du frottement des deux surfaces antagonistes qui ne forment pas un contact étanche, mais également par la liaison du dispositif filtrant contenant le capillaire : la présence d'un joint d'étanchéité autour d'un cylindre de composite est nettement moins efficace qu'autour d'un cylindre de métal. Il est évident que ces « fuites » sont un chemin de pénétration plus facile que la porosité du composite lui-même et que c'est ce chemin qu'empruntent les gaz extérieurs. Notons que du fait de cette pénétration, **les gaz consommés (O_2 et H_2O) restent toujours en excès**. Nous pouvons ainsi confirmer que sans enceinte étanche une analyse quantitative ne peut être réalisée mais que, qualitativement ou même semi-quantitativement, les résultats obtenus sont corrects et suffisamment fiables pour être exploités.

8. Conclusion

Les essais supplémentaires présentés dans ce chapitre nous ont permis d'obtenir de nouveaux résultats qui complètent ceux déjà présentés dans le chapitre précédent. Avec le souci de minimiser l'impact de l'interdépendance des différents paramètres, seuls quelques uns ont été modifiés en particulier ceux en rapport avec la température tout en gardant les mêmes conditions mécaniques. La température peut influencer le comportement des matériaux sur plusieurs aspects, mis à part ceux déjà cités dans la bibliographie (cf. Chapitre I), nous en avons remarqué d'autres en particulier lorsque la température est augmentée. Des changements notables à la fois sur la vitesse d'usure et sur la valeur moyenne de frottement et ses fluctuations sont obtenues. En outre, la manière dont le chauffage additionnel est utilisé fait subir au comportement des matériaux des variations plus ou moins lentes, ce qui signifie qu'il existe une cinétique des phénomènes responsables de ces évolutions qui sont, a fortiori, liés avec la chimie superficielle des surfaces frottante. D'où l'importance du protocole opératoire : parfois de simples modifications telle que le prolongement de la durée du palier de température imposée peut avoir une influence notable sur le comportement tribologique des matériaux.

Par ailleurs, des essais sur quelques échantillons recyclés (ayant déjà subi une usure élevée dans des essais antérieurs) ont permis d'obtenir une nouvelle famille : famille IV de comportement dans le cas du matériau NG (le matériau G a gardé son comportement reproductible dans les conditions d'essai choisies). Dans cette nouvelle famille, nous avons mis en évidence la possibilité de l'existence même à haute température (jusqu'à 480°C mesurée) d'un frottement haut sans transition brutale, avec une usure négligeable et sans dégagement de CO₂. Le frottement se met en effet à augmenter progressivement jusqu'à atteindre un équilibre autour d'une valeur haute de l'ordre de 0,4. **La température élevée s'avère donc importante dans quelques cas en favorisant le déclenchement de la transition brutale mais elle peut s'avérer aussi insuffisante dans d'autres cas.** Il existe donc d'autres conditions nécessaires pour déclencher cette transition brutale de frottement. **Quant aux dégagements de CO₂ et CO, ils apparaissent corrélés à l'usure élevée, donc après le déclenchement d'une transition brutale et d'un détachement significatif de particules et non pas simplement à la valeur du coefficient de frottement.**

Dans les conditions opératoires choisies, l'état initial des surfaces frottées semble plus influant pour le matériau NG que le matériau G qui a préservé son comportement lors des essais sur les échantillons recyclés. Cependant, dès qu'il y a un détachement significatif de particules accompagnant la transition brutale, cette influence s'estompe et l'évolution du comportement du matériau dépend plutôt de la réalité du contact. En effet lors des essais de frottement réalisés à chaud où le frottement haut et l'usure élevée étaient déclenchés dès le début de la rotation du disque, le comportement des matériaux était ensuite identique à celui déjà observé lors des essais démarrés à l'ambiante.

Les essais réalisés sous azote en surpression ont, par ailleurs, confirmé la nécessité d'avoir suffisamment de vapeur d'eau et d'oxygène pour établir un frottement bas : malgré l'introduction par effet d'aspiration dans le contact d'O₂ et H₂O en faible proportion, le frottement est immédiatement élevé ($\approx 0,4$) dès le début de la rotation à la température ambiante et le reste. Enfin, nous avons pu montrer à partir de l'essai réalisé avec un portepion métallique que l'analyse de gaz est fiable bien qu'il y ait une certaine dilution des gaz dans le contact du fait d'une étanchéité non parfaite du montage du capillaire. Nous avons conclu que le contact ne peut pas être étanche et les gaz consommés (oxygène et vapeur d'eau) dans le contact restent en excès dans les conditions opératoires choisies.

Chapitre V

Discussion générale

| | | |
|-----------|--|------------|
| 1. | Introduction | 185 |
| 2. | Régimes de comportement tribologique | 185 |
| 3. | Interprétation des fluctuations du frottement | 186 |
| 4. | Evolution de la composition gazeuse dans le contact | 187 |
| 4.1. | Cas de l'usure faible | 188 |
| 4.2. | Cas de l'usure élevée | 188 |
| 4.3. | Interprétation de l'évolution de la composition gazeuse | 189 |
| 5. | Action de la chimie superficielle | 190 |
| 5.1. | Cas du régime d'usure faible | 191 |
| 5.2. | Cas du régime d'usure élevée | 192 |
| 6. | Influence de la température | 193 |
| 7. | Déclencheur de la transition | 194 |
| 8. | Mécanismes de détachement de particules | 197 |
| 8.1. | Cas des fibres | 197 |
| 8.2. | Cas de la matrice | 201 |
| 8.3. | Conséquences sur « l'usure d'ensemble » du matériau | 203 |
| 9. | Le troisième corps | 204 |
| 9.1. | Cas du régime d'usure faible | 205 |
| 9.2. | Cas du régime d'usure élevée | 205 |
| 9.3. | Evolution des débits de 3 ^{ième} corps | 207 |
| 9.4. | Conclusion | 209 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 10. | Scénario du fonctionnement du contact | 210 |
| 10.1. | Introduction | 210 |
| 10.2. | Rappels | 210 |
| 10.3. | Fonctionnement du contact | 212 |
| 10.4. | Essais de validation du scénario proposé | 215 |
| 10.5. | Conclusion | 220 |
| 11. | Influence de la nature du matériau | 221 |
| 11.1. | Aspects communs aux deux matériaux | 222 |
| 11.2. | Aspects différenciant les deux matériaux | 223 |
| 11.3. | Conclusion | 224 |
| 12. | Synthèse du scénario | 224 |

1. Introduction

Dans les deux chapitres précédents nous avons présenté les résultats obtenus et les expertises tribologiques effectuées à partir des essais de frottement réalisés avec les deux matériaux G et NG. Par souci de clarté, l'essentiel des interprétations et l'exploitation de ces résultats a été reporté dans ce chapitre à la fin duquel, un scénario du fonctionnement du contact sera proposé.

2. Régimes de comportement tribologique

Communément, deux régimes de comportement tribologique des matériaux composites C/C sont distingués : un régime de frottement haut avec une usure élevée et un régime de frottement bas avec une usure faible (cf. Chapitre I). Or, à partir des résultats obtenus au cours de cette étude (cf. Chapitres III et IV), nous avons en particulier constaté :

- que l'usure est toujours faible lorsque le frottement est bas,
- que l'usure devient élevée dès le déclenchement de la transition brutale de frottement qui est systématiquement accompagné d'un détachement significatif de particules et d'un dégagement gazeux important (CO et CO₂). Elle est aussi accompagnée d'une discontinuité dans la variation de la vitesse d'usure,
- l'existence dans certains cas d'un frottement élevé obtenu par une progression lente (pas de transition brutale) sans usure ni dégagement de CO₂.

Ces résultats conduisent à définir deux régimes de comportement tribologiques différents de ceux communément cités en littérature et basés sur l'usure et non pas sur le frottement :

- *Un régime d'usure élevée* : dans lequel le frottement est systématiquement haut avec un dégagement significatif de CO₂, de CO et une consommation de O₂ et H₂O. Dans ce cas nous qualifierons le frottement de « **réactif** ».
- *Un régime d'usure faible* : au cours duquel le frottement peut être faible ou élevé à basse ou haute température, sans dégagement de CO₂. Le frottement est alors qualifié de « **non réactif** ».

La transition brutale de frottement accompagne, en effet, **systématiquement** le passage du régime d'usure faible au régime d'usure élevée. En l'absence de cette transition, l'usure reste faible même si le frottement peut varier lentement et augmenter jusqu'à des valeurs parfois supérieures à celles enregistrées dans des cas du régime d'usure élevée. En revanche, le passage d'un régime d'usure élevée à un régime d'usure faible peut être plus ou moins rapide (quelques minutes), il a été observé uniquement avec le matériau NG dans les

conditions d'essai choisies sous atmosphère ambiante. Cependant, dans le cas d'une atmosphère neutre ou sous vide, l'usure et le frottement sont élevés (cf. Chapitre I) mais ce dernier devrait être non réactif en l'absence de gaz facteurs d'oxydation tels que O_2 et H_2O . Les deux régimes de comportement tribologique précédemment définis seront à la base des interprétations et des discussions qui seront présentés dans les paragraphes suivants.

3. Interprétation des fluctuations du frottement

Nous avons remarqué que les fluctuations du coefficient de frottement enregistrées lors des essais (cf. Chapitre III et IV) varient notablement et d'une manière reproductible selon le régime d'usure, la valeur du frottement et spécialement selon l'évolution de la température. Ces fluctuations ne sont donc pas du bruit de fond lié à la mesure mais plutôt la conséquence de phénomènes existants dans le contact. C'est pour cette raison qu'il nous semble judicieux de les examiner et d'approfondir leur compréhension.

D'abord il faut comprendre à quoi correspondent ces fluctuations qui sont mesurées par le capteur de force tangentielle. En effet, elles traduisent le mouvement très rapide de va-et-vient (parallèlement au sens de mouvement du disque) du bras du tribomètre induit par le frottement proprement dit mais qui dépend tout de même de la raideur du capteur de force, de l'inertie du bras dont la tête contient la pince maintenant le pion et du comportement dynamique du tribomètre (vibrations...). Ainsi, sur un autre tribomètre les mêmes phénomènes ne donneront pas exactement les mêmes fluctuations du frottement. Il s'agit de « l'effet mécanisme » l'un des piliers du triplet tribologique (cf. Chapitre I). De ce fait, la comparaison absolue avec d'autres travaux de la littérature ne peut être possible même si ce phénomène avait été observé dans la littérature. Mais en travaillant avec le même mécanisme d'essai et sous les mêmes conditions mécaniques, la comparaison entre les essais est donc justifiée.

Ces fluctuations ont toujours une très faible amplitude ($\mu \pm 0,005$) lorsque l'usure est faible à basse température ($< 100^\circ C$) donc avec un frottement bas et non réactif, mais en augmentant la température, deux cas se présentent :

- soit le régime d'usure reste faible (cas de la famille IV du matériau NG) alors l'amplitude des fluctuations augmente progressivement en même temps que le frottement pour atteindre un certain équilibre et deviennent très importantes (par exemple $\mu = 0,45 \pm 0,1$). Notons que ce phénomène a été aussi observé, mais dans une moindre mesure, lors des essais sans chauffage toujours dans le cas du matériau NG suite à l'échauffement important des surfaces frottantes sous le seul effet du frottement du fait de la faible conductivité thermique de ce matériau,
- soit l'usure devient élevée avec le déclenchement de la transition brutale (cas de la famille I), l'amplitude des fluctuations devient supérieure à celles observées à basse

température ($\mu \pm 0,015$ à $\pm 0,03$) mais peut évoluer par la suite selon les variations de celle-ci. Rappelons, qu'en augmentant la température dans le régime d'usure élevée, l'amplitude des fluctuations baisse en même temps que le frottement et la vitesse d'usure (cf. § 5.1 du Chapitre IV).

L'accroissement de l'amplitude des fluctuations de frottement signifie qu'il existe des forces qui amplifient les forces de frottement et qui sont capables d'entraîner davantage le bras du tribomètre en s'opposant à son inertie et à sa force de rappel. Par ailleurs, indépendamment du régime d'usure (faible ou élevée), les variations de température font évoluer les fluctuations de frottement. Or la température influence directement les interactions du matériau avec son environnement gazeux et par conséquent sa chimie superficielle, cette dernière peut donc être directement impliquée dans ces changements de fluctuations. Ces forces sont ainsi, a priori, des **forces adhésives** d'origine physico-chimiques (type acide/base par exemple). Elles pourraient provoquer des phénomènes locaux de type « stick-slip » qui aboutissent dans certains cas à de grandes fluctuations du coefficient de frottement (par exemple le cas de la famille IV de comportement).

Dans cette optique, les complexes superficiels seraient capables de **créer des forces adhésives** non négligeables qui peuvent faire évoluer le comportement tribologique des matériaux (frottement et usure). L'importance de ces forces devrait dépendre de la nature, des **cinétiques** de formation et d'évolution de ces complexes superficiels, de leur distribution surfacique et surtout de leur contribution dans l'accommodation des vitesses. En outre, l'évolution dans le temps des fluctuations de frottement par exemple suite à des variations de la température, témoigne de la possibilité d'évolution et de changement de la chimie superficielle des surfaces frottantes au cours du frottement et par conséquent la possibilité des changements des interactions adhésives dans le contact.

Par ailleurs, la chimie superficielle du troisième corps peut aussi jouer un rôle importante puisqu'elle est déterminante de la cohésion de ses particules et leur adhésion aux surfaces des premiers corps, ceci sera discuté au § 8 de ce Chapitre.

4. Evolution de la composition gazeuse

Le spectromètre de masse couplé au tribomètre a permis de déterminer qualitativement la composition gazeuse dans le contact pendant le frottement d'une manière fiable (cf. Chapitre III et IV). Rappelons d'abord que le spectromètre de masse mesure le bilan globale de la composition du mélange gazeux présent dans le contact sans en connaître l'origine (1^{ers} corps, 3^{ième} corps...). La composition locale des gaz peut, cependant, ne pas être homogène du fait de réactions chimiques locales par exemple. Sans oublier que l'hétérogénéité du matériau et la non uniformité des surfaces frottantes peuvent favoriser la création de passages privilégiés pour l'atmosphère extérieure à travers le contact en fonction de la géométrie locale, de la présence de troisième corps, de la conformité locale des surfaces antagonistes... Malgré ces restrictions **nous avons mis en évidence l'évolution de la**

composition globale des gaz et donc les réactions chimiques dans le contact en rapport avec les deux régimes d'usure définis (cf. § 2).

4.1. Cas de l'usure faible

Au cours du régime d'usure faible, le frottement est non réactif et les changements gazeux dans le contact ne sont pas significatifs puisque les pressions partielles des différents gaz n'évoluent pas notablement par rapport à leurs valeurs initiales hormis celle de la vapeur d'eau. L'évolution de la pression partielle de cette dernière s'explique par le fait que les matériaux poreux tels que les composites C/C constituent de véritables « réservoirs » de vapeur d'eau adsorbée sous atmosphère ambiante. Ainsi, la vapeur d'eau est dégagée suite à tout échauffement du matériau qu'il provienne du frottement ou du chauffage additionnel. Ce dégagement est stimulé lors des montées rapides en température et peut se maintenir au delà d'une température mesurée de 200°C. Cependant, au cours des essais de frottement un maximum de dégagement est rapidement atteint, ce qui signifie qu'une partie de la vapeur d'eau se désorbe facilement alors que l'autre partie se dégage plus lentement et plus « difficilement ». Par ailleurs, bien que le détachement de particules lors de ce régime soit très faible, il est possible qu'il y ait formation de complexes superficiels suite aux dégradations (même limitées) des surfaces frottantes.

4.2. Cas de l'usure élevée

Au cours du régime d'usure élevée, les changements gazeux sont plus importants et plus variés. Les dégagements de CO₂ et de CO sont significatifs parallèlement à la consommation de O₂ et dans une moindre mesure de H₂O. Le fait le plus remarquable, **est la complémentarité presque parfaite entre la variation des pressions partielles de CO₂ et celle de O₂**. Il s'agit donc bien de la gazéification du carbone selon la réaction « **C + O₂ → CO₂** ». La réaction de gazéification faisant intervenir la vapeur d'eau, à savoir « **C + H₂O → CO + H₂** » se produit probablement mais ne peut être confirmée du fait de l'imprécision des mesures des concentrations du CO et de H₂ : la présence de CO ne peut être mise en doute et celle de H₂ est fortement probable. Par ailleurs, comme les liaisons pendantes sont créées abondamment par le détachement significatif de particules lors de ce régime d'usure (sur les 1^{ers} et le 3^{ième} corps), la chimi-sorption de la vapeur d'eau est aussi envisageable tout comme celle de l'oxygène ou même l'hydrogène s'il est créé. Ces espèces chimisorbées forment ainsi des complexes superficiels dont la nature et la quantité dépendent des conditions thermodynamiques locales. Il pourrait donc exister une **compétition** entre la gazéification du carbone et la formation de complexes superficiels stables. Cette compétition pourrait ainsi être déterminante, notamment lors des variations de température, pour l'évolution de la chimie superficielle des surfaces frottantes et aurait ainsi des conséquences sur le comportement tribologique des matériaux (par exemple le phénomène de bosse d'usure).

Il reste à savoir si les échanges gazeux sont plus importants avec le troisième corps qu'avec les premiers corps. La réponse à cette question ne peut être donnée avec certitude du fait de la mesure globale effectuée par le spectromètre de masse. Cependant, le fait que :

- le troisième corps soit une matière divisée formée par des particules de très faibles masses circulant et subissant des sollicitations sévères dans le contact, leur température augmenterait très rapidement à des valeurs beaucoup plus élevées que les premiers corps,
- le troisième corps, ayant une surface spécifique très élevée et une structure totalement désordonnée [MONE 00], possède un potentiel de réactivité beaucoup plus important que les premiers corps. Cette réactivité élevée a été, d'ailleurs, confirmée par M.François [FRAN 03] suites à l'analyse par DTP des particules éjectées,
- un détachement significatif de particules en continu sur toute l'aire de contact ne permettrait probablement pas aux premiers corps de réagir puisque la matière est aussitôt transformée en troisième corps.
- l'observation de coupes selon un plan perpendiculaire aux surfaces de frottement ainsi que les surfaces latérales au voisinage des surfaces frottantes du matériau n'a pas révélé la moindre trace notable de gazéification des premiers corps.

Nous pouvons ainsi suggérer qu'il s'agit principalement du troisième corps qui est à l'origine principale des échanges gazeux dans le contact au cours du régime d'usure élevée. Le troisième corps est donc la principale source du dégagement de CO_2 . Ceci peut expliquer que les dégagements gazeux soient très importants lorsque l'usure est élevée (détachement significatif de particules) contrairement à ceux enregistrés lors d'un simple chauffage sans frottement ou encore lorsque l'usure est faible (détachement de particules négligeable) même à haute température (cas de la famille IV de comportement).

4.3. Interprétation de l'évolution de la composition gazeuse

Dans le paragraphe 3, nous avons suggéré à partir des changements des fluctuations de frottement, que la chimie superficielle des surfaces antagonistes peut évoluer pendant le frottement. A partir de l'analyse de gaz in-situ dans le contact durant le frottement, nous pouvons avoir qualitativement une idée sur l'évolution de la chimie superficielle dans la mesure où cette dernière dépend directement des interactions entre la surface du matériau (1^{ers} corps ou 3^{ième} corps) et les gaz environnants tels que : O_2 , H_2O ...

Seuls les échanges significatifs doivent être considérés, c'est-à-dire que seuls les échanges gazeux pendant le régime d'usure élevée peuvent être exploités. Suite aux résultats de l'analyse des gaz dans le contact, la formation des complexes superficiels suivants peut être envisagée d'après ce qui a été vu dans la littérature (cf. Chapitre I) :

- la division de la molécule de H_2O en $H + OH$ donne naissance à la formation de complexes hydrogénés ($-CH$) et des groupes hydroxyles ($-COH$) et/ou des groupes carboxyles ($-COOH$),
- la chimi-sorption de l'oxygène donne naissance à une multitude de groupes oxygénés tels que : éther ($-COC-$), carbonyle ($-C=O$), quinone ($2 \times -C=O$)...
- éventuellement, si la réaction de gazéification du carbone par la vapeur d'eau existe pour dégager du CO alors l'hydrogène libéré pourrait aussi former des groupes hydrogénés ($-CH$).

Parmi ces différentes possibilités, certaines restent hypothétiques mais d'autres sont très probables notamment celles qui font intervenir la chimi-sorption de la vapeur d'eau. En effet, les liaisons pendantes créées lors du détachement significatif de particules sont suffisamment nombreuses et énergétiques pour favoriser la chimi-sorption de toutes les espèces réactives présentes dans le contact. Cependant, nous ne pouvons pas déterminer, à partir de l'analyse de gaz seule, quels complexes superficiels sont préférentiellement formés et comment la quantité et la nature de ces derniers évoluent en fonction de la « réalité du contact » (température locale, composition locale des gaz, compétition avec la gazéification, circulation des gaz...). Quant à l'action de la chimie superficielle et son influence sur le comportement des matériaux, elle sera abordée au paragraphe suivant.

5. Action de la chimie superficielle

D'après les constats et les analyses décrits dans les paragraphes précédents, nous avons confirmé l'importance de la chimie superficielle dans le comportement tribologique des composites C/C. Ce rôle était déjà signalé dans la bibliographie sans toutefois qu'il y ait eu des propositions de mécanismes d'action au sens « mécanique » sur le contact, hormis l'attribution d'une action « lubrifiante » aux vapeurs adsorbées notamment la vapeur d'eau. Dans ce paragraphe, nous proposerons quelques idées sur ce sujet qui pourraient expliquer certains des événements observés lors des essais de frottement.

Rappelons que la chimie superficielle des matériaux carbonés désigne les différentes fonctions chimiques formant les premières couches atomiques de la surface qui sont donc les premières molécules impliquées dans le contact. Ces molécules sont soit chimisorbées sur les sites actifs pour former des complexes superficiels (liaisons chimiques fortes) soit physisorbées sur les plans de base et sur les complexes superficiels (liaisons physiques faibles de type Van Der Waals). Mécaniquement parlant, ces couches atomiques couvrant les surfaces frottantes forment les « **écrans** » définis précédemment (cf. Chapitre I). Le rôle des écrans est souvent très difficile à analyser du fait de la difficulté à imaginer comment une couche de quelques nanomètres d'épaisseur peut agir sur le comportement tribologique d'un matériau dans un contact à l'échelle macroscopique. Pourtant, concernant les composites C/C, le rôle de la vapeur d'eau physisorbée sur les surfaces des premiers corps n'est plus à prouver. Reste maintenant à comprendre comment peuvent agir les autres

« types d'écrans » constitués par des molécules chimisorbées formant les complexes superficiels notamment oxygénés.

5.1. Cas du régime d'usure faible

Dans le cas du régime d'usure faible, le détachement de particules est très limité et les surfaces des premiers corps sont couvertes par les écrans dont la nature dépend essentiellement de la température des surfaces et des gaz environnants. A basse température, les écrans formés par la vapeur d'eau physisorbée jouent un rôle primordial dans l'accommodation des vitesses et permettent d'avoir un frottement faible ($< 0,2$) **quelque soit l'état initial des surfaces frottantes** (indépendamment de la nature du rodage et de leur histoire tribologique). La vapeur d'eau semble donc posséder **une grande efficacité d'accommodation de vitesses et transmission de la charge** quelque soit l'état de surface (brut d'usinage, issu du rodage, poli...). Cette efficacité d'accommoder les vitesses peut être due **à la mobilité des molécules d'eau** au sein des couches adsorbées qu'elles forment du fait de leurs faibles interactions avec le substrat. D'où l'attribution, dans la littérature, d'un rôle « lubrifiant » à la vapeur d'eau.

Par ailleurs, si nous considérons l'exemple du matériau NG (essais sans chauffage et surtout la famille IV de comportement) nous pouvons constater qu'au fur et à mesure que la température augmente et que la vapeur d'eau se dégage, le frottement commence à augmenter progressivement jusqu'à atteindre un équilibre autour d'une valeur moyenne élevée (jusqu'à 0,45) avec des fluctuations de plus en plus larges, sans usure. En l'absence d'un détachement significatif de particules, ni le troisième corps volumique (car inexistant) ni les premiers corps ne peuvent contribuer à l'accommodation des vitesses (car sinon il y aurait un détachement de particules en l'absence d'écoulements plastiques). Ceci suggère ainsi qu'au fur et à mesure de la désorption de la vapeur d'eau suite à l'augmentation de température, ce sont les complexes superficiels qui vont contribuer davantage à l'accommodation de vitesses jusqu'à ce que cette contribution devienne majoritaire à l'équilibre. Ces complexes superficiels peuvent déjà exister (selon l'histoire tribologique) ou être fraîchement créés suite aux inévitables dégradations des surfaces (même limitées) induites par le frottement.

Or, le frottement est, en général, plus élevé à haute température. Ne possédant pas les mêmes propriétés physico-chimiques que la vapeur d'eau physisorbée, la capacité d'accommodation des vitesses des complexes superficiel n'est donc pas de la même « efficacité » que la vapeur d'eau. Dans la littérature, la capacité d'accommoder des vitesses des complexes superficiels (oxygénés ou hydrogénés) a été évoquée et une certaine capacité de « protection contre l'usure et de lubrification » a été, d'ailleurs, attribuée à l'oxygène et à l'hydrogène (cf. Chapitre I). Une des raisons possibles de cette différence d'efficacité est que les complexes superficiels sont constitués par des groupes d'atomes chimisorbés et par conséquent leurs liaisons avec le substrat sont beaucoup plus fortes, ce qui ne leur permet

pas d'avoir la mobilité des molécules de vapeur d'eau. De ce fait, nous pouvons aussi déduire que les interactions adhésives (type acido-basique par exemple) que peuvent produire ces complexes peuvent avoir une influence plus importante. Par ailleurs, comme il est possible d'avoir différents types de complexes superficiels (nature, quantité et distribution superficielle) et selon les conditions locales de contact (surfaces plus ou moins lisses...), **ces complexes peuvent avoir différents aptitudes et capacités d'accueillir les vitesses**. Nous pouvons imaginer que cette capacité d'accueillir les vitesses pourrait être à la manière d'un « balai brosse » formé par ces complexes superficiels. L'accueil des vitesses par les écrans est certainement favorisée par le comportement fortement élastique du matériau. Ce dernier, bien qu'il soit hétérogène, peut créer localement une multitude de zones de contact ayant une bonne conformité géométrique et suffisamment plates suite aux différences de déformation des fibres et de la matrice en pyrocarbone en réponse à la charge appliquée (mis en évidence par les observations AFM du Chapitre III).

La nature et la quantité des complexes superficiels dépendent des conditions thermodynamiques locales, du site d'adsorption (créé par la dégradation du matériau ou la désorption du complexe existant) et de la composition gazeuse locale. Toute variation de température peut aussi avoir des conséquences plus ou moins importantes sur leur stabilité. Il est donc envisageable que des changements observés du comportement tribologique des matériaux (le coefficient de frottement, ses fluctuations et la vitesse d'usure) soient dus à des changements de la nature des complexes existants soit par remplacement suite à un effet « plumage », soit par création de nouveaux complexes sur des sites d'adsorption fraîchement créés ou bien encore par des réactions chimiques avec les gaz environnants et entre sites voisins. M.François a évoqué ces deux dernières possibilités comme explication du dégagement de la vapeur d'eau à très haute température (jusqu'à 800°C) lors d'expériences de désorption programmée sur des débris de troisième corps éjectés [FRAN 03].

Par ailleurs, le fait d'avoir un frottement bas sans usure à haute température (cas de la famille II) laisse supposer qu'il existe une catégorie d'écrans constitués par des complexes superficiels capables d'accueillir les vitesses aussi efficacement que la vapeur d'eau physisorbée. Peut-être les interactions adhésives dans ces conditions sont-elles minimales ou bien y a-t-il une possibilité d'une migration atomique issue de la décomposition des complexes superficiels (tels que les groupes carboxyle, anhydride, lactone) sous l'effet des conditions thermo-mécaniques, ce qui procure une « mobilité moléculaire » dans la couche des complexes superficiels et la rende aussi efficace qu'une couche formée de vapeur d'eau physisorbée.

5.2. Cas du régime d'usure élevée

Si la contribution des écrans à l'accueil des vitesses est facile à appréhender lorsque le régime d'usure est faible avec un débit source de troisième corps quasi nul, en revanche lorsque ce dernier devient très significatif (après la transition brutale)

le rôle des écrans devient très difficile à concevoir dans la mesure où le troisième corps est créé en continu et qu'il circule dans le contact. Nous pouvons cependant penser que la chimie superficielle du troisième corps intervient alors et joue un rôle plus important que ce que nous aurions pu conclure en constatant l'absence d'une couche continue de troisième corps couvrant les surfaces frottantes. Dans le cas du régime d'usure élevée les complexes superficiels des surfaces des premiers corps interagissent directement avec le troisième corps circulant dans le contact. En effet, plus les interactions adhésives entre premiers corps et les particules de troisième corps sont élevées, plus ce dernier est ralenti dans son parcours. Sa durée de vie dans le contact est donc prolongée avant d'en être éjecté. Ceci pourrait ainsi expliquer la variation en fonction de la température de la vitesse d'usure (une partie du § 9 reprendra avec plus de détails l'influence de la température sur les débits du troisième corps).

6. Influence de la température

La température a une très grande influence sur le comportement tribologique des composites C/C. Cependant, comme l'influence de la température affecte simultanément plusieurs paramètres tels que : la dilatation thermique des matériaux (mais dans le cas des composites C/C elle est négligeable dans la gamme de température de notre travail), les phénomènes d'adsorption, les réactions chimiques. Ceci complique la compréhension et l'interprétation des phénomènes liés à la variation de température, observés notamment dans le cas du régime d'usure élevée. A partir des paragraphes précédents nous pouvons déduire le rôle de la température selon l'intervalle considéré :

- lorsque la température reste faible ($< 180-200^{\circ}\text{C}$), l'usure est très faible et le frottement est toujours bas et non réactif (dans les conditions d'essais choisies). La vapeur d'eau physisorbée forme en effet une couche capable d'accommoder les vitesses. La température locale réelle au cours du frottement d'une zone donnée influencera ainsi la désorption de cette vapeur d'eau physisorbée sur les surfaces frottantes et dans la porosité interne du matériau (lors de l'échauffement du volume du matériau). La composition de l'atmosphère locale du contact au voisinage de la zone considérée serait donc dépendante de ce dégagement de vapeur d'eau (donc indirectement de l'évolution de la température), ce qui peut faire évoluer le frottement. Effectivement, nous avons souvent observé une diminution progressive plus ou moins rapide du frottement dès le démarrage du chauffage qui favorise la désorption de la vapeur d'eau des surfaces du matériaux (mesures spectrométriques). Serait-elle due à un gain de mobilité des molécules au sein de la couche physisorbée ou bien due à l'augmentation de la teneur en eau de l'atmosphère du contact, d'où dans les deux cas une « meilleure efficacité » dans l'accommodation des vitesses ?
- lorsque la température augmente ($> 200^{\circ}\text{C}$) sous l'effet du frottement mais surtout sous l'effet du chauffage additionnel, la vapeur d'eau physisorbée se dégage notablement, sa

vitesse de dégagement diminuant après avoir atteint son maximum rapidement. Dans de nombreux cas (familles I, II et III), l'augmentation continue de la température provoque la transition vers le régime d'usure élevée avec un frottement réactif, mais dans d'autres cas (famille IV) le régime d'usure reste faible même si le coefficient de frottement augmente. La température est donc **importante mais n'est pas systématiquement suffisante** pour déclencher la transition. **Il faut donc d'autres conditions pour favoriser le déclenchement de la transition.**

En variant, la température agit sur la cinétique des réactions chimiques, sur la cinétique de formation des complexes superficiels, sur leur stabilité et sur leur nature. Les interactions adhésives dans le contact peuvent donc évoluer et modifier ainsi les sollicitations dans le contact, d'où des variations plus ou moins importantes observées du frottement et de la vitesse d'usure (comme déjà discuté au § 5 précédent). Par ailleurs, dans le cas où l'usure est faible (cas de la famille II par exemple) l'influence de la variation de la température essentiellement sur l'évolution de la chimie superficielle (dégagement de la vapeur d'eau physisorbée, formation des complexes superficiels ou leur modification...) peut expliquer l'augmentation progressive du coefficient de frottement jusqu'à atteindre (plus ou moins rapidement) un certain équilibre autour de valeurs élevées sans usure du matériau. Dans la bibliographie, l'augmentation progressive du frottement a été attribuée à l'augmentation de l'aire réelle du contact suite à une usure douce. Or une telle augmentation n'est observée que dans le cas du matériau NG dans le cas d'essais de longue durée. De plus, l'usure devrait être mesurable pour que l'aire réelle puisse augmenter sensiblement. Ainsi cette interprétation n'est pas satisfaisante.

Ainsi, le paramètre température ne doit pas être considéré uniquement en terme de valeur mais aussi en terme de **variations et de flux thermiques**. Les propriétés thermiques des matériaux (conductivité thermique notamment) et les conditions du contact (sévérité du contact, sa géométrie, échauffement des surfaces par frottement ou par un apport thermique externe...) ne peuvent être ignorés puisqu'ils déterminent les flux thermiques dans le volume des premiers corps et les gradients de température dans leur « peau ». Par là, ils ont une influence directe sur la chimie superficielle des surfaces antagonistes et leurs cinétiques de formation et d'évolution.

7. Déclencheur de la transition

La bibliographie propose plusieurs points de vue sur le déclenchement de la transition brutale de frottement (cf. Chapitre I). En effet, l'hypothèse la plus citée, suppose que sous atmosphère ambiante le paramètre déclencheur de la transition de frottement serait la désorption totale de la vapeur d'eau physisorbée des surfaces frottées. Or des essais réalisés sur le matériau NG ont montré qu'une température très élevée ($> 450^{\circ}\text{C}$), température à laquelle la vapeur d'eau ne peut plus être considérée comme physisorbée, peut être insuffisante pour obtenir la transition brutale de frottement (cf. Chapitre IV). Ce qui

signifie que cette transition brutale n'est pas simplement liée à une désorption totale de la vapeur d'eau. Par ailleurs, à partir des résultats obtenus, une concomitance des déclenchements de la transition brutale de frottement, du détachement de particules et le dégagement de CO₂, a été observée. L'ordre chronologique réel de ces événements ne peut être déterminé à partir des mesures réalisées. En revanche, en tenant compte des différents constats et interprétations présentés aux paragraphes précédents, deux hypothèses peuvent être avancées :

- **1^{ère} hypothèse** : le déclenchement de la transition est provoqué par la réactivité du carbone sous l'effet de l'élévation de la température probablement beaucoup plus élevée que celle qui est mesurée. Cette réactivité se manifeste par les dégagements gazeux (CO et CO₂) et la consommation de O₂ et H₂O. Cette dernière ne peut plus jouer son rôle d'accommodation des vitesses, d'où l'accroissement brutal du frottement et des contraintes mécaniques provoquant ainsi le détachement de particules.
- **2^{ème} hypothèse** : un détachement significatif de particules se déclenche créant ainsi un nombre élevé de liaisons pendantes très énergétiques qui ne peuvent être totalement saturées immédiatement ce qui entraîne l'accroissement brutal des interactions adhésives entre les premiers corps et augmente ainsi considérablement le frottement.

En examinant les différents comportements tribologiques après la transition de frottement, des contradictions avec la première hypothèse apparaissent dans le cas des familles II, III et IV de comportement. En effet, si la réactivité du carbone est l'élément déclencheur de la transition brutale alors comment expliquer :

- la baisse du frottement et son retour vers un régime bas juste après la transition avec une température mesurée en augmentation avec le maintien du chauffage en fonctionnement (famille II et III) ?
- le déclenchement de la deuxième transition alors que la température mesurée est en baisse après l'arrêt du chauffage (famille III) ? sachant qu'il est **impossible qu'il y ait un échauffement de la surface parallèlement à une baisse de la température** mesurée puisque ce matériau reste un bon conducteur de chaleur.
- l'absence totale de la transition brutale jusqu'à des températures mesurées très élevées de l'ordre de 480°C (famille IV) nettement supérieure aux températures de transitions mesurées dans le cas des familles I, II et III de comportement (au maximum 320°C pour le matériau NG) ?
- étant donné que le matériau NG est plus sensible à l'oxydation que le matériau G, comment expliquer l'aptitude de ce dernier à déclencher une transition brutale plus facilement ?

En revanche, la deuxième hypothèse concernant le déclenchement de la transition semble être plus convaincante puisque non seulement elle est confirmée par les familles II, III et IV de comportement mais aussi elle n'est pas contradictoire avec les

résultats publiés dans la bibliographie. **La transition brutale serait donc une conséquence du déclenchement d'un détachement de particules significatif provoquant la production d'un nombre très élevé de liaisons pendantes responsables du frottement élevé.** Ceci est donc en accord avec le fait que la transition brutale de frottement marque le passage d'un régime d'usure faible vers le régime d'usure élevée. De plus, cette hypothèse est en accord avec la conclusion du paragraphe 4.2 selon laquelle le troisième corps est le responsable principal du dégagement de CO₂ observé dès sa création d'une manière abondante. Par conséquent, il faudrait examiner les différentes causes susceptibles de provoquer ce déclenchement significatif de détachement de particules pour mieux comprendre le déclenchement de cette transition. Ainsi, comme les visualisations de la piste de frottement le montrent clairement (cf. § 3 du Chapitre III), l'amorçage du détachement de particules est d'abord local puis se propage, il faut donc considérer le problème à une échelle microscopique (ou éventuellement nanométrique) mais tout en restant conscient que l'influence de l'échelle macroscopique globale ne peut être ignorée totalement.

En effet, le détachement de particules traduit, simplement la rupture du matériau sous l'effet des sollicitations imposées, c'est à dire lorsque ces dernières dépassent les contraintes limites admissibles par le matériau. En d'autres termes, **le problème ne se limite pas à la simple présence ou non de vapeur d'eau physisorbée (ou autre vapeur jouant le même rôle) sur les surfaces frottantes des premiers corps ; si cette présence ne permet pas de réduire les contraintes imposées en dessous des contraintes limites du matériau alors il y aura un détachement de particules. Inversement si le matériau peut résister aux sollicitations imposées avec ou sans présence de vapeur d'eau alors il n'y aura pas de détachement de particules indépendamment de la valeur du frottement** (exemple famille IV pour le matériau NG). Effectivement, la désorption de la vapeur d'eau des surfaces frottantes constitue souvent un facteur favorisant le détachement de particules mais il n'est pas l'unique cause du déclenchement de la transition brutale. Ainsi un accroissement des sollicitations mécaniques ou bien des interactions adhésives entre les surfaces antagonistes peuvent être autant de facteurs favorisant le détachement de particules. D'ailleurs, dans la littérature (cf. Chapitre I) plusieurs travaux ont présenté des essais de frottement (ou des simulations de freinage) avec l'obtention d'un régime de frottement haut avec usure élevée dès le début de l'essai à température ambiante du fait de conditions mécaniques très « sévères » (vitesse et charge appliquées très élevées), ce qui a été aussi observé par M.François lors de ses essais d'iso-freinages (en particulier le TF3) sur BETSI dans le cadre du CPR [FRAN 03].

En résumé, tout paramètre (d'origine mécanique ou physico-chimique) pouvant conduire directement ou indirectement à un détachement significatif de particules permettant ainsi la création d'un nombre suffisamment élevé de liaisons pendantes dont la passivation ne peut être totale immédiatement conduit au déclenchement de la transition brutale de frottement. Dans le paragraphe suivant, nous nous focaliserons en particulier sur les mécanismes de détachement de particules au cours du régime d'usure élevée.

8. Mécanismes de détachement de particules

Nous avons pu conclure à travers les expertises des surfaces frottées qu'il existe des mécanismes de détachement de particules donnant naissance à des particules élémentaires de différentes tailles allant de l'échelle micrométrique (microparticules) à l'échelle nanométrique (nanoparticules). Dans ce paragraphe nous proposerons une vue générale du détachement de particules en intégrant les différents mécanismes observés propres aux fibres et à la matrice. Rappelons d'abord que les fibres et la matrice ne se dégradent pas de la même manière et que l'orientation par rapport à la surface et à la direction du frottement ainsi que le voisinage de chacune de ces entités sont très importants vis à vis de ce comportement.

8.1. Cas des fibres

Les fibres sont l'armature du matériau qui donne au composite final sa tenue mécanique, elles sont donc sensées résister aux sollicitations mécaniques subies par le matériau. Mais comme il existe des processus de dégradation du matériau lors du frottement qui se produisent à des échelles nanométriques (très inférieures aux dimensions des fibres), cette importance de la tenue mécaniques des fibres par rapport à celle de la matrice diminue. Toutes les fibres usées, qui restent en place dans les premiers corps, quelle que soit leur disposition sont bien polies (résultat confirmé par AFM). Elles sont donc une source importante de nanoparticules indépendamment de leur orientation. Par contre, les autres mécanismes donnant naissance aux particules de plus grandes tailles (microparticules) dépendent de l'orientation des fibres. Ces mécanismes seront explicités dans les paragraphes suivants.

8.1.1. Cas des fibres parallèles à la surface frottante

Les fibres qui appartiennent à la catégorie de fibres parallèles à la surface de contact notées **fibres //**, peuvent être en réalité faiblement inclinées. Elles sont représentées dans les photos en MOLP par des ellipses dont la longueur du grand axe est très supérieure au diamètre de la fibre (environ 7 μm). Les essais interrompus nous ont montré à l'aide de l'analyse d'images une petite différence dans le détachement de morceaux de fibres à partir de celles qui sont perpendiculaires et de celles qui sont parallèles à la direction de frottement (cf. Chapitre III). L'orientation par rapport à la direction de frottement de cette catégorie de fibres semble donc influencer sur la taille des particules détachées du fait de la dépendance des sollicitations subies par les fibres de la direction du frottement. Les différents cas de détachement de morceaux de fibres (particules micrométriques) sont schématisés dans la Figure 128 ci-dessous.

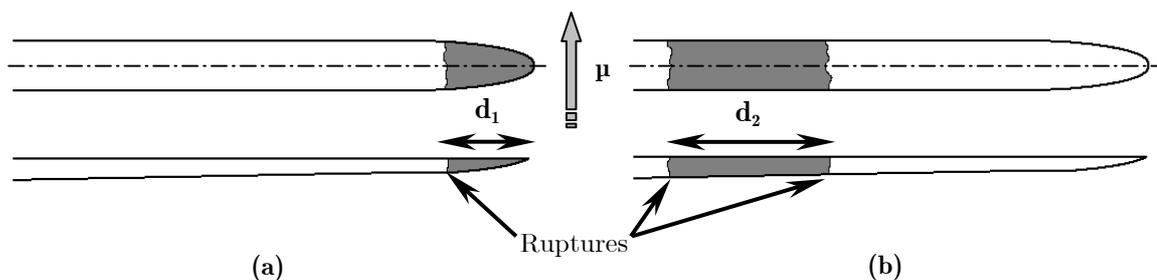


Figure 128. Détachement de morceaux à partir de (a) l'extrémité et (b) du milieu d'une fibre // perpendiculaire à la direction du frottement (Vues de dessus et en coupes longitudinales)

Les zones de rupture des fibres // perpendiculaires au frottement se situent en général à l'extrémité ou vers le milieu (dans la continuité d'une large rayure par exemple) avec une taille des morceaux détachés de l'ordre de quelques micromètres. Les distances d_1 et d_2 sont donc variées et dépendent, a priori, du voisinage immédiat de la fibre en question. En effet, plus l'appui arrière (par rapport au sens du frottement) supportant la fibre est rigide (module d'Young élevé) plus courte est la partie sollicitée de la fibre par flexion sous l'effet du cisaillement et plus petit sera le morceau détaché. Ce mode de rupture par flexion est déjà signalé par S.Jouannigot dans ses essais de nano-rayures [JOUA 03]. Le même phénomène est valable pour le cas d'une rupture à l'extrémité sauf que dans ce cas il est plus facile de casser la fibre car il y a un seul point de rupture et non pas deux.

Dans le cas où les fibres // sont parallèles à la direction du frottement et particulièrement lorsque le sens de frottement est face à l'extrémité de la fibre (ayant généralement une très faible inclinaison par rapport à la surface de frottement), il est possible que le frottement entraîne le soulèvement de la fibre ce qui peut provoquer sa rupture par flexion. La Figure 129 ci-dessous en montre une présentation schématique.

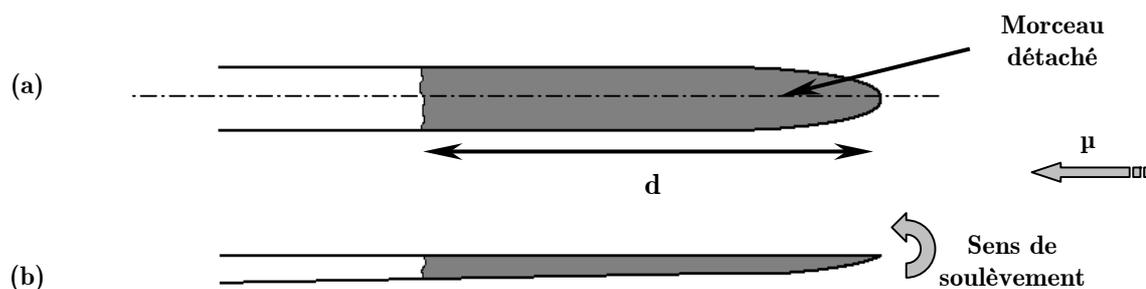


Figure 129. Rupture des fibres // parallèles au sens du frottement :
(a) vue de dessus et (b) vue en coupe longitudinale

L'analyse d'images nous a montré que la probabilité de détachement des morceaux de fibres // sous forme de microparticules était pratiquement indépendante de leur orientation, parallèle ou perpendiculaire au frottement. En revanche, la longueur d déterminant la taille de l'extrémité détachée dépendra surtout de l'inclinaison de la fibre par rapport à la surface. Par ailleurs, notons que dans le cas des fibres // (indépendamment de

leur orientation par rapport à la direction de frottement), plus une fibre est usée par le processus de polissage, plus sa section est réduite, plus les mécanismes de rupture décrits dans ce paragraphe sont favorisés. **Le détachement de morceaux de fibres (formant des microparticules) n'est donc pas complètement indépendant du processus de détachement des nanoparticules (polissage).**

8.1.2. Cas des fibres perpendiculaires à la surface frottante

Rappelons que la proportion des fibres perpendiculaires à la surface frottante notées **fibres \perp** est inférieure à celle des fibres **//** et que la plupart des macroporosités se trouvent aux bords des faisceaux de fibres **\perp** (ayant la forme des yeux). A l'issue des essais de frottement avec usure élevée, l'observation des surfaces frottées nous a permis de distinguer deux cas de détachement de microparticules (cf. Figure 130) à partir des fibres **\perp** en plus du processus de polissage commun aux fibres **//** générant des nanoparticules. Cependant, ces processus restent rares et le polissage des fibres **\perp** semble être la principale source de détachement de particules à partir de cette catégorie de fibres.

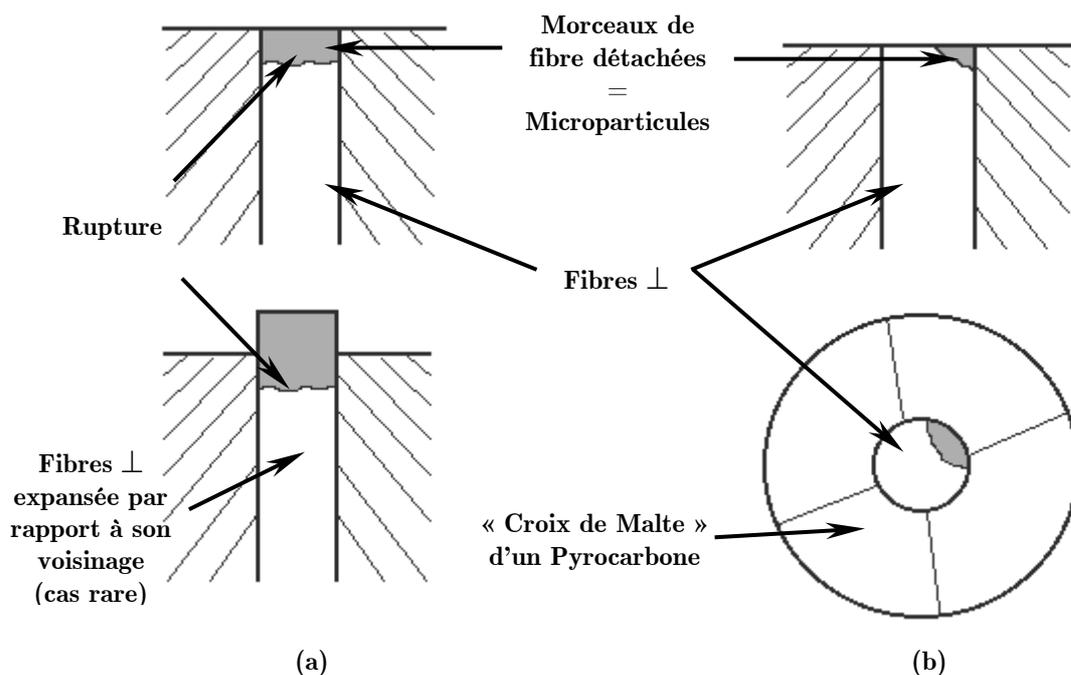


Figure 130. Mécanismes de détachement de microparticules à partir des fibres \perp par rupture : (a) de la section entière ou (b) d'une partie de la section de la fibre considérée

Les mécanismes de détachement des microparticules consiste, en effet, à la rupture de la fibre sur toute ou une partie de sa section suite aux sollicitations subies dues au frottement. Dans le premier cas, la rupture est située à une profondeur plus ou moins importante de la surface (Figure 130 (a)) et génère un morceau complet d'une fibre. La profondeur dépend de sa longueur d'expansion par rapport à la surface (suite à une traction mécanique ou de la dégradation de son voisinage par exemple) ce qui favorise sa rupture par traction/flexion. Dans le deuxième cas, il s'agit plutôt d'une rupture superficielle d'un bout

de la fibre sur une partie de sa section (Figure 130 (b)) générant des microparticules de petite taille comparables à celles obtenues lors du détachement d'une extrémité d'une fibre //.

La direction de frottement ne semble pas avoir une influence importante dans les mécanisme de détachement de microparticules à partir des fibres \perp . Toutefois, nous avons constaté que les fibres \perp isolées ou se trouvant au bord d'une macroporosité (donc entourées d'une grande épaisseur de pyrocarbone) sont a priori souvent dégradées. Elles ont ainsi une aptitude à générer des microparticules plus facilement que les fibres appartenant à un faisceau dense de fibres \perp . Le voisinage immédiat d'une fibre \perp (macroporosités, pyrocarbone plus ou moins épais...) peut donc, selon le sens du frottement, influencer la dégradation de cette dernière.

En comparaison par rapport aux fibres //, les fibres \perp génèrent très peu de microparticules non seulement à cause de leur faible proportion mais aussi du fait de leur faible surface mise en jeu dans le contact.

8.1.3. Cas des fibres inclinées

Pour une fibre ayant un angle d'inclinaison α par rapport à la surface frottante (la section d'une telle fibre est visible à la surface frottée sous forme d'une ellipse plus ou moins allongée en fonction de l'angle α), le cas de rupture le plus répandu est celui de son extrémité du côté de la faible section de la fibre comme le montre la Figure 131 ci-dessous.

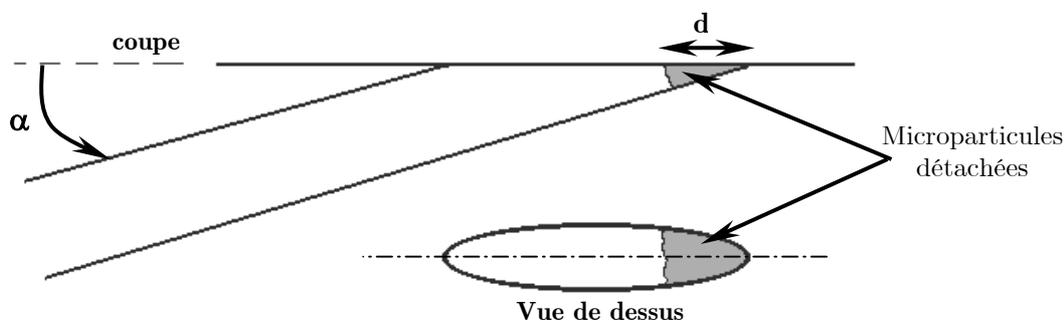


Figure 131. Rupture des fibres inclinées par rapport à la surface frottante

La dimension d de l'extrémité arrachée dépendra principalement de l'angle α , de la direction de frottement et de l'appui arrière (par rapport au sens frottement) de la fibre considérée. En effet, nous pouvons considérer le cas des fibres inclinées comme étant un cas intermédiaire entre les fibres // et les fibres \perp .

8.1.4. Conclusion

Les mécanismes de détachement de microparticules (morceaux) à partir des fibres dépendent surtout de l'orientation de la fibre par rapport à la surface de frottement (angle d'inclinaison) mais aussi de son orientation par rapport au frottement et de son voisinage immédiat. Les fibres // et inclinées semblent générer le plus de microparticules du fait de leurs grandes surfaces mises en jeu dans le contact contrairement aux fibres \perp . Les détachements de microparticules sont dus à la rupture de la fibre par traction/flexion, sous l'effet des sollicitations de frottement. De ce fait, le processus de polissage générant les nanoparticules ne peut être complètement découplé de ces mécanismes puisque la rupture d'une fibre donnée est favorisée par la réduction de sa section par le processus de polissage. Dans le cas des fibres \perp , les détachements de microparticules (rupture) et de nanoparticules (polissage) sont évidemment pratiquement indépendants.

Dans tous les cas de figures, remarquons que pour détacher les microparticules (morceaux de fibres) il faut non seulement provoquer la rupture des fibres mais aussi **casser les liaisons fibres/matrice**, d'où l'importance de cette dernière dans le processus de dégradation des matériaux. Comme l'architecture fibreuse entre les deux matériaux étudiés est identique, la liaison fibre/matrice pourrait contribuer à expliquer l'usure plus faible du matériau NG par rapport au matériau G dans les mêmes conditions opératoires, puisque ce dernier possède la liaison fibre/matrice la plus faible des deux matériaux.

Par ailleurs, indépendamment de la nature du matériau les études publiées sur l'oxydation des composites C/C (cf. Chapitre I) ont montré que les gaz oxydants s'attaquent en premier à l'interface fibre/matrice ce qui signifie que cette dernière constitue le point faible du matériau, à la fois mécaniquement et physico-chimiquement.

8.2. Cas de la matrice

Tout d'abord, rappelons que le processus de polissage concerne aussi le pyrocarbone tout comme les fibres, même si le pyrocarbone présente deux « états » de surface, l'un presque aussi lisse que celui des fibres, l'autre beaucoup plus « rugueux » du fait de dégradations plus ou moins importantes. Le pyrocarbone génère ainsi des nanoparticules mais aussi des microparticules dont la taille est limitée par les dimensions de l'entité mère dégradée à la surface du matériau. Cependant, les mécanismes de détachement de microparticules à partir de la matrice ne peuvent être appréhendés et décrits de façon simple du fait de la multitude de dispositions et de dimensions du pyrocarbone entre les fibres. Nous discuterons dans ce paragraphe quelques cas de dégradations rencontrés lors des expertises des surfaces frottées.

Lors des expertises des surfaces usées il est plus fréquent de rencontrer du pyrocarbone dégradé sur place qu'une porosité laissée par des microparticules détachées, ce qui signifie que le polissage arrive à « effacer » rapidement ces microporosités (du fait de

leur faible profondeur) ou bien simplement que le polissage est le principal mécanisme de détachement de particules à partir de la matrice. Les dégradations sur place telles que les microfissures et les exfoliations des plans graphitiques seraient ainsi des étapes préliminaires à ce mécanisme de polissage.

Le phénomène d'exfoliation a été observé d'une manière importante sur les surfaces frottées selon un régime d'usure faible (familles II et IV), semble-t-il plus souvent que dans le cas d'un régime d'usure élevée (cf. § 4 du Chapitre IV). Au MEB ce phénomène est bien visible (même à faible grossissement) et dépend de l'orientation des plans graphitiques constituant le pyrocarbone par rapport à la direction et au sens du frottement ainsi que leur inclinaison par rapport à la surface frottante. En effet, il est facile d'écartier mécaniquement (sous l'effet du cisaillement dû au frottement) un ensemble de paquets de plans de graphène lorsque leur inclinaison est favorable au sens du frottement ou bien si leur appui arrière (par rapport au sens du frottement) ne permet pas de bloquer cet écartement. Ainsi une fibre peut constituer un appui empêchant ou limitant l'exfoliation de son pyrocarbone alors qu'au bord d'une macroporosité ce ne sera pas le cas.

La Figure 132 présente quelques représentations schématiques montrant l'influence de l'inclinaison et du voisinage d'un pyrocarbone sur l'exfoliation de ses plans graphitiques. Ainsi, comme dans le cas des fibres le voisinage et l'orientation d'un pyrocarbone peuvent influencer sa réponse aux sollicitations imposées par le frottement. Ajoutons que, lorsque l'usure atteint le pyrocarbone à son extrémité inférieure, par exemple dans le plan P représenté sur la Figure 132, son comportement est encore différent puisque ses plans sont parallèles au plan de polissage, il ne peut y avoir d'exfoliation mais certainement polissage avec détachement de nanoparticules.

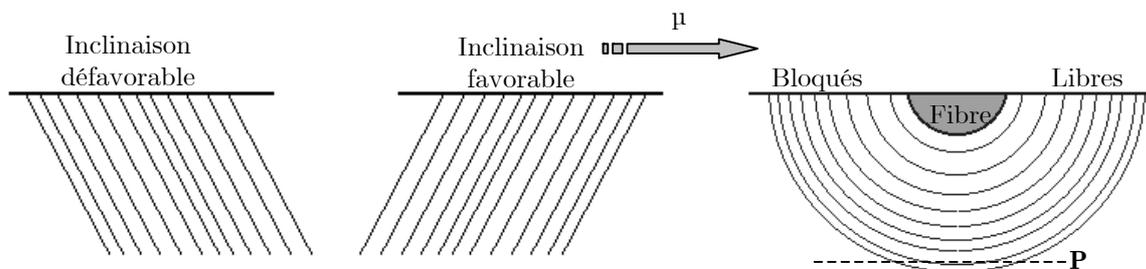


Figure 132. Influence de l'inclinaison et du voisinage des paquets de plans de graphène sur son exfoliation sous l'effet du frottement (vues en coupes transversales)

L'exfoliation des paquets de plans de graphène pourrait être aussi une conséquence de leur rupture par flexion à une certaine profondeur sous l'effet du frottement plutôt qu'un simple écartement, comme le montre la Figure 133 ci-dessous.

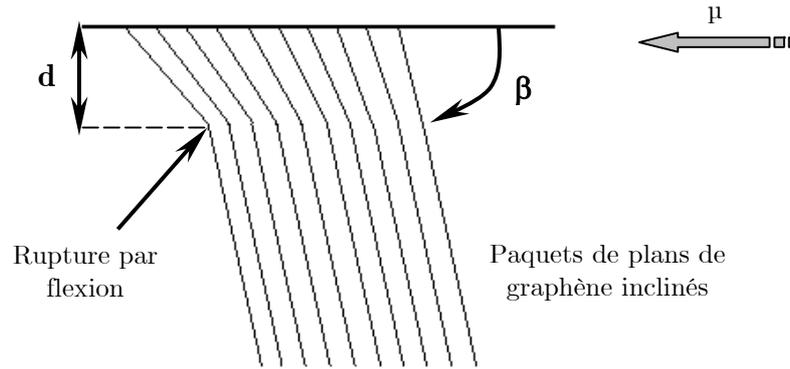


Figure 133. Schéma d'un exemple d'une rupture en profondeur des plans de graphène

Si la profondeur de rupture d est très faible (quelques nanomètres) alors l'exfoliation sera difficilement distinguée au MEB mais par l'effet du contraste toute la zone sera contrastée en gris clair, ce qui est très fréquemment observé. Si la profondeur d augmente alors l'écartement des paquets de plans de graphène devient plus important donc plus visible au MEB et même au MOLP. Dans ce cas, les particules détachées seront de plus grande taille. Ce phénomène pourrait donc constituer un mécanisme précurseur pour le détachement à la fois des microparticules et des nanoparticules à partir du pyrocarbone. Or, la profondeur de rupture dépend essentiellement de l'orientation (angle β), du sens de frottement et du voisinage du pyrocarbone considéré (latéralement mais aussi en profondeur)

Par ailleurs, notons aussi que des effets physico-chimiques (intercalation d'oxygène ou de vapeur d'eau signalée dans les travaux théoriques de A.Incze [INCZ 02] dans le cadre du CPR) pourraient aussi favoriser l'écartement des paquets de plans de graphène d'un pyrocarbone, mais elles ne devraient pas provoquer des écarts aussi importants (bien visibles en MOLP à grossissement moyen) que ceux obtenus sous l'effet d'actions mécaniques. Les exfoliations constatées des plans de graphène sont donc principalement le résultat des sollicitations mécaniques dues au frottement et les effets physico-chimiques joueraient éventuellement un rôle secondaire en favorisant ces écartements.

Nous voyons qu'à chaque situation particulière, le pyrocarbone répondra de façon spécifique aux diverses sollicitations associées au frottement. En effet, comme dans le cas des fibres l'orientation et le voisinage du pyrocarbone s'avèrent très importants pour la réponse aux sollicitations, pour la dégradation et pour la rupture du pyrocarbone.

8.3. Conséquences sur « l'usure d'ensemble » du matériau

D'après l'analyse des mécanismes de détachement de microparticules nous avons conclu que ce dernier dépend de la nature et de l'orientation de chaque entité par rapport à la surface frottante, à la direction et au sens du frottement. Chacune des entités possède

ainsi sa propre réponse aux sollicitations mécaniques associées au frottement et aux conditions locales du contact (géométrie locale, présence de troisième corps circulant...). En outre, nous avons pu mettre en évidence l'importance du voisinage immédiat de chaque entité notamment celui qui constitue son « appui arrière » par rapport au sens de frottement. Ainsi, la présence de porosités (naturelles ou créées par le détachement de particules), la densité des fibres dans la zone considérée (qui détermine l'épaisseur du pyrocarbone entre les fibres plus ou moins éloignées) sont des paramètres qui contribuent significativement à la réponse mécanique et donc à la rupture de l'entité sollicitée. Par ailleurs, il est important de signaler que pour détacher un morceau de fibre il faut obligatoirement casser sa liaison avec la matrice et provoquer sa propre rupture. Le comportement de la liaison fibre/matrice est donc primordial pour favoriser ou non l'arrachement des fibres. Des réactions physico-chimiques peuvent en plus intervenir en affaiblissant ces liaisons et favoriser ce processus de détachement de particules.

Au contraire, le phénomène de polissage qui est la conséquence d'un détachement de nanoparticules, est commun aux fibres et à la matrice indépendamment de leurs orientations par rapport au sens du frottement et par rapport à la surface frottante. De plus, pour arriver à user uniformément (au sens géométrique) le matériau malgré son hétérogénéité, le processus de polissage est certainement le **principal mécanisme de détachement de particules des composites C/C**. Les autres mécanismes qui lui sont concomitants n'en sont pas entièrement indépendants puisque, comme nous l'avons montré dans le paragraphe 8.1.1, le polissage permet de réduire en continu la section des fibres // (majoritaires) ce qui favorise leur rupture et fournit ainsi des microparticules en laissant des microporosités à leur place. Par ailleurs, la circulation d'agglomérats de particules de différentes tailles dans le contact peut aussi contribuer au détachement de particules en laissant des rayures d'abrasion de différentes tailles sur les premiers corps traçant leurs parcours avant leur éjection.

9. Le troisième corps

Dans le cadre du CPR, des études du comportement des agglomérats du troisième corps par profilométrie 3D ont été réalisées (ne sont pas présentées pour des raisons de confidentialité). Rappelons aussi que dans la littérature des études relatives à des contacts Disque/Disque ont pu montrer une corrélation entre l'évolution de la morphologie du troisième corps et celle du frottement (cf. Chapitre I). Cependant, les résultats de ces études ne peuvent être vérifiés dans le cas de notre étude ne serait-ce que du fait des différentes conditions appliquées et des différents tribomètres utilisés. Mais c'est surtout, du fait que lors des expertises réalisées sur les surfaces frottées, nous avons constaté que les particules de troisième corps ne forment pas une couche « tartinée » ni d'agglomérats couvrant les surfaces des premiers corps. Elles sont, en effet, exclusivement piégées (plus ou moins compactées) dans toutes les porosités naturelles ou créées par la dégradation des premiers corps.

A priori, selon ces constats les particules de troisième corps ne devraient pas jouer un rôle notable dans le contact. Cependant, les observations des surfaces sont effectuées après la fin des essais donc nous ne pouvons évaluer réellement vrai rôle des particules de troisième corps en dynamique au cours de leur vie dans le contact (création, circulation et éjection). Les quantités de particules de troisième corps mises en jeu dans les deux régimes d'usure faible et élevée sont très différentes. L'importance du rôle du troisième corps volumique (site \mathbf{S}_3) dépend donc du régime d'usure considéré notamment celui de l'usure élevée où le détachement de particules est considérable.

9.1. Cas du régime d'usure faible

Comme nous l'avons constaté, au cours de ce régime, l'usure est quasi-nulle avec généralement un frottement bas à basse température et plus ou moins élevé (après une hausse progressive sans transition brutale) à haute température. Dans ce cas, l'accommodation de vitesses est assurée essentiellement par les écrans (mécanisme $\mathbf{S}_{2,4}$ \mathbf{M}_3) formées par la vapeur d'eau et/ou les complexes superficiels. Leur quantité et leur efficacité dépendent localement de la température réelle, de la composition gazeuse ainsi que de la géométrie locale du contact. Le détachement de particules est très limité et le troisième corps créé est constitué majoritairement de particules individualisées de grande taille (extrémités de fibres...). Cette faible quantité créée de troisième corps (débit source \mathbf{Q}_s) est piégée dans les macroporosités rencontrées au cours de son parcours sous forme pulvérulente (débit interne \mathbf{Q}_i). La quantité de particules éjectées du contact (débit d'usure \mathbf{Q}_u) reste ainsi négligeable. L'équation des débits de troisième corps peut donc s'écrire dans ce cas :

$$\mathbf{Q}_s \approx \mathbf{Q}_i = \varepsilon \text{ donc } \mathbf{Q}_u \approx 0 \quad (10)$$

Du fait de la faible quantité de particules détachées qui constitue le troisième corps « volumique » (site \mathbf{S}_3), il ne peut jouer un rôle important dans ce cas de figure. En revanche, c'est le comportement des écrans qui est déterminant (sites $\mathbf{S}_{2,4}$).

9.2. Cas du régime d'usure élevée

Au cours de ce régime, le frottement est systématiquement haut ($>0,3$) avec dusting et dégagement de CO_2 (cf. § 4.2 de ce chapitre). Le troisième corps est créé en continu et en quantité importante notamment dans le cas du matériau G. Cette abondance de troisième corps suggère donc qu'il puisse jouer un rôle au cours de son transit dans le contact. Dès leur création les particules circulant dans le contact peuvent contribuer à l'accommodation des vitesses en formant des « agglomérats mobiles » s'intercalant entre les zones de contact direct entre les premiers corps. Effectivement, en créant des rayures de différentes tailles sur les surfaces des premiers corps elles participent en outre au détachement de particules par abrasion. Sans oublier que le colmatage complet de la

majorité des porosités par ces particules de troisième corps peut augmenter la surface réelle de contact ce qui entraîne probablement à la modification de la répartition des charges.

Concernant l'accommodation des vitesses durant ce régime d'usure élevée, plusieurs sites sont possibles et ils sont répartis selon les conditions locales du contact :

- Dans le cas d'un contact direct entre premiers corps (y compris le troisième corps colmatant les porosités), ces derniers accommodent les vitesses par leur déformation élastique ($\mathbf{S}_{1,5} \mathbf{M}_1$) et par leur rupture donc par le détachement de particules selon les mécanismes décrits au paragraphe 8 ($\mathbf{S}_{1,5} \mathbf{M}_2$),
- Lorsque les conditions locales sont favorables pour la formation des complexes superficiels stables en l'absence d'un détachement de particules localement sur des zones de la surface lisses. Ces complexes superficiels peuvent jouer leur rôle d'écrans et peuvent ainsi contribuer à l'accommodation des vitesses ($\mathbf{S}_{2,4} \mathbf{M}_3$),
- Pendant leur circulation dans le contact les particules de troisième corps contribuent localement à la portance comme expliqué plus haut ($\mathbf{S}_3 \mathbf{M}_3$).

Notons toutefois que les contributions des différents sites dans l'accommodation des vitesses ne sont pas égales et que plus le débit source de troisième corps (site \mathbf{S}_3) est important plus sa contribution est élevée au détriment de celles des complexes superficiels (sites $\mathbf{S}_{2,4}$) et des premiers corps (sites $\mathbf{S}_{1,5}$). Dans le cas du matériau G les particules de troisième corps auraient ainsi un rôle plus important que dans le cas du matériau NG où la quantité de troisième corps produite est plus faible.

Les mécanismes de détachements de particules identifiés à partir de l'examen des surfaces frottées sont variés et donnent naissance à des particules de troisième corps de différentes tailles (micro et nanométriques). Dans le cas des particules micrométriques, les différences de ces dernières proviennent notamment de leurs origines (fibres ou matrice). Cette différence est probablement beaucoup moins importante concernant les particules nanométriques qui devraient être similaires indépendamment de leur origine. Le débit source de troisième corps \mathbf{Q}_s est donc divisé en trois composantes :

- le débit source issu du détachement de particules micrométriques en provenance des fibres (extrémités et morceaux de fibres) noté $(\mathbf{Q}_s)_f^{mm}$,
- le débit source issu du détachement de particules micrométriques en provenance de la matrice noté $(\mathbf{Q}_s)_m^{mm}$,
- le débit source issu du détachement de particules nanométriques noté $(\mathbf{Q}_s)_{f,m}^{nm}$.

Toutes ces particules circulent dans le contact dès leur création, mais pendant le régime permanent et pour des sollicitations mécaniques globales constantes (vitesse du disque et charge normale du pion), leur vitesse de circulation devrait dépendre très probablement des interactions adhésives opérant à la fois entre particules elles-mêmes

(déterminantes pour la cohésion des agglomérats) et entre ces dernières et les surfaces des premiers corps (déterminantes pour leur adhésion à ces surfaces). Parallèlement à leur circulation, les particules de troisième corps sont piégées dans les porosités naturelles ou fraîchement créées par le détachement de particules sur les premiers corps. Le débit interne Q_i du troisième corps est donc, lui aussi, divisé en deux parties :

- le débit interne de circulation Q_i^{cir} tenant compte de la vitesse de circulation des agglomérats de troisième corps (plus la vitesse de circulation est élevée, plus il est important)
- le débit interne de piégeage $Q_i^{piég}$ tenant compte de la partie piégée des particules de troisième corps dans les porosités rencontrées au cours de leur circulation

Si à la sortie du contact les particules de troisième corps ne sont pas éjectées (débit d'usure par éjection Q_u^{ej}), elles resteront donc piégées dans les porosités des premiers corps et s'introduiront de nouveau dans le contact au nouveau cycle de rotation (débit de recirculation Q_r). De plus, durant leur transit dans le contact une partie du carbone des particules de troisième corps réagit avec l'oxygène et/ou la vapeur d'eau disponibles localement pour se gazéifier et dégager du CO et du CO₂ (débit d'usure par gazéification Q_u^{gaz}). L'équation des débits du troisième corps dans ce régime d'usure élevée s'écrit donc :

$$[(Q_s)_f^{mm} + (Q_s)_m^{mm}] + (Q_s)_{f,m}^{mm} + Q_r = (Q_i^{cir} + Q_i^{piég}) + (Q_u^{ej} + Q_u^{gaz}) \quad (11)$$

$$\underbrace{Q_s^{mm}} + \underbrace{Q_s^{mm}} + Q_r = Q_i + Q_u \quad (12)$$

$$Q_s + Q_r = Q_i + Q_u \quad (13)$$

A partir de cette équation, nous remarquons l'étroite relation entre le débit source et le débit interne de troisième corps puisque pour un débit d'usure et de recirculation constants (par exemple pendant le régime permanent d'usure élevée), le débit source dépend du débit interne donc du piégeage et de la vitesse de circulation des particules de troisième corps. Ce qui signifie que toute modification du débit interne de troisième corps entraîne la modification notamment du débit source et a fortiori du débit d'usure par la suite. Cet aspect est très important dans le cas des composites C/C car nous savons que les effets physico-chimiques (interactions des matériaux avec leur environnement gazeux du contact, présence de liaisons pendantes...) influencent la réactivité des particules de troisième corps, leur cohésion et leur adhésion avec les surfaces des premiers corps. En d'autres termes ils influencent Q_i .

9.3. Evolution des débits de 3^{ième} corps

A partir des résultats des essais interrompus présentés au Chapitre III et selon l'analyse du circuit tribologique proposée aux paragraphes précédents, nous pouvons déduire l'évolution des débits de troisième corps au cours d'un essai de frottement (cf. Tableau 3).

| Étapes | | 1 & 2 | 3 & 4 | 5 | 6 |
|--------|---------------------------|---------------|-------|------|------|
| Débits | Q_s^{mm} | ε | **** | ** | * |
| | Q_s^{nm} | ≈ 0 | **** | **** | **** |
| | Q_r | ε | ▲▲▲ | ▲▲ | ▲ |
| | Q_i^{cir} | ε | • | •• | ••• |
| | $Q_i^{piég}$ | ε | ••• | •• | • |
| | Q_u^{ej} Q_u^{gaz} | ≈ 0 | ◆◆◆ | ◆◆ | ◆ |

Instants de référence dans une courbe type d'un essai selon la famille I de comportement (essais interrompus)

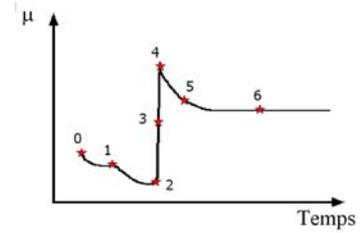


Tableau 3. Evolution des débits de troisième corps lors d'un essai avec usure élevée

Ce tableau contient des appréciations représentées par des symboles dont le nombre est qualitativement proportionnel aux valeurs des débits de troisième corps. Ces symboles permettent donc de représenter l'importance relative des différents débits de troisième corps aux instants d'arrêt de référence sur la courbe de frottement définis lors des essais interrompus (cf. Chapitre III). Ce tableau décrit ainsi l'évolution du circuit tribologique dans le contact tout au long d'un essai avec usure élevée (type famille I), notamment à partir du déclenchement du débit source significatif provoquant la transition de frottement.

Les débits sources Q_s^{mm} et Q_s^{nm} sont très abondants aux étapes 3 et 4 (aussi bien des particules micrométriques que nanométriques sont détachées de manière significative), mais en avançant vers le régime permanent c'est le débit source des particules nanométriques Q_s^{nm} qui devient prépondérant à l'étape 5 jusqu'à sa stabilisation à l'étape 6 au détriment du débit source de particules micrométriques Q_s^{mm} . Ce qui signifie que la taille moyenne des particules élémentaires détachées diminue progressivement à partir de l'étape 4 pour se stabiliser à l'étape 6. Le débit source Q_s^{nm} reste élevé dès son amorçage et pendant toute la durée du régime permanent d'usure élevée. Cependant, nous ne pouvons évaluer avec certitude son évolution, c'est pour cette raison que dans le Tableau 3 nous ne lui avons pas attribué de variation.

Parallèlement, le colmatage des porosités existantes (naturelles ou créées) est très important dès le début de la transition (étapes 3 et 4) puisqu'avant son déclenchement le volume de troisième corps était insuffisant du fait d'un débit source très faible. Mais au fur et à mesure que les porosités naturelles sont colmatées, il ne reste que celles créées à partir du détachement de particules (notamment les traces des morceaux de fibres détachées). Mais comme le débit source Q_s^{mm} diminue progressivement les porosités créées nécessitent de moins en moins de particules pour être colmatées. De ce fait, la composante $Q_i^{piég}$ du débit interne de troisième corps diminue et c'est la composante Q_i^{cir} qui devient prépondérante. Ainsi, le débit interne Q_i dépend essentiellement de la vitesse de circulation des particules dans le contact au cours du régime permanent donc entre autre de leur cohésion et leurs interactions avec les surfaces frottantes.

Quant au débit d'usure, seule une étude quantitative permettra d'évaluer la masse perdue par l'éjection de particules et celle perdue par gazéification du carbone dans le contact (nécessité d'une enceinte étanche). Cependant, d'après les mesures spectrométriques nous avons constaté que la variation du dégagement de CO_2 suit celle du frottement avec un maximum à l'étape 4 puis une baisse progressive en passant par l'étape 5 jusqu'à la stabilisation au cours du régime permanent à l'étape 6. Comme ce sont les particules nanométriques qui ont le potentiel de réactivité le plus élevé, nous pouvons donc penser que la variation du débit source notamment la composante Q_s^{mm} peut suivre une évolution équivalente.

9.4. Conclusion

Les expertises des surfaces frottantes réalisés à l'issue des essais de frottement n'ont pas révélé de couche formée par des particules de troisième corps (S_3) en dehors de celles piégées dans les porosités. Les particules de troisième corps qui circulent dans le contact sont donc pulvérulentes. Pendant leur circulation dans le contact les particules de troisième corps peuvent contribuer à l'accommodation des vitesses et surtout peuvent modifier les compositions locales des gaz dans le contact par leurs gazéification et leurs échanges gazeux importants. Ce qui peut s'avérer extrêmement important pour l'évolution de la chimie superficielle des surfaces frottantes qui influence le comportement tribologique des composites C/C.

L'influence du troisième corps volumique est d'autant plus importante que son débit source est élevée. En effet, une grande quantité de particules produites perturbe le fonctionnement des écrans et consomme les gaz dans le contact au détriment de la passivation des liaisons pendantes créées, puisque ces particules sont plus accessibles aux gaz du contact que les surfaces des premiers corps sur lesquelles elles circulent. De plus, tant que le débit source est abondant les liaisons pendantes créées restent nombreuses et le frottement reste donc élevé. Ainsi, **l'abondance du troisième corps garantie non seulement l'établissement d'un régime d'usure élevée mais aussi l'existence et le maintien du frottement réactif (frottement haut avec dégagement de CO_2)**. Dans le cas du matériau NG, sous les conditions opératoires de cette étude, le débit source de troisième corps était beaucoup plus faible comparé à celui produit dans le cas du matériau G. Ce qui pourrait expliquer l'existence des familles II, III et IV seulement dans le cas du matériau NG. **Ceci signifie qu'il existe d'une valeur seuil de débit source de troisième corps au delà de laquelle un régime d'usure élevée avec un frottement réactif pourrait exister (avec l'obtention d'une transition brutale de frottement) et se maintenir.**

10. Scénario du fonctionnement du contact

10.1. Introduction

A partir des interprétations présentées dans les paragraphes précédents, nous tentons de proposer dans ce paragraphe un scénario du fonctionnement général du contact dans les conditions opératoires choisies au cours de cette étude (cf. Chapitre II). Le scénario concernera les quatre familles de comportement obtenus (cf. Chapitres III et IV).

10.2. Rappels

D'abord, quelques rappels et remarques seront cités afin d'aider à la compréhension de la « logique de construction » du scénario :

- Les matériaux composites C/C sont très hétérogènes. Leurs propriétés thermo-mécaniques et physico-chimiques locales au sein d'un même échantillon peuvent donc varier (présence de porosités, différentes orientations et concentrations de fibres...). La dispersion existe aussi entre échantillons différents et, selon leur histoire tribologique, les surfaces frottantes ont des états initiaux variés.
- D'après la bibliographie (cf. Chapitre I), les vapeurs adsorbées (notamment la vapeur d'eau) sont prépondérantes pour préserver les matériaux carbonés de l'usure élevée et établir un frottement bas, a contrario des essais de frottement sous vide ou sous atmosphère inerte (N_2 , Ar...) au cours desquels le frottement et l'usure sont élevés.
- La famille II de comportement (retour rapide à un frottement bas juste après une transition brutale à haute température) et la famille IV (existence d'un frottement élevé à une température supérieure à $450^\circ C$ sans transition brutale de frottement, ni usure et ni dégagement de CO_2) mettent en cause la notion de *température critique* nécessaire pour le déclenchement de la transition brutale.
- Nous avons pu définir deux régimes de comportement tribologique sous atmosphère ambiante à savoir : un régime d'usure élevée auquel est associé un frottement réactif (avec dégagement de CO_2) **systématiquement** élevé ($\mu = 0,3 - 0,6$) ; et un régime d'usure faible auquel est associé un frottement non-réactif (en général inférieur à 0,2 mais qui peut atteindre progressivement plus de 0,4). Le passage du régime d'usure faible au régime d'usure élevée se manifeste **toujours** par une transition brutale du frottement.
- Nous avons pu montrer au paragraphe 6 que la transition de frottement est la conséquence du déclenchement d'un débit source significatif de troisième corps (détachement important de particules). L'augmentation du frottement est due aux forces adhésives exercées par des liaisons pendantes entre les premiers corps et le dégagement

de CO_2 est dû principalement à la gazéification des particules de troisième corps circulant dans le contact.

- La chimie superficielle des surfaces frottantes peut évoluer au cours du temps (nature, quantité et distribution spatiale) notamment sous l'effet des variations de la température et la manière dont elle est variée. Les écrans formés par les complexes superficiels ainsi que les vapeurs physisorbées possèdent différentes capacités à accommoder les vitesses selon les conditions locales du contact (géométrie locale macro- et microscopique, présence du troisième corps, contraintes mécaniques, environnement gazeux local...) et selon leur aptitude à créer des forces adhésives (interactions acido-basiques par exemple). La contribution des écrans dans l'accommodation de vitesses peut, par ailleurs, varier en fonction de l'importance du débit source de troisième corps (plus il y a de troisième corps, plus petite est leur contribution) et de l'évolution des conditions locales du contact.
- Le détachement de particules n'est possible que si les contraintes imposées au matériau à un instant donné dépassent ses contraintes admissibles localement. Les contraintes imposées au matériau dans une zone ayant une température donnée, résultent du cumul des efforts mécaniques appliqués et de l'action des forces adhésives dans le contact d'origines physico-chimiques. La réponse de cette même zone dépend à la fois de ses propres propriétés mécaniques (modules d'Young...) dans les conditions thermiques et physico-chimiques auxquelles elle est soumise et des propriétés de son voisinage mécanique immédiat (cf. Figure 134). A titre d'exemple, les écrans tels que ceux constitués de vapeur d'eau ayant une grande capacité à accommoder les vitesses, entraînent la baisse des contraintes imposées au matériau et tendent ainsi à réduire sa dégradation et le détachement de particules donc son usure. Au contraire, l'oxydation de la liaison fibre/matrice, favorise la baisse des contraintes limites de la zone considérée et par conséquent favorise sa dégradation.

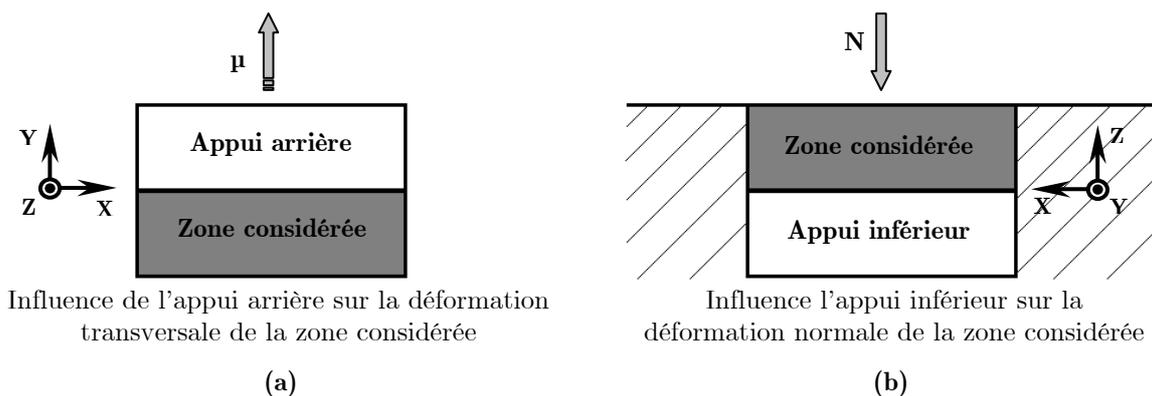


Figure 134. Importance du comportement du voisinage mécanique immédiat d'une zone donnée de la surface frottante des composites C/C dans: (a) le plan XY et (b) le plan XZ.

- Dans le cas des composites C/C, les mécanismes de détachements de particules sont variés et touchent plusieurs échelles (macro-, micro- ou nanométrique) et constituants simultanément, d'où la complexité d'une modélisation globale de leurs comportements

(cf. § 8 de ce Chapitre). Cependant, d'après nos expertises des surfaces frottées nous avons pu conclure qu'a priori, le détachement de nanoparticules (processus de polissage) est prépondérant par rapport au détachement de microparticules pendant le régime permanent d'usure élevée. Ce qui signifie que l'échelle significative à considérer pour l'usure de ces matériaux pourrait être principalement l'échelle nanométrique. Vu à cette échelle le matériau hétérogène peut être considéré comme « quasi-homogène ».

10.3. Fonctionnement du contact

En tenant compte de ces considérations nous proposons le scénario global suivant, valable pour les deux matériaux dont l'ensemble des comportements est schématisé dans la Figure 135. A titre de rappel, ces comportements sont obtenus, sous les mêmes conditions mécaniques macroscopiques ($V = 2$ m/s et $P = 0,5$ MPa) avec l'utilisation du chauffage additionnel, sous atmosphère ambiante :

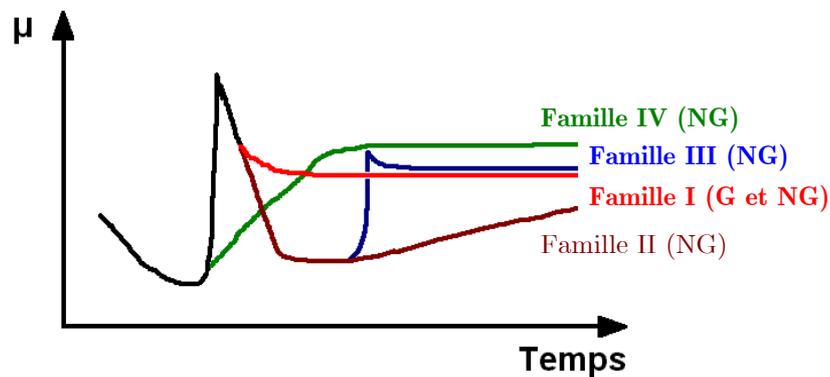


Figure 135. Familles de comportement des deux matériaux étudiés (échelle en temps non respectée)

10.3.1. Régime d'usure faible avant la transition

Les essais commencent à la température ambiante (commune à toutes les familles), les surfaces antagonistes (indépendamment de la nature du rodage) sont recouvertes d'écrans composés d'une certaine quantité de complexes superficiels et de vapeur d'eau physisorbée. Quel que soit l'état initial des surfaces des premiers corps (issues de l'usinage, d'un rodage géométrique ou de l'usure élevée), dans les conditions opératoires choisies ces écrans ont la capacité nécessaire pour assurer la totalité de l'accommodation des vitesses au cours de ce régime. Le frottement reste ainsi faible ($< 0,2$) et les contraintes baissent. Ceci correspond dans la littérature au rôle « lubrifiant » ou « protecteur » attribué à la vapeur d'eau physisorbée (cf. Chapitre I). Le débit source de troisième corps reste dans ce cas très faible et l'usure est ainsi négligeable.

En chauffant le système, la température du matériau augmente et celle du contact aussi par conduction. La vapeur d'eau se dégage des surfaces frottantes ainsi qu'à partir des surfaces internes des porosités débouchantes du volume. La teneur en vapeur

d'eau de l'atmosphère du contact augmente (mesure spectrométrique), mais localement l'équilibre d'adsorption de la vapeur d'eau dépend de la température réelle de la zone considérée et de la composition réelle locale de son environnement gazeux. La quantité de vapeur d'eau physisorbée sur les surfaces frottantes diminue globalement (avec une certaine dispersion locale puisque ni la température ni la composition gazeuse locales ne peuvent être uniformes sur toute la surface de contact). Les écrans sont ainsi déstabilisés par l'augmentation de la température.

Parallèlement, les complexes superficiels existants peuvent changer de nature avec la température et d'autres peuvent être créés suite au détachement de particules même si ce dernier reste faible. Ce sont ces complexes qui peuvent contribuer à l'accommodation de vitesses dès lors que la quantité de vapeur d'eau diminue, mais leur efficacité dépend de leur nombre, de leur nature et de leur distribution superficielle ainsi que de la géométrie locale du contact et de la température réelle de la zone considérée. Leur contribution devient d'autant plus importante que la quantité de vapeur d'eau diminue avec la hausse de la température.

10.3.2. Transition et régime permanent

La température continue d'augmenter et la vapeur d'eau est de plus en plus désorbée. L'accommodation des vitesses est ainsi moins efficacement assurée par les écrans composés de vapeur d'eau. Les surfaces des premiers corps peuvent aussi être fragilisées par le frottement (fissuration, décohésion fibre/matrice...) ce qui peut faire baisser localement les contraintes limites d'une zone donnée. A un moment et à un endroit donné, la résistance mécanique des premiers corps se trouve être inférieure aux contraintes imposées. Le détachement de particules (donc le débit source de troisième corps) se déclenche.

- *Cas d'un débit source élevé* : Si le débit source de troisième corps est suffisamment important (donc supérieur à un débit source seuil Q_s^{seuil}) pour permettre la création d'un nombre suffisant de liaisons pendantes de sorte que leur saturation par les gaz environnants ne puisse être totale immédiatement, alors les interactions adhésives dans le contact augmentent significativement d'où la hausse brutale du frottement. Les particules créées vont ensuite circuler dans le contact et réagir avec les gaz qui les entourent. Elles déstabilisent ainsi mécaniquement les écrans se trouvant tout au long de leur parcours en empêchant ces derniers d'accommoder les vitesses par leur intercalation entre les surfaces antagonistes. Les contraintes locales augmentent alors dans ces zones et le détachement de particules se propage circonférentiellement (avec la création de nouvelles liaisons pendantes). Une couronne noire apparaît ainsi sur la piste de frottement à la surface du disque. Par ailleurs, un appauvrissement local des vapeurs (O_2 et H_2O) dans le voisinage des liaisons pendantes peut avoir lieu et peut perturber l'équilibre des écrans des zones voisines, d'autant que le détachement de particules, la gazéification des particules circulant et l'augmentation du frottement provoquent un échauffement local brusque au sein de cette couronne. La propagation radiale (sur la

largeur de la piste de frottement) du détachement de particules va ainsi se développer par effet « boule de neige ». Dans le cas où cette propagation radiale peut couvrir toute la piste du frottement, une transition complète est alors obtenue ; au cas où la couronne reste localisée du fait de l'arrêt du détachement de particules, le frottement rediminue par manque de liaisons pendantes fraîchement créées : le frottement décrit alors un simple pic transitoire dont la durée dépend de la diminution du débit source et de l'étendue de la propagation du détachement de particules.

- *Cas d'un débit source faible* : en revanche, si le débit source de troisième corps est très faible ou si la résistance mécanique des surfaces des premiers corps est suffisante pour supporter les contraintes subies, alors les écrans continuent à jouer leur rôle. Cependant, sous l'effet de l'échauffement des surfaces (par le frottement ou par le chauffage additionnel) la vapeur d'eau continue à se dégager et sa contribution à l'accommodation des vitesses baisse progressivement en faveur des autres écrans formés par les complexes superficiels. Ces derniers, n'ont pas les mêmes propriétés ni la même efficacité d'accommoder les vitesses que la vapeur d'eau physisorbée (cf. § 5), le frottement augmente ainsi progressivement jusqu'à sa stabilisation sans qu'il y ait eu amorçage d'un débit source de troisième corps et d'une transition brutale de frottement (cas de la famille IV). A noter, que les complexes superficiels peuvent changer de nature sous l'effet de la hausse de la température, par exemple par la création de nouveaux complexes sur des nouveaux sites à partir des défauts provoqués par le frottement (même si le débit source est très faible) ou bien à partir de réactions chimiques entre complexes voisins ou entre complexes et gaz environnants. La variation de la température réelle de la surface conditionnera donc la cinétique de ces changements ainsi que celle du dégagement de la vapeur d'eau ce qui conditionne ainsi la vitesse de l'augmentation du frottement.

Après l'amorçage d'une transition complète deux cas se présentent :

- *Maintien du régime d'usure élevée* : si les contraintes dans le contact permettent le maintien d'un débit source suffisant, l'usure élevée est alors maintenue et le frottement reste haut du fait des liaisons pendantes créées en continu (cas de la famille I).
- *Retour à un régime d'usure faible* : juste après le déclenchement de la transition, dans le cas où le débit source de troisième corps baisse alors le nombre de liaisons pendantes créées diminue, ce qui entraîne le retour progressif à un régime d'usure faible et la baisse du frottement. Tant que le débit source de troisième corps reste très faible, ce régime d'usure est maintenu même si le frottement peut augmenter lentement selon les conditions du contact et l'action des écrans (cas de la famille II). Mais dès qu'un débit source significatif est déclenché de nouveau, une nouvelle transition brutale de frottement est obtenue (cas de la famille III).

10.4. Essais de validation du scénario proposé

Des essais de validation du scénario ont été réalisés avec les deux matériaux. L'idée étant provoquer le déclenchement d'un débit source significatif de troisième corps en minimisant l'influence de la physico-chimie. Nous avons essayé d'affaiblir mécaniquement, donc de réduire les contraintes limites admissibles de la peau des premiers corps par deux méthodes différentes : la première consiste à réduire la densité de la peau d'échantillons en gazéifiant leur carbone superficiel et la deuxième consiste à l'endommager localement par indentation macroscopique. Dans les deux cas, les échantillons (des deux matériaux G et NG) sont d'abord rodés selon le protocole du rodage géométrique pour s'assurer de la conformité géométrique des surfaces antagonistes et reproduire les mêmes conditions d'essais que celles réalisées sur les échantillons intacts. Les conditions des traitements imposés aux échantillons avant la réalisation de ces essais de validation n'étaient pas contrôlées d'une manière très rigoureuse faute de temps nécessaire pour la planification et la réalisation d'essais modèles « proprement réalisés ». Néanmoins les résultats obtenus se sont avérés concluants.

10.4.1. Réduction de la densité de la « peau » des pions

Les dimensions du disque étant grandes, nous n'avons traité que les pions. En effet, nous avons tenté d'abord de mettre des échantillons (pions et disques) dans un four porté à 600°C pendant quelques heures mais après trois heures ces derniers sont sortis apparemment intacts (moins de 0,1% de masse perdue). Les surfaces d'autres pions ont été portées au rouge à l'aide d'un chalumeau sous air ambiant pendant 15 minutes environ, ce qui a permis de diminuer significativement la densité du matériau à la surface du pion avec une perte globale de masse de l'ordre de 1,7 et 2% respectivement pour le matériau G et le matériau NG, comme le montre la Figure 136.

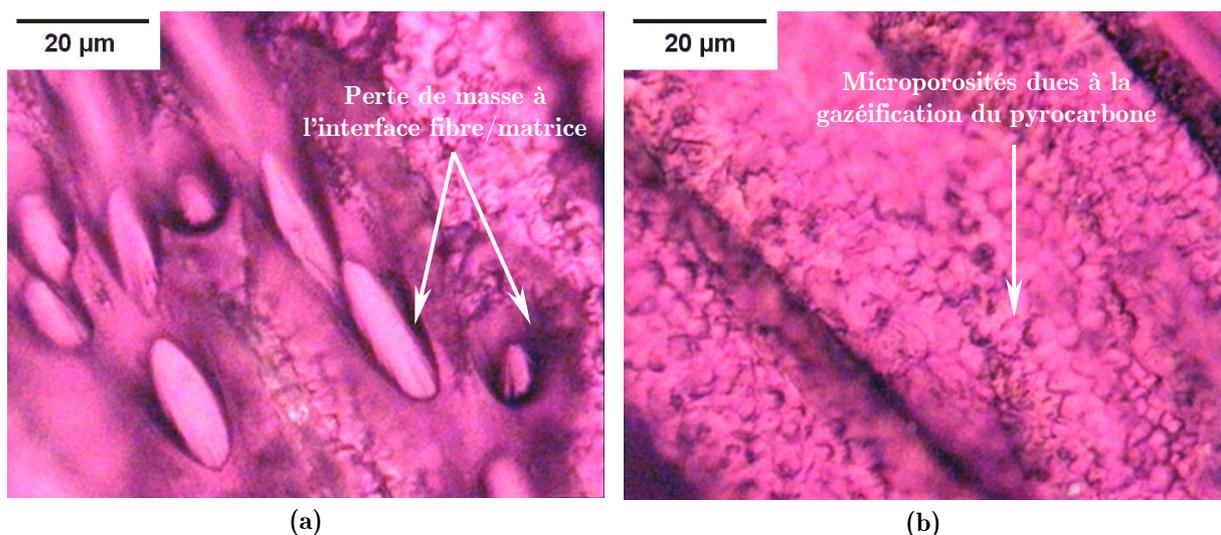


Figure 136. Images MOLP de la surface des pions après le traitement au chalumeau : traces de la perte de masse au niveau de (a) l'interface fibre/matrice et (b) pyrocarbone entourant les fibres

Notons cependant que cette oxydation a pour conséquence une perte de densité mais certainement aussi une certaine fragilisation mécanique au moins en surface de ce premier corps. Après traitement, les échantillons ont été placés pour refroidir à l'air ambiant pendant 24 heures. Le protocole d'essais de frottement utilisé est identique à ceux réalisés sur les deux matériaux, les mêmes paramètres sont donc imposés à savoir une vitesse de 2 m/s, une pression de 0,5 MPa avec un palier de température à 250°C pendant 10 minutes. La Figure 137 présente les courbes des mesures de frottement, température et du signal de CO₂ correspondants au début de ces essais jusqu'à la transition brutale. A noter que les deux matériaux, G et NG, ont donné quasiment les mêmes résultats, la nature du matériau n'a donc pas d'influence sur ces résultats.

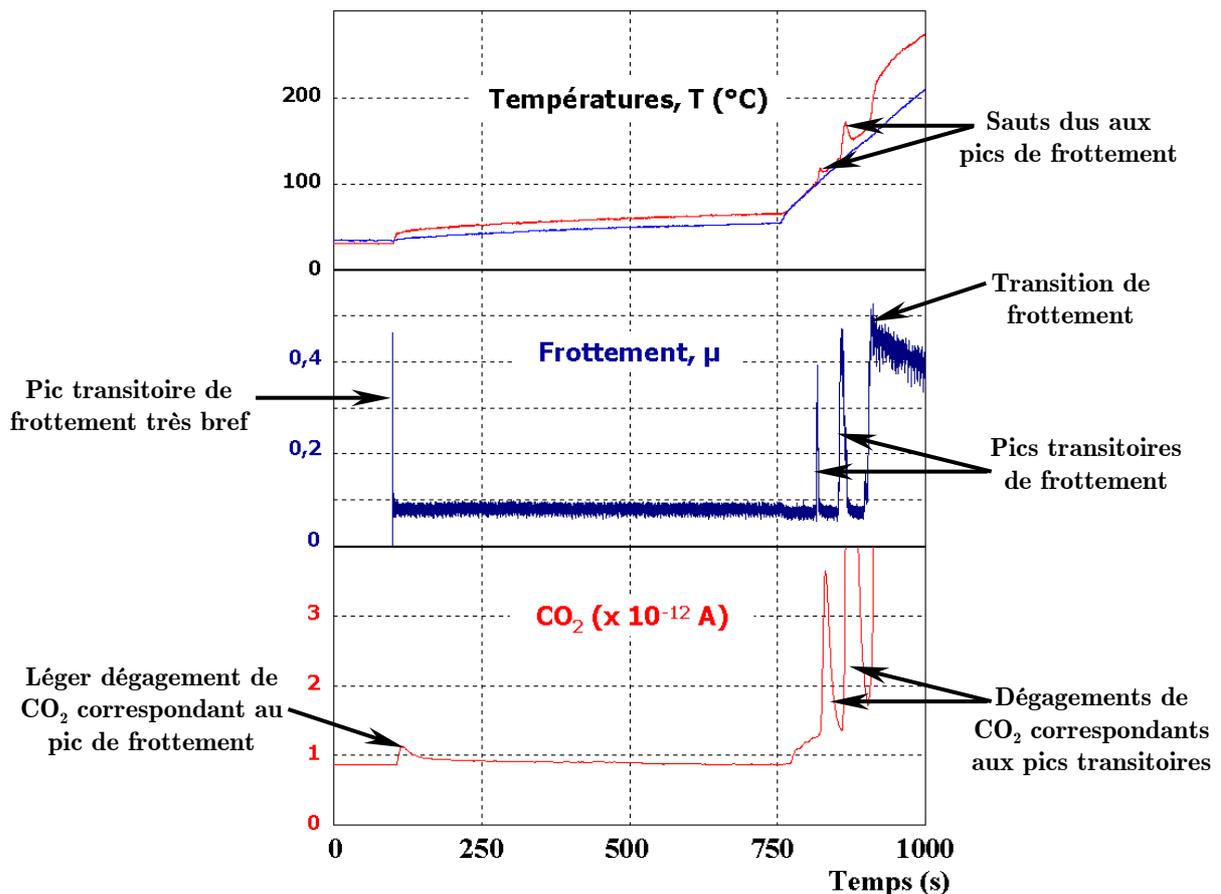


Figure 137. Mesures d'un essai de frottement en utilisant un pion traité au chalumeau

A partir de ces courbes nous constatons l'apparition d'un pic transitoire très bref de frottement atteignant une valeur de 0,45 dès le début de la rotation avec un léger dégagement de CO₂ qui lui correspond à la température ambiante. Le frottement se stabilise ensuite à une valeur basse de 0,09 pendant le régime d'usure faible. Après le démarrage du chauffage d'autres pics transitoires précèdent la transition vers un régime permanent d'usure élevée qui s'est déclenchée à une température mesurée dans le pion de l'ordre de 150°C, nettement inférieure à la température de transition dans le cas d'essais sur des échantillons intacts qui s'élève en moyenne à 250°C et 300°C respectivement pour les matériaux G et NG (cf. Chapitre III).

La Figure 138 présente des captures d'écran à partir des enregistrements effectués par la caméra lors du frottement (la coloration de ces photos est due à l'éclairage par une lumière jaune). En observant la piste de frottement du disque nous constatons que la couleur de la **piste entière** devient noire dès le début de frottement correspondant au premier pic transitoire de frottement très bref. En effet, le détachement de particules s'est déclenché **simultanément sur toute la surface de contact**, il n'y a pas eu déclenchement local puis propagation. Ce qui signifie que les sollicitations imposées à la surface du pion dans ces conditions d'essai ont permis d'en obtenir un débit source significatif de troisième corps. En parallèle, le détachement de particules sur toute la largeur de la piste de frottement du disque initialement **intacte** s'est aussi déclenché avec l'apparition du pic transitoire de frottement élevé et le dégagement de CO_2 . **Tous ces événements se sont produits dès le premier tour de rotation à la température ambiante donc en présence de vapeur d'eau initialement physisorbée.**

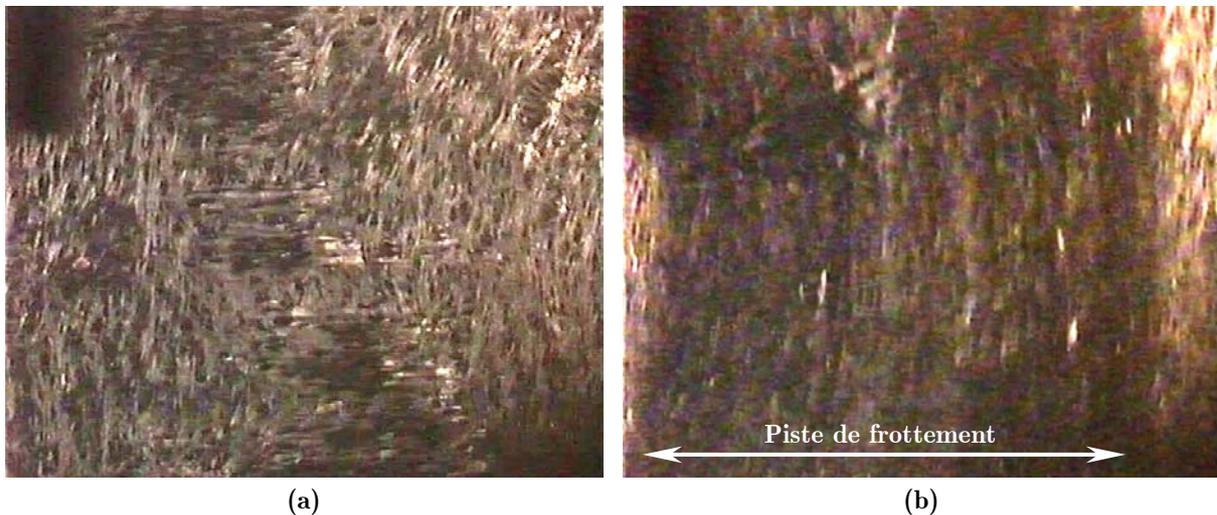


Figure 138. Images capturées de la piste de frottement (a) avant (0 tour) et (b) juste après le début de rotation du disque (1^{er} tour) au cours de l'essai après traitement du pion au chalumeau

Les résultats de ces essais sont ainsi en accord avec le scénario proposé puisque le fait de favoriser le déclenchement d'un débit source significatif de troisième corps a provoqué l'obtention d'un pic transitoire de frottement réactif dès la mise en rotation du disque à température ambiante. De plus, le détachement de particules qui s'est déclenché à la surface du disque en conséquence de l'amorçage du débit source à la surface du pion confirme la propagation du détachement de particules et la déstabilisation des écrans évoqués dans le scénario. Par ailleurs, ces résultats sont aussi en accord avec le fait que le CO_2 est majoritairement dégagé par le troisième corps circulant dans le contact puisque ce dégagement a été possible dès qu'il y a eu détachement de particules même à température ambiante dès le premier tour de rotation.

10.4.2. Fragilisation mécanique de la surface du disque

Nous avons procédé à la fragilisation mécanique d'une couronne au milieu de la piste de frottement de quelques disques des deux matériaux (ayant subi préalablement un rodage géométrique) par indentation à forte charge d'une bille en acier inoxydable. Les empreintes laissées par la bille après les indentations de la surface du disque sont schématisés dans la Figure 139 ci-dessous.

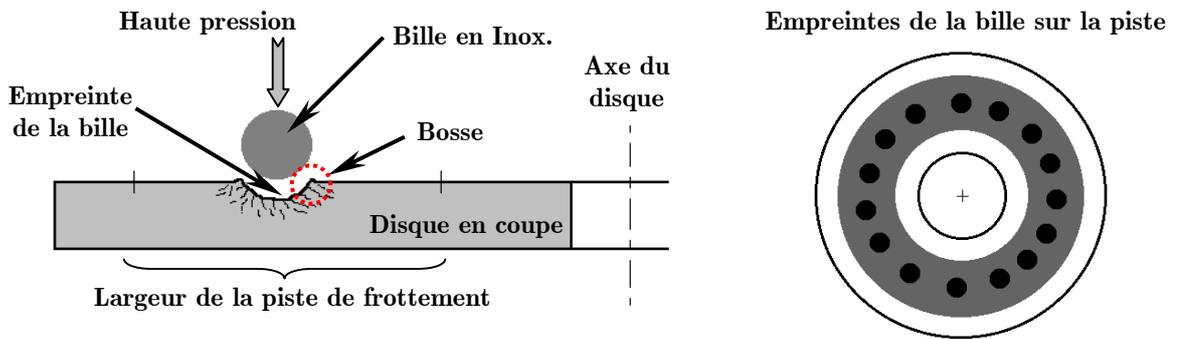


Figure 139. Fragilisation de la surface des disques par indentation

Notons que l'indentation de la surface des disques a laissé des empreintes profondes avec des « bosses » à leurs périphéries. La géométrie du contact avec le pion sera donc légèrement modifiée, mais ce qui est important c'est que les périphéries de ces empreintes constitueront dans le contact, d'une part, des zones fragilisées et endommagées, et d'autre part, des zones de concentration de contraintes. Des essais sous des conditions identiques et selon le même protocole que ceux réalisés sur des échantillons intacts ont été effectués en filmant la piste de frottement. Un exemple des courbes des résultats obtenus est présentés dans la Figure 140.

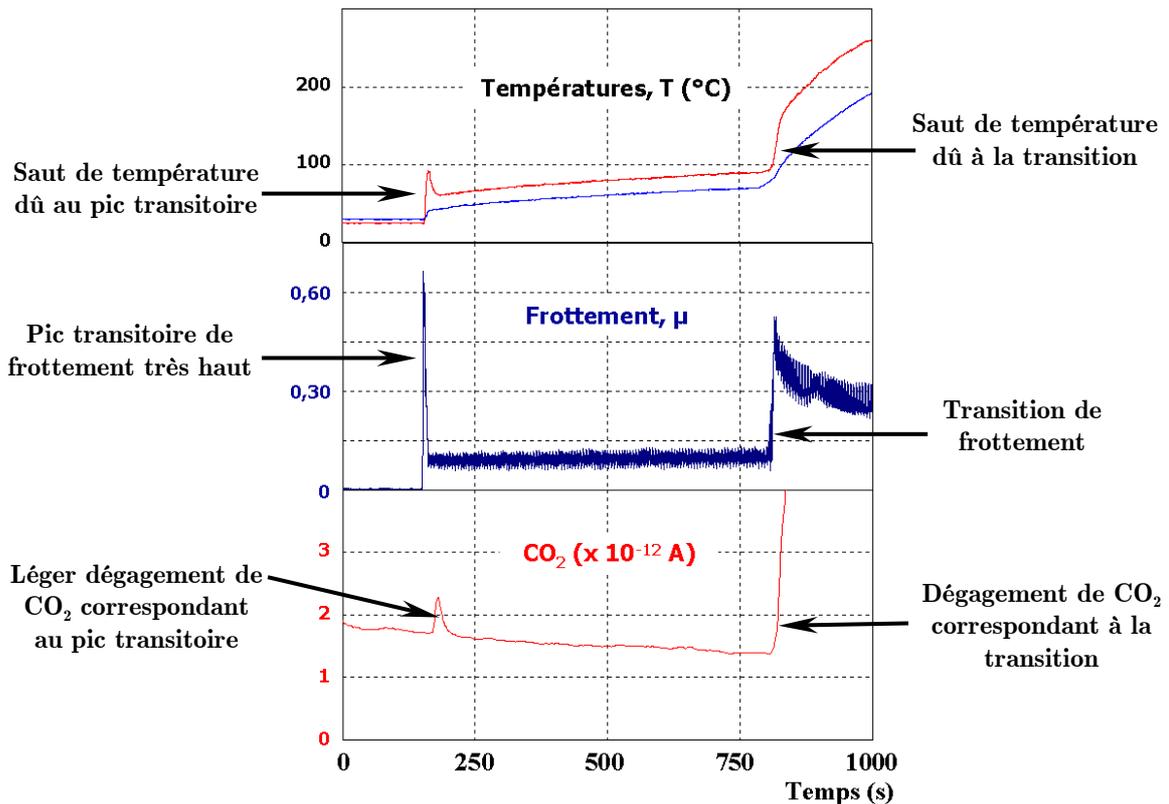


Figure 140. Mesures d'un essai de frottement après indentation de la surface du disque

Exactement comme ce qui s'est passé avec les essais utilisant des pions traités au chalumeau (cf. § 10.4.1), un pic transitoire (le frottement dépasse 0,6 dans l'exemple présenté) **s'est déclenché dès le premier tour de rotation** du disque avec un léger dégagement de CO_2 . Parallèlement et comme prévu, un détachement de particules, visible par une couronne noire, est apparu sur la piste de frottement dès le début de frottement autour des empreintes laissées par la bille (cf. Figure 141). Un débit source significatif de troisième corps a été ainsi amorcé dans les **zones les plus fragiles de la surface du disque**, puis s'est propagé sur une partie de la piste **intacte** (zone voisine aux empreintes). Un régime d'usure faible s'est ensuite établi du fait de l'arrêt du débit source avec un frottement bas. Après le démarrage du chauffage une transition complète a été obtenue à une température assez basse (environ 100°C).

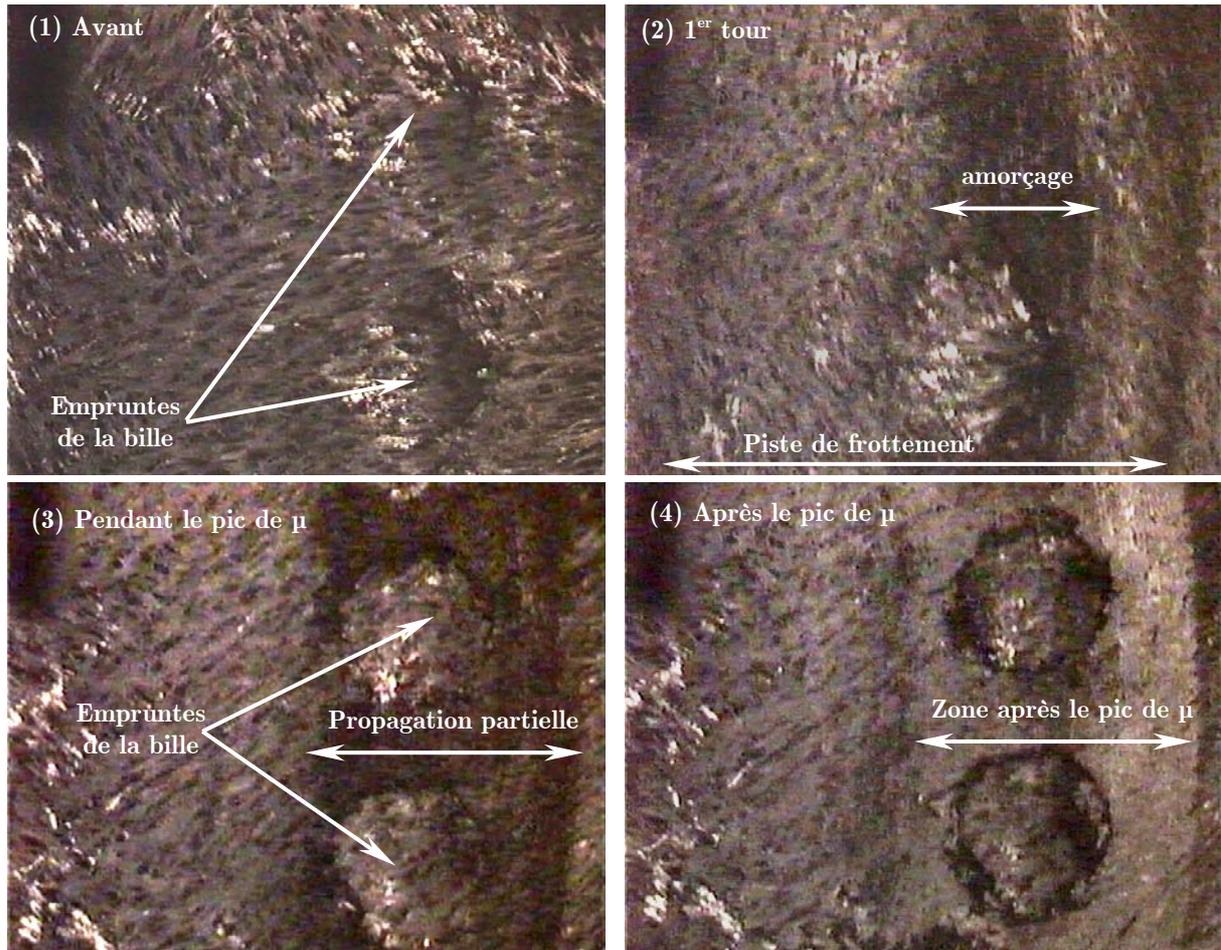


Figure 141. Images de la piste de frottement avant et juste après le début de rotation du disque (essai après indentation de la surface du disque)

Ces essais montrent bien qu'à température ambiante, donc en présence de vapeur d'eau physisorbée sur les surfaces des premiers corps, il est possible de déclencher un pic transitoire de frottement (de même nature que la transition brutale) si un débit source significatif est amorcé. Autrement dit, en accord avec le scénario proposé, si localement les contraintes subies par le matériau dépassent sa résistance mécanique alors le déclenchement d'un détachement significatif de particules créant un nombre élevé de liaisons pendantes entraîne la hausse brutale du frottement. Mais pour obtenir une transition complète et un régime permanent d'usure élevée avec un frottement réactif, le détachement de particules doit se propager sur toute la piste de frottement et se maintenir avec un débit source suffisant, sinon le frottement décrit seulement un pic transitoire bref.

10.5. Conclusion

Le scénario proposé décrivant le fonctionnement du contact a bien été confirmé et validé par deux séries d'essais spécifiques sur les deux matériaux. Il est en accord avec les quatre familles de comportements tribologiques mises en évidence au cours de ce travail et il

n'est pas contradictoire avec les résultats publiés dans la littérature ni ceux réalisés dans le cadre du CPR.

A partir de ce scénario nous pouvons retenir que la valeur du coefficient de frottement est tributaire du débit source de troisième corps : si ce dernier est suffisamment important (supérieure à une valeur seuil) pour permettre la création d'un nombre élevé de liaisons pendantes dont la passivation ne peut être immédiate, alors le frottement est réactif (\nearrow CO₂) et systématiquement haut. En revanche, si le débit source de troisième corps est faible alors la chimie superficielle (vapeurs adsorbées et complexes superficiels) est déterminante pour le frottement qui est non réactif peut être bas ou haut. **La transition brutale de frottement, est ainsi la conséquence de l'amorçage d'un débit source significatif de troisième corps qui marque le passage du régime d'usure faible au régime d'usure élevée.**

Cependant, le problème ne devient pas pour autant purement mécanique (endommagement et rupture des surfaces des premiers corps) puisque les phénomènes physico-chimiques interviennent significativement dans la modulation des actions mécaniques, par exemple :

- les écrans formés notamment par la vapeur d'eau physisorbée contribuent à l'accommodation des vitesses en baissant le frottement et les contraintes subies par le matériau,
- les interactions adhésives augmentent le frottement et les contraintes subies par le matériau,
- la gazéification si elle a eu lieu au cours du frottement peut fragiliser le matériau donc elle fait baisser ses contraintes limites admissibles.

En conclusion, dans le cas des composites C/C, c'est le débit source de troisième corps qui semble être le paramètre le plus important puisqu'il contrôle aussi bien le frottement que l'usure. Par ailleurs, la forte influence des phénomènes physico-chimiques sur le circuit tribologique, en particulier sur le débit source constitue une difficulté supplémentaire pour la modélisation mécanique du contact.

11. Influence de la nature du matériau

A partir des résultats obtenus nous avons pu observer que dans les conditions des essais réalisés et lors du régime d'usure élevée, le matériau NG présente une vitesse d'usure nettement inférieure à celle du matériau G sous conditions équivalentes. Nous avons aussi remarqué qu'il adopte plusieurs comportements et que le passage à un régime d'usure élevée s'avère plus difficile et est souvent accompagné d'instabilités. A l'aide de l'analyse des mécanismes de détachement de particules et sachant que le fonctionnement général du contact reste identique pour les deux matériaux (scénario commun), nous présenterons dans

ce paragraphe quelques éléments d'explication concernant l'influence de la nature du matériau sur leurs comportements tribologiques notamment en terme d'usure.

11.1. Aspects communs aux deux matériaux

Indépendamment de la nature du matériau, rappelons que l'existence du régime d'usure élevée est due à l'amorçage et au maintien d'un débit source significatif de troisième corps. Les tailles des particules élémentaires détachées peuvent être regroupées en deux catégories : microparticules (essentiellement des morceaux et des extrémités de fibres ainsi que des morceaux de pyrocarbone) et nanoparticules (particules nanométriques issues du processus de polissage). Pour cela, il faudrait que les zones en surface des premiers corps dans le contact ne puissent résister aux sollicitations qui leur sont imposées. Cet aspect est valable de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique. Les propriétés mécaniques locales des matériaux sont donc déterminantes de l'aptitude d'un matériau donné à se dégrader à ces différentes échelles. De plus, le comportement et la réponse d'une zone donnée sont en partie influencés par le comportement de son voisinage mécanique immédiat notamment les appuis inférieur et arrière par rapport au sens du frottement (cf. § 8 et 10.2), par exemple :

- Si une zone donnée de la surface est constituée d'un faisceau de fibres entourées de matrice au-dessus d'une macroporosité, alors cette zone est susceptible de se détacher entièrement sous l'effet du frottement du fait de sa faible cohésion avec le volume du premier corps. Ce problème pourrait être évité par une meilleure densification du matériau qui aura ainsi moins de porosités ;
- Toute décohésion d'une fibre favorise sa rupture en morceaux de taille micrométriques au détriment du processus de polissage. Donc le polissage d'une fibre n'est possible que si son voisinage mécanique immédiat le permet en empêchant sa rupture et sa décohésion de la matrice. Une amélioration de la liaison fibre/matrice contribuera ainsi à éviter ou diminuer le risque des décohésions des fibres.

Ainsi, la réponse d'une zone donnée du matériau est conditionnée à la fois par ses propriétés mécaniques intrinsèques et par celles des appuis constituant son voisinage mécanique immédiat. Cela peut avoir une conséquence importante sur la compétition entre les mécanismes de détachement de particules (à différentes échelles) qui sont concomitants : pour qu'un mécanisme de détachement de particules puisse exister il faudrait que la zone considérée puisse rester en place c'est-à-dire qu'elle n'ait pas subi l'effet d'un autre mécanisme à une échelle supérieure.

11.2. Aspects différenciant les deux matériaux

11.2.1. Aspects mécaniques

La relation directe entre la quantité produite de troisième corps et la vitesse d'usure (donc relation entre débit source et débit d'éjection) suggère que le matériau G a une aptitude à fournir un débit source plus élevé que le matériau NG. La microstructure du matériau G, plus proche à celle du graphite, favorise sans doute le détachement de nanoparticules, mécanisme prédominant dans le polissage durant le régime d'usure élevée. Par ailleurs, comme le mécanisme de détachement de microparticules (notamment des morceaux des fibres), est favorisé par un polissage rapide, il devient d'autant plus important que la liaison fibre/matrice est faible. C'est le cas du matériau G qui présente une plus grande aptitude à générer des microparticules du fait d'une plus grande facilité de décohésion des fibres.

Ainsi pour des sollicitations mécaniques identiques le matériau G génère un débit source de troisième corps (nanométrique et micrométrique) plus important. Mais comme les actions physico-chimiques ont une influence considérable dans la modulation de ces sollicitations mécaniques, la différence entre les propriétés thermiques des deux matériaux doivent être analysés.

11.2.2. Aspects thermiques

Du fait d'une diffusivité thermique nettement moins élevée (notamment dans la direction Z), les gradients thermiques à la surface et dans la « peau » du matériau NG sont beaucoup plus élevés que dans le cas du matériau G. Ceci a pour conséquence une élévation beaucoup plus importante des températures dans le contact. L'évolution de la chimie superficielle (nature et cinétique de formation des complexes superficiels...) n'est donc pas la même dans le cas de chacun des deux matériaux. L'évolution du comportement tribologique des matériaux (frottement et usure) sont donc différentes du fait de l'influence de la température sur les aspects physico-chimiques (chimie superficielle, réactions chimiques...). D'ailleurs, nous avons bien constaté lors des essais sans chauffage additionnel, dans des conditions équivalentes, l'échauffement du matériau NG était beaucoup plus important et le frottement a augmenté progressivement avec un élargissement de l'amplitude de ses fluctuations.

Par ailleurs, dans le cas d'un régime d'usure élevée le phénomène de bosse d'usure où la vitesse d'usure diminue avec l'augmentation de température est un indice confirmant cet effet important de la température réelle du contact qui est certainement beaucoup plus élevée dans le cas du matériau NG pour une même température mesurée. L'accumulation de chaleur et la vitesse d'échauffement des surfaces sont aussi des paramètres qui ne doivent pas être ignorés puisqu'ils influencent la cinétique et éventuellement la modification de la chimie superficielle durant le frottement.

11.3. Conclusion

La nature du matériau intervient principalement dans la détermination de ses propriétés mécaniques locales, qui conditionnent son aptitude à se dégrader et à générer des particules de troisième corps notamment nanométriques. Elle intervient également dans ses propriétés thermiques globales qui vont déterminer les flux thermiques et donc la distribution des températures réelles locales dans le contact qui gouvernent à leur tour les phénomènes physico-chimiques. De plus, la réponse d'une zone des surfaces frottantes aux sollicitations subies pendant le frottement dépendra de ses propriétés mécaniques et du comportement de son voisinage immédiat (appuis inférieurs et arrière par rapport à la direction du frottement).

Le polissage (détachement de nanoparticules) semble être le mécanisme le plus significatif lors du régime d'usure élevée des composites C/C. L'échelle significative du détachement de particule à prendre en considération pourrait donc être l'échelle nanométrique car c'est à cette échelle que réside la plus grande perte de matière. Néanmoins, le détachement de morceaux de fibres constitue aussi un mécanisme de détachement de particules qui n'est pas négligeable. Ce dernier, dépend essentiellement des appuis mécaniques, de la liaison fibre/matrice (plus elle est faible plus la décohésion des fibres est favorisée), des propriétés mécaniques des fibres (résistance à la rupture) et du débit source provenant du polissage (entraînant la réduction des section des fibres // en continu).

12. Représentation synthétique du scénario

Dans ce chapitre, nous avons proposé un scénario de fonctionnement général du comportement tribologique des composites C/C (cf. § 10.3). Ce dernier est gouvernée par le débit source de troisième corps qui détermine, selon les conditions de contact, le régime d'usure faible ou élevée et en fonction duquel le frottement peut être réactif (haut avec dégagement de CO_2) ou bien non réactif (bas ou haut sans dégagement de CO_2).

Ce scénario est représenté par l'organigramme de la Figure 142 complété par l'influence, sur les différentes étapes du scénario, des propriétés du matériau et des paramètres mécaniques et physico-chimiques qui ont été discuté précédemment. Quant à la Figure 143, elle positionne dans l'organigramme les quatre familles de comportement tribologique des matériaux étudiés.

Pour expliciter le scénario, cet organigramme se base sur la définition du détachement de particules (dans la peau du matériau) qui s'exprime pour l'instant par le dépassement des contraintes locales $[\sigma_A]$ subies par une zone donnée du contact par rapport à ses contraintes limites $[\sigma_R]$. Cette comparaison est effectuée à chaque instant et pour chaque zone du fait de la variation en continu des conditions locales de contact.

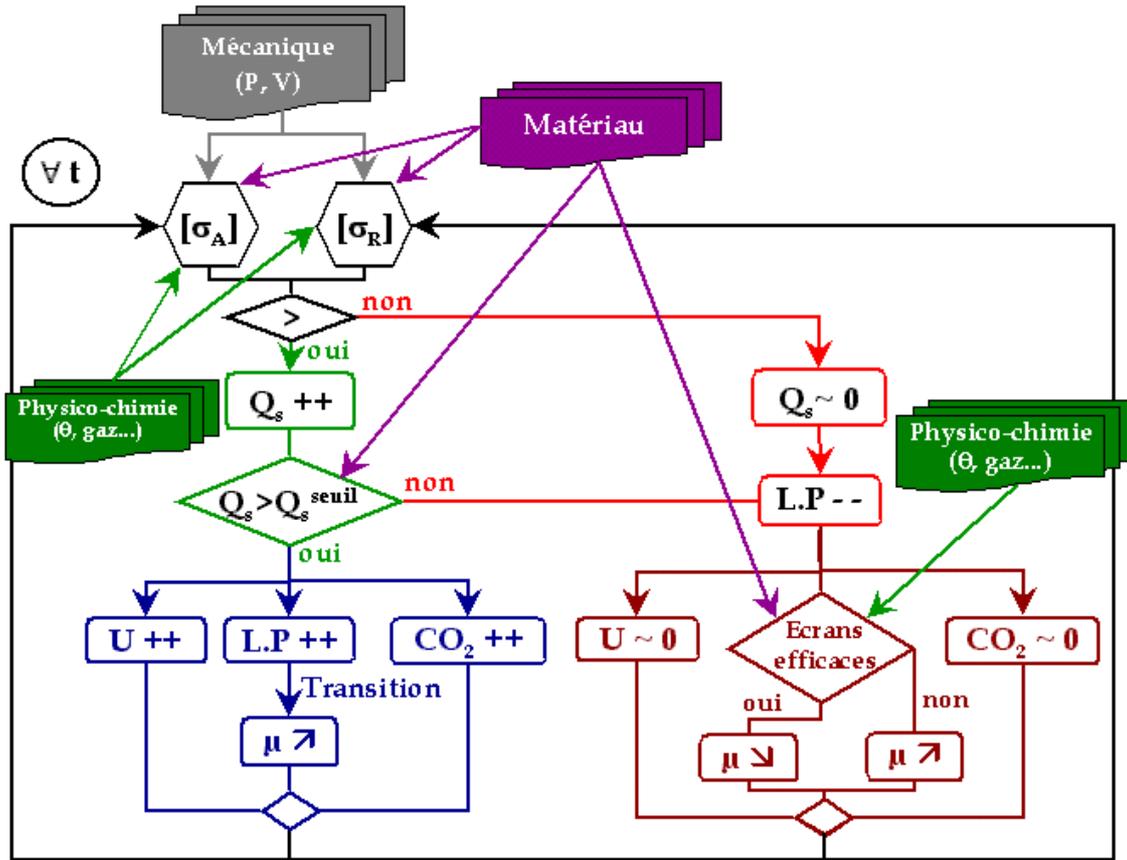


Figure 142. Organigramme résumant le scénario de fonctionnement de contact proposé

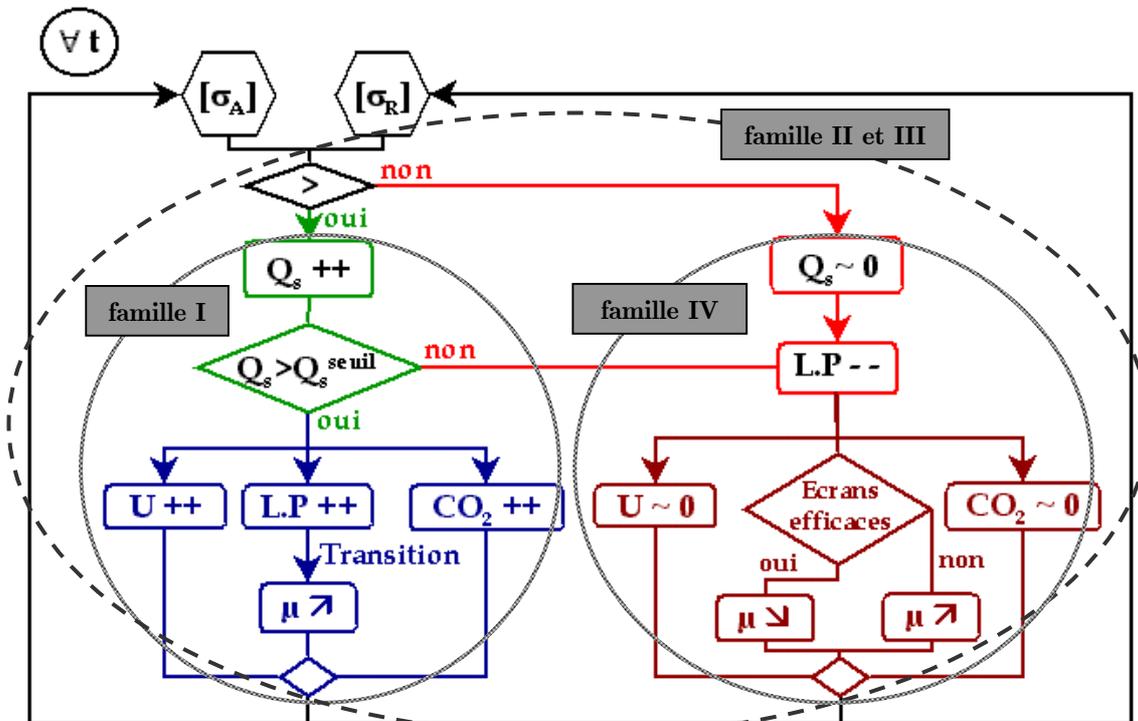


Figure 143. Positionnement des 4 familles de comportement dans l'organigramme du scénario

Le rôle déterminant du débit source suggère que la maîtrise du comportement tribologique des composites C/C implique la maîtrise de leur endommagement pendant le frottement, ce qui n'est déjà pas évident pour des matériaux homogènes et moins réactifs. Cette maîtrise doit passer d'abord par la compréhension des transferts des charges dans le matériau sous sollicitations tribologiques et aux différentes échelles (fibre/matrice, nappes de fibres) mais aussi par l'évaluation plus précise de l'influence de la physico-chimie sur les paramètres mécaniques en particulier la rhéologie des écrans dont l'efficacité est importante dans le cas du régime d'usure faible.

Conclusion Générale

1. Contexte de l'étude

Le moteur de ce travail, qui rentre dans le cadre du CRP *SNECMA-CNRS* « **Friction des composites C/C** », est la compréhension du comportement tribologique des composites Carbone/Carbone utilisés en freinage aéronautique. En pratique, ces matériaux présentent une usure élevée ainsi qu'une instabilité du coefficient de frottement lors des freinages « basse énergie » associés à des températures inférieures à 400°C (typiquement les taxiages à froid). Depuis leur utilisation dans les années 1970, les phénomènes gouvernant leur comportement tribologique ont eu de la difficulté à être appréhendés à cause de l'interdépendance des paramètres mécaniques et physico-chimiques qui ne permettait pas l'identification des paramètres significatifs et leur échelle d'action.

Dans la littérature, les quelques travaux publiés se limitent en générale à des études paramétriques ayant pour objectif d'étudier l'influence sur le frottement et l'usure d'un ou plusieurs paramètres (pression, vitesse, température, atmosphère du contact...). Cependant, malgré la diversité des démarches expérimentales suivies, des points communs se dégagent de ces travaux notamment l'existence d'un comportement tribologique de base commun aux matériaux graphitiques et gouverné par l'environnement gazeux du contact. Il s'agit de l'existence de deux régimes de comportement tribologique : frottement bas associé à une usure faible et frottement haut associé à une usure élevée. Le passage du frottement bas au frottement haut est marqué par une transition brutale. L'existence du frottement bas est attribuée, selon la majorité des auteurs, à l'action « lubrifiante » ou « protectrice » des couches de vapeurs physisorbées notamment la vapeur d'eau sous air ambiant. Ils attribuent ainsi le déclenchement de cette transition à la désorption complète de la vapeur d'eau suite à l'élévation de la température des surfaces du contact (notion de température critique). Quant au frottement haut il est attribué aux forces adhésives induites par les liaisons pendantes très énergétiques créées lors du frottement. L'environnement gazeux semble ainsi être un élément clé qui influence le comportement tribologique des composites C/C à travers la chimie superficielle des surfaces antagonistes.

2. Objectifs et démarche expérimentale

Dans le but de poursuivre l'étude de l'influence de l'environnement, un spectromètre de masse a été couplé, dans le cadre de ce travail, à un tribomètre Pion/Disque permettant de

mesurer les changements gazeux in-situ dans le contact pendant le frottement. A l'issue des essais de frottement, les surfaces frottées sont examinées au Microscope Optique en Lumière Polarisée (MOLP), au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et quelques fois au Microscope à Force Atomique (AFM). Ces expertises tribologiques « post-mortem » complètent les mesures tribométriques et spectrométriques réalisées en temps réel pendant les essais. Elles permettent « d'analyser » le troisième corps, d'identifier les sites d'accommodations des vitesses et les mécanismes de dégradation et de détachement de particules des premiers corps.

Deux variantes de composites C/C (fibres Ex-PAN/matrice en pyrocarbone) ont été fournis par *Messier-Bugatti* pour réaliser cette étude ainsi que les autres travaux du CPR. L'élaboration de ces deux matériaux est légèrement différente : ils possèdent tous les deux la même architecture fibreuse (architecture 3D) mais à la fin du processus de densification, le premier matériau noté G subit un traitement thermique supplémentaire à plus de 2000°C par rapport au deuxième matériau noté NG, entraînant une graphitisation partielle de sa matrice en pyrocarbone. Il en résulte des changements plus ou moins importants des propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques. En particulier, le matériau G possède une meilleure conductivité thermique. En revanche ses propriétés mécaniques globales sont moins bonnes avec notamment une plus faible liaison fibre/matrice. Ceci résulte des conséquences de la différence de dilatation thermique entre les fibres et le pyrocarbone qui sollicite le matériau lors du traitement thermique à très haute température.

3. Résultats des essais de frottement

3.1. Conditions d'essais

Les conditions des essais de frottement sur tribomètre sont choisies de manière à se rapprocher le plus des conditions de taxiage dans le cas du freinage réel. De plus, très peu de paramètres ont été variés au cours de cette étude afin de se focaliser notamment sur la compréhension du fonctionnement du contact plutôt que la réalisation d'une étude paramétrique classique. Les paramètres mécaniques globaux appliqués ont été fixés à 2 m/s pour la vitesse de frottement et à 0,5 MPa pour la pression apparente de contact appliquée. L'aire apparente de contact entre le pion et le disque représente environ 1% de celle obtenue entre deux disques réels. L'utilisation du chauffage additionnel (généralement un palier durant 15 minutes à 250°C ou 300°C) est nécessaire puisque sur le tribomètre, le frottement seul ne permet pas d'atteindre des températures aussi élevées que dans le cas des freins réels. Les essais sont réalisés sous atmosphère ambiante (humidité relative comprise entre 40 et 60% environ) durant 1 heure en moyenne. Pour chaque essai, les échantillons utilisés sont préalablement rodés (avant 24 heures) dans les mêmes conditions mécaniques que celles des essais. Le protocole de rodage (noté « rodage géométrique ») est choisi pour garantir une

bonne conformité géométrique des surfaces antagonistes sans changements majeurs de leur état d'origine issu de l'usinage (surfaces non lissée présentant de nombreuses porosités) et sans dépassement d'une température mesurée de 80°C.

3.2. Familles de comportement tribologique

3.2.1. Résultats tribométriques

D'après les séries d'essais de frottement réalisés sur les deux matériaux nous avons pu distinguer trois familles de comportement dont deux spécifiques du matériau NG :

- famille I : elle concerne les deux matériaux G et NG. En effet, il s'agit du comportement tribologique « classique » commun aux matériaux carbonés tel qu'il est retrouvé dans la littérature, à savoir un frottement bas ($<0,2$) avec une usure très faible suivi d'une transition brutale de frottement et d'un régime permanent de frottement haut ($>0,3$) avec une usure élevée (dusting). Lors du régime permanent la vitesse d'usure est quasi-constante,
- famille II : elle est propre au matériau NG et est caractérisée par le retour plus ou moins rapide du frottement bas avec l'usure faible juste après le déclenchement de la transition brutale de frottement. L'usure reste ensuite faible tout au long de l'essai même si le frottement augmente progressivement,
- famille III : elle est aussi propre au matériau NG et est très semblable à la famille II sauf qu'après le retour du frottement bas, une deuxième transition de frottement se déclenche et un régime permanent de frottement haut avec une usure élevée s'établit.

Dans les conditions d'essais choisies, le matériau G s'est avéré posséder un comportement tribologique très reproductible (famille I) alors que le matériau NG en possède trois dont le point commun reste la transition brutale de frottement. Cette transition est très rapide et dure environ 15 à 25 secondes pour les deux matériaux. La température de transition est de l'ordre de $250 \pm 20^\circ\text{C}$ pour le matériau G et de $305 \pm 15^\circ\text{C}$ pour le matériau NG mais la différence est sans doute plus importante puisque le matériau NG possède une moins bonne conductivité thermique que le matériau G. De plus, ce dernier possède une vitesse d'usure de 3 à 6 fois plus rapide que le matériau NG (lorsque l'usure existe). Ce résultat est en accord avec ceux du CPR notamment la thèse de M.François [FRAN 03]

3.2.2. Résultats spectrométriques

Les trois familles de comportement ont permis d'observer une corrélation forte entre la variation du frottement et les changements gazeux dans le contact. En effet, la transition brutale de frottement (de même pour les pics transitoires bref) est

systématiquement accompagnée d'un dégagement important de CO_2 (et de CO) qui coïncide exactement avec une consommation de O_2 et dans une moindre mesure une consommation de H_2O . Ces changements gazeux sont maintenus tant que le frottement haut et l'usure élevée sont aussi maintenus. Mais dès que le frottement retourne vers des valeurs basses avec l'arrêt du détachement de particules, ces dégagements gazeux suivent simultanément la même évolution. Par ailleurs, la visualisation de la piste de frottement a permis de montrer la concomitance de l'amorçage du détachement de particules avec le déclenchement de la transition brutale de frottement (ou un pic transitoire bref). En effet, le détachement de particules est amorcé localement puis se propage sur une partie de la piste dans le cas d'un pic transitoire bref ou sur toute la piste de frottement dans le cas d'une transition complète. Ainsi, la transition brutale de frottement, le dégagement de CO_2 et le déclenchement d'un détachement important de particules se sont avérés systématiquement concomitants.

Cette concomitance systématique a été confirmée par d'autres essais, dans les mêmes conditions mécaniques, sur des échantillons « recyclés » ayant subi une usure élevée antérieurement. Ces essais ont permis d'obtenir une nouvelle famille de comportement, notée famille IV, mais uniquement avec le matériau NG. Elle est caractérisée par l'absence de transition brutale de frottement tout au long des essais bien qu'un palier supplémentaire de température ait été volontairement rajouté, ce qui a ramené la température du pion à hauteur de 480°C mesurée. Au cours de ces essais, le frottement s'est mis à augmenter progressivement pour se stabiliser autour d'une valeur moyenne élevée de plus de 0,4 sans usure ni dégagement de CO_2 . Ce résultat est très important puisqu'il a permis de s'apercevoir que :

- la température élevée ne favorise pas systématiquement le déclenchement de la transition brutale de frottement,
- il peut exister un frottement haut avec une usure très faible. En revanche l'usure élevée accompagne systématiquement la transition brutale de frottement. La valeur du frottement n'est donc pas corrélée à la vitesse d'usure,
- les dégagements gazeux sont corrélés à l'usure élevée et non pas à la valeur de frottement. Ils sont par conséquent corrélés à un débit source de troisième corps important.

3.3. Résultats complémentaires

Les résultats des essais réalisés dans les mêmes conditions opératoires ont nécessité d'être complétés et la compréhension des phénomènes mis en jeu d'être approfondie afin de correctement les interpréter. Dans cette optique, des essais complémentaires ont été réalisés dans lesquels seuls quelques paramètres ont été modifiés en relation avec la température sans modification des conditions mécaniques. Ainsi, en imposant des paliers successifs de températures nous avons pu remarquer une baisse simultanée de la vitesse d'usure (dès son déclenchement), du frottement et de l'amplitude de

ses fluctuations dont la variation suit rigoureusement celle de la vitesse d'usure. La baisse de cette dernière en fonction de la température est en effet connue sous le nom de « bosse d'usure ». Cependant, le fait que l'usure se déclenche en même temps que la transition brutale de frottement la continuité et la forme de cette « bosse d'usure » sont alors mises en cause. Lorsque les matériaux frottent sans chauffage additionnel le frottement reste bas (0,1 à 0,15) et constant pour le matériau G alors qu'il se met à augmenter progressivement dans le cas du matériau NG (jusqu'à 0,25) avec une augmentation plus importante de température (170°C contre 90°C après une heure de frottement). Cet échauffement est dû à la différence de conductivité thermique des deux matériaux. Par ailleurs, lorsque des échantillons sont chauffés sans frottement (jusqu'à 350°C) le dégagement de CO₂ s'est avéré très faible par rapport à celui obtenu lors d'un régime permanent d'usure élevée (3 fois la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère contre plus de 50 fois). Ceci confirme donc la corrélation déduite des résultats précédents entre le dégagement de CO₂ et l'usure élevée.

4. Interprétations des résultats

4.1. Régimes de comportement tribologique

Les résultats des essais de frottement ont permis de définir deux régimes de comportement tribologiques, différents de ceux présentés dans la littérature (frottement bas avec usure faible et frottement haut avec usure élevée). Ces deux régimes sont définis en référence à l'usure et non pas au frottement, et sont définis comme suit :

- un *régime d'usure élevée* : dans lequel le frottement est systématiquement haut avec un dégagement important de CO₂ et de CO et une consommation de O₂ et H₂O (frottement réactif),
- un *régime d'usure faible* : dans lequel le frottement est bas mais peut aussi être haut, sans dégagement de CO₂ (frottement non réactif).

La transition brutale de frottement accompagne systématiquement le passage du régime d'usure faible au régime d'usure élevée. En revanche, le passage inverse d'un régime d'usure élevée à un régime d'usure faible (s'il existe) est progressif.

4.2. Fluctuations de frottement

Les fluctuations observées sur les courbes de frottement dépendent du régime d'usure, de la valeur du frottement et sont en nette relation avec la variation de la température. Ce qui signifie que ces fluctuations ne sont pas un simple bruit mais la conséquence de phénomènes existants dans le contact. Ces fluctuations étant mesurées par le capteur de force tangentielle, elles seraient la conséquence des forces adhésives entre les surfaces antagonistes favorisant l'entraînement du bras du tribomètre et contribuant à

l'augmentation du frottement. Ces forces sont exercées certainement par les liaisons pendantes très énergétiques abondantes lors du régime d'usure élevée (du fait d'un détachement de particules important) et à fortiori par les complexes superficiels notamment lors du régime d'usure faible (type acide/base par exemple). Elles dépendent dans ce cas de la nature, de la quantité des complexes superficiels et des conditions du contact (géométrie, accommodation des vitesses...). Ces forces adhésives peuvent jouer un rôle très important dans la mesure où elles se traduisent par l'accroissement du frottement et donc des contraintes imposés au matériau.

4.3. Echanges gazeux

La complémentarité des variations de CO_2 et de O_2 suggère qu'il y ait une gazéification du carbone pendant le régime d'usure élevée (frottement haut réactif) selon la réaction chimique $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. La consommation de H_2O est à fortiori due à une chimisorption de la vapeur d'eau par les sites actifs des surfaces frottantes mais aussi probablement en partie, suite à une gazéification du carbone selon la réaction chimique $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$. Il pourrait ainsi y avoir une compétition entre la formation de complexes superficiels stables et la gazéification du carbone. Ceci pourrait donc être une source d'instabilités et éventuellement favoriser l'établissement de l'une ou l'autre des familles de comportement (notamment dans le cas du matériau NG).

4.4. Aspects liés à la température

Le rôle de la température lui même très liée au protocole opératoire a été mieux appréhendé. En effet, la variation de la température s'est avérée aussi importante que sa valeur puisqu'une variation plus ou moins rapide de la température (suite au déclenchement ou à l'arrêt du chauffage par exemple) ou une durée plus longue d'un palier de température peut entraîner des évolutions dans le temps du comportement tribologique des matériaux (frottement, fluctuations et vitesse d'usure). La température qui influence d'autres paramètres tels que l'interaction du matériau avec les gaz environnants donc sa chimie superficielle peut aussi influencer par sa variation la cinétique de leur évolution. Le paramètre température qui est un paramètre global est donc à considérer avec précaution. Sa variation et la manière dont il est appliqué (chauffage extérieur, échauffement suite au frottement...) sont aussi importantes et les propriétés thermiques du matériau ne doivent pas en être découplés.

5. Mécanismes de détachement de particules

5.1. Aspects généraux

Les examens des surfaces frottées ont permis d'avoir un complément d'informations nécessaires pour la compréhension du fonctionnement de contact et de l'usure du matériau. Naturellement, l'aspect des surfaces frottées est différent selon l'histoire tribologique (frottement, usure, durée ...) mais la différence entre les deux matériaux n'était pas significative ce qui signifie que le fonctionnement du contact est commun aux deux matériaux.

Lors du régime d'usure faible le détachement de particules est très faible, l'aspect des surfaces frottantes ne change pas significativement. Mais dès qu'il y ait une usure élevée (donc la présence d'une transition de frottement) à l'issue d'un essai, l'aspect des surfaces change par rapport à son état d'après rodage géométrique et devient très réfléchissant. En effet, après une usure élevée les surfaces frottées sont globalement bien polies avec la présence de rayures observables à plusieurs échelles (macro-, micro- et nanométrique). Les dégradations des fibres et du pyrocarbone sont différentes, en particulier les fibres sont toujours polies mais présentent fréquemment des traces de morceaux détachés notamment à leurs extrémités. En revanche, le pyrocarbone peut être plus ou moins dégradé avec quelquefois des exfoliations des plans graphitiques bien visibles. Il y a donc plusieurs mécanismes concomitants de détachement de particules et les tailles des particules détachées sont variées, allant des morceaux de fibres ou de pyrocarbone de tailles micrométriques aux nanoparticules détachées à la fois des fibres comme du pyrocarbone.

5.2. Détachement de particules

Le détachement de microparticules dépend de la nature et de l'orientation de chaque entité (fibre ou pyrocarbone) par rapport à la surface frottante et au sens du frottement. La réponse de chaque zone de la surface du matériau aux sollicitations mécaniques associées au frottement et aux conditions locales du contact (géométrie locale, présence de troisième corps circulant...) dépend de sa nature mais aussi du comportement de son voisinage mécanique immédiat (l'appui arrière par rapport au sens de frottement et l'appui inférieur). Pour détacher un morceau de fibre il faut rompre sa liaison avec la matrice et provoquer sa propre rupture. Le comportement de la liaison fibre/matrice est donc primordial pour favoriser ou non l'arrachement des fibres. Des réactions physico-chimiques tel que l'oxydation peuvent intervenir en affaiblissant ces liaisons et favoriser ainsi ce mécanisme de détachement de particules.

Quant au détachement de nanoparticules, il explique le polissage des surfaces frottantes obtenu systématiquement après une usure élevée. Il est commun aux fibres et à la

matrice indépendamment de leurs orientations. Cependant, pour arriver à user uniformément (au sens géométrique) le matériau malgré son hétérogénéité, le processus de polissage est l'unique mécanisme capable de l'accomplir. Il est donc certainement le principal mécanisme de détachement de particules des composites C/C. Les autres mécanismes qui lui sont concomitants n'en sont pas entièrement indépendants puisque, le polissage permet de réduire en continu la section des fibres longitudinales ce qui favorise leur rupture et donc le détachement de microparticules. Par ailleurs, la circulation d'agglomérats de particules de différentes tailles dans le contact peut aussi contribuer au détachement de particules ce qui traduit par des rayures d'abrasion de différentes tailles sur les premiers corps.

La reproductibilité du comportement tribologique du matériau G obtenue dans les conditions d'essais choisies a permis de réaliser une série d'essais interrompus à des instants bien définis durant l'essai en se basant sur la variation du frottement (avant, pendant et après la transition brutale). L'examen des surfaces a permis de constater que le processus de polissage démarre en même temps que le déclenchement de la transition. Par ailleurs, un logiciel d'analyse d'images a été utilisé afin d'introduire une approche quantitative qui complète les expertises qualitatives réalisées à la suite des autres essais. Nous nous sommes intéressés en première approche à la quantification du détachement des morceaux de fibres longitudinales qu'elles soient parallèles ou perpendiculaires à la direction du frottement. Avant la transition de frottement le détachement des morceaux des fibres augmente légèrement par rapport à celui de l'état initial commun à tous les essais interrompus. Le maximum de ces détachements a été obtenu au milieu de la transition mais ils baissent significativement pendant le régime permanent d'usure élevée. Ceci peut être expliqué par le fait qu'avant la transition le détachement de particules est occasionnel et met en jeu des morceaux de plus grandes tailles alors qu'après la transition l'usure est élevée avec l'existence du polissage (mécanisme prépondérant) d'où un détachement plus fréquent de morceaux de fibres ayant de plus petites tailles.

5.3. Accommodation des vitesses et circuit tribologique

La complémentarité des techniques d'observations utilisées (MOLP et MEB) associé au lavage des surfaces frottées a permis d'identifier et de localiser le troisième corps sans ambiguïté. En effet, ce dernier s'est avéré exclusivement piégé dans les porosités naturelles ou créées par la dégradation du matériau au cours du frottement. L'absence d'une couche de troisième corps compacté suggère que pendant le frottement les particules de troisième corps sont pulvérulentes lors de leur circulation dans le contact en formant ainsi un « lit de poudre ».

Pendant le régime d'usure faible, le détachement de particule est limité à des particules individualisée (morceaux de fibres et de matrices) qui sont aussitôt piégées dans les macroporosités existantes du matériau. Au cours de ce régime ce sont les écrans formés

par les complexes superficiels et les vapeurs adsorbées qui accommodent les vitesses ($S_{2,4}M_3$). La nature et le comportement de ces écrans déterminent donc le coefficient de frottement. En revanche, pendant le régime d'usure élevée le débit source de troisième corps est important. L'accommodation de vitesses se situe dans les premiers corps par leur déformation et leur rupture selon les mécanismes $S_{1,5}M_{1,2}$, dans les écrans s'ils existent ($S_{2,4}M_3$) et surtout dans le volume du troisième corps formé par les particules détachées pendant leur circulation dans le contact (S_3M_3). Ces dernières formant le débit source (Q_s) circulent dans le contact et peuvent être piégées dans les porosités rencontrés (débit interne Q_i) ; pendant leur parcours, elles se gazéifient et sont éjectées du contact (débit d'usure Q_u) sinon elle se réintroduisent dans le contact au prochain cycle (débit de recirculation Q_r). L'équation des débits de troisième corps s'écrit donc :

$$Q_s + Q_r = Q_i + Q_u$$

Au cours du régime permanent d'usure élevée, toute variation du débit interne de troisième corps a une incidence directe sur le débit source de troisième corps. Par exemple, si la vitesse de circulation des particules dans le contact diminue du fait de l'accroissement de l'adhésion entre les particules et les surfaces frottantes alors le débit interne diminue et par conséquent les débits source et d'usure diminueront. Ceci pourrait constituer un élément d'explication du phénomène de bosse d'usure dans lequel la vitesse d'usure varie en fonction de la variation de la température du fait que cette dernière peut entraîner la modification des interactions adhésives dans le contact.

Par ailleurs, pendant leur circulation dans le contact les particules de troisième corps peuvent non seulement contribuer à l'accommodation des vitesses mais aussi peuvent modifier les compositions locales des gaz dans le contact par leur gazéification et leurs échanges gazeux importants avec l'environnement du contact. Ce qui s'avère extrêmement important pour l'évolution de la chimie superficielle des surfaces frottantes. L'influence du troisième corps volumique est d'autant plus importante que son débit source est élevé. En effet, une grande quantité de particules produites perturbe le fonctionnement des écrans et consomme les gaz dans le contact au détriment de la passivation des liaisons pendantes créées suite au détachement de particules.

6. Scénario de fonctionnement du contact

Les résultats obtenus et leur interprétation ont permis de proposer un scénario du fonctionnement du contact traitant notamment le déclenchement de la transition brutale de frottement. Parmi les hypothèses possibles pouvant expliquer ce déclenchement, il y en a qu'une qui a priori n'est pas contradictoire avec les différents comportements obtenus notamment dans le cas des familles II, III et IV propres au matériau NG. Selon cette hypothèse la transition observée serait une transition d'usure et non pas une transition de frottement. Cette dernière serait le résultat du déclenchement d'un détachement significatif

de particules créant un nombre très élevé de liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes très énergétiques ne pouvant pas être complètement saturées immédiatement, provoquent l'accroissement des forces adhésives entre les surfaces des premiers corps, ce qui entraîne l'augmentation brutale du frottement. Tant qu'il y ait un débit source de troisième corps suffisant pour entretenir la création de nouvelles liaisons pendantes le régime d'usure élevée se maintient et le frottement reste ainsi haut. Sinon c'est le retour au frottement bas suite à la diminution du débit source de troisième corps et la saturation progressive des liaisons pendantes (avec la formation de complexes superficiels).

Dès leur création, les particules de troisième corps circulant dans le contact subissent des contraintes thermo-mécaniques sévères. Etant une matière divisée de très faible masse (leur montée en température est donc facile et rapide), ayant une microstructure désordonnée, une grande surface spécifique et un potentiel de réactivité très élevée, les particules de troisième corps seraient ainsi à l'origine des principaux échanges gazeux notamment le dégagement de CO_2 . Ceci est en accord avec le fait que lorsqu'il y a un détachement significatif de particules il y a systématiquement un dégagement de CO_2 . En revanche, si l'usure est très faible (donc détachement de particules négligeable) même à haute température ($>450^\circ\text{C}$), aucun dégagement de CO_2 n'a pu être détecté. Ceci a été confirmé par le fait qu'aucune trace de gazéification n'a pu être observée dans la peau des premiers corps.

Comme le déclenchement de la transition brutale de frottement s'est avéré une conséquence de l'amorçage local d'un débit source significatif de troisième corps, le problème s'oriente donc vers l'analyse des causes de cet amorçage. En effet, pour qu'il y est un détachement de particules il faudrait que les contraintes subies localement par le matériau durant le frottement soient supérieures aux contraintes limites admissibles de la zone considérée. Or les contraintes subies par le matériau sont déterminés par les efforts mécaniques imposés lors du frottement (charge normal et effort tangentiel) auxquels s'ajoute la contribution des forces adhésives qui ont tendance à « coller » les surfaces antagonistes et donc d'augmenter les forces de frottements. Quant aux contraintes admissibles, elles sont intrinsèques au matériau mais sont affectées par sa dégradation mécanique et par des actions « agressives » d'origines physico-chimiques. Par exemple, l'action de l'oxydation qui s'attaque au matériau notamment la liaison fibres/matrice ou bien l'écartement des plan graphitique qui peut être favorisé par des gaz comme l'oxygène (selon les calcul ab-initio réalisés dans le cadre du CPR). Tous ces aspects sont en relation avec les mécanismes de détachement de particules qui sont identifiés et analysés par les expertises tribologiques des surfaces frottées.

Ce scénario a pu être validé par deux séries d'essais ayant pour objectif de favoriser le déclenchement d'un débit source suffisant de troisième corps en diminuant les contraintes limites admissibles de la surfaces des échantillons par deux méthodes différentes : la première par la réduction de la masse spécifique de la peau du pion par oxydation et la seconde par indentation de la surface du disque à l'aide d'une bille

métallique. Les résultats de ces essais, réalisés sous atmosphère et à température ambiante, étaient très parlants puisque dès le premier tour de rotation un détachement de particules s'est amorcé avec l'apparition d'un pic transitoire de frottement et un dégagement de CO_2 .

En conclusion, tout paramètre, qu'il soit mécanique ou physico-chimique, pouvant influencer le débit source de troisième corps serait donc en mesure de contribuer à la modification, à la fois, du frottement et de la vitesse d'usure du matériau. Dans ce contexte, nous comprenons mieux les divergences et la multitude des interprétations du déclenchement de la transition brutale de frottement dans la littérature (cf. Chapitre I). Puisque tout paramètre pouvant amorcer un débit source significatif, qu'il soit d'origine mécanique ou physico-chimique, peut être considéré comme déclencheur de cette transition. Le rôle de la température devient ainsi plus facile à appréhender. En effet, la température réelle locale dans le contact par son influence sur plusieurs phénomènes physico-chimiques à la fois (chimie superficielle, réactions chimiques...) elle peut influencer indirectement plusieurs paramètres mécaniques importants dans le contact tels que l'accommodation des vitesses. En particulier, comme la hausse de la température durant le frottement est un phénomène « naturel », la désorption de la vapeur d'eau des surfaces frottantes se produit, les écrans accommodant les vitesses sont déstabilisés et, en général, entraîne le déclenchement d'un débit source suffisant de troisième corps pour amorcer la transition de frottement. La désorption de la vapeur d'eau est donc simplement un cas particulier capable dans la plupart des cas de déclencher la transition brutale car il favorise l'amorçage d'un débit source significatif de troisième corps. Mais nous avons observé, au cours de cette étude, que dans quelques cas cette désorption de vapeur d'eau n'est pas suffisante si le matériau peut résister aux sollicitations qu'il subit (famille IV) et dans d'autres cas un pic transitoire peut être obtenu même à température ambiante où la vapeur d'eau couvre les surfaces des premiers corps (essais de validation du scénario).

7. Influence de la nature du matériau

La nature du matériau intervient principalement par ses propriétés mécaniques locales qui déterminent son aptitude à se dégrader et à générer des particules de troisième corps. Elle intervient également par ses propriétés thermiques dont dépendent les flux thermiques et les gradients de températures réelles locales dans le contact qui gouvernent les phénomènes physico-chimiques (notamment la chimie superficielle). L'échelle significative à prendre en considération pourrait donc être l'échelle nanométrique à laquelle le détachement de particules est très élevé. Néanmoins, le détachement de morceaux de fibres n'est pas à négliger. Ce dernier, dépend essentiellement de la liaison fibre/matrice (plus elle est faible plus la décohérence des fibres est favorisée), des propriétés mécaniques des fibres (résistance à la rupture) et du débit source provenant du polissage (influence la vitesse de réduction de la section des fibres en continu).

Dans le cas particulier des deux matériaux étudiés, le matériau G possède une capacité de produire un débit source de troisième corps plus élevé du fait a priori de la microstructure de sa matrice (plus proche du graphite) à générer des nanoparticules et à la faiblesse de sa liaison fibre/matrice facilitant la production de microparticules (morceaux de fibres). Par ailleurs, indépendamment de la nature du matériau même si l'échelle nanométrique est la plus importante elle reste néanmoins « portée » par un ensemble à des échelles supérieures (micrométrique et macrométrique) qui conditionnent et modulent le comportement et la réponse de matériau à l'échelle nanométrique.

8. Apports du travail de la thèse

Cette étude a contribué à l'avancement de la compréhension du comportement tribologique des composites C/C utilisés en freinage aéronautique, notamment concernant les aspects suivants :

- L'utilisation du spectromètre de masse in-situ pour analyser les changements gazeux dans le contact, a permis de mieux comprendre les échanges gazeux entre le matériau et les gaz environnant pendant le frottement. Cet outil a permis de mettre en évidence une corrélation forte entre la gazéification du carbone et l'usure élevée et ainsi s'avère être complémentaire aux études tribométriques classiques.
- Les résultats obtenus ont pu confirmer quelques hypothèses avancées dans la littérature et en infirmer d'autres. En particulier, les régimes de comportement tribologiques couramment cités dans la littérature ont été précisés, le rôle de la vapeur d'eau dans l'établissement d'un frottement bas et la responsabilité des liaisons pendantes de l'établissement d'un frottement haut ont été confirmés. En revanche, la notion de température critique nécessaire pour le déclenchement de la transition de frottement suite à la désorption complète de la vapeur d'eau physisorbée a été mise en cause.
- Le rôle de la température a été mieux appréhendé notamment le fait que cette dernière n'est pas systématiquement suffisante pour provoquer le déclenchement de la transition de frottement. De plus, la température est un paramètre trop global en relation directe avec un ensemble d'autres paramètres mis en jeu dans le contact (pression, vitesse...).
- La complémentarité des moyens d'observations pour l'expertise des surfaces frottées constitue une méthode rigoureuse et nécessaire pour éviter toute ambiguïté d'identification ou d'interprétation des images réalisées notamment concernant le troisième corps.
- Le rôle du troisième corps a été mieux élucidé notamment en ce qui concerne son débit source qui constitue l'élément clé déterminant le comportement tribologique ainsi que les écrans (chimie superficielle) qui sont déterminants lorsque le débit source est faible.
- Les mécanismes de détachement de particules aux échelles micrométrique et nanométrique ont été précisés et ont donné une nouvelle vision de l'usure globale du

matériau. Cette vision intègre la relation entre les différentes échelles d'actions des paramètres mécaniques et physico-chimiques avec la prise en compte de la réponse des différentes entités du matériau en tenant compte de leurs propriétés intrinsèques et de celles de leurs environnements mécaniques immédiats.

- L'introduction de l'analyse d'image pour la quantification du détachement de particules a permis d'avoir une idée sur l'évolution de ce dernier au cours de différentes étapes d'un essai de frottement.
- L'effet de la nature du matériau et son influence aux différentes échelles a permis de mieux appréhender le rapport entre les propriétés du matériau déterminées par sa mise en œuvre et sa réponse aux sollicitations imposées pendant le frottement.

9. Perspectives

Une analyse quantitative des changements gazeux permettra de mieux évaluer les phénomènes mis en évidence dans le cadre cette étude, notamment la quantité de dégagement et de consommation des gaz. Ceci permettra d'évaluer l'importance relative entre la perte de matière par gazéification et celle par éjection des particules de troisième corps. Cette analyse quantitative nécessite donc l'utilisation d'une enceinte étanche de confinement du contact. Cette dernière permettra, en outre, la variation de l'atmosphère du contact.

L'utilisation de l'analyse d'image d'une manière systématique permet d'évaluer l'importance et la contribution d'un mécanisme donnée de détachement de particules dans l'usure du matériau.

L'utilisation du spectromètre de masse sur une configuration Disque/Disque (par exemple sur BETSI) permettra de vérifier si les phénomènes mis en évidence au cours de cette étude peuvent être transposés au freinage réel.

L'analyse physico-chimique pour identifier, quantifier et suivre l'évolution de la chimie superficielle des surfaces frottantes constituera un pas supplémentaire pour la compréhension et l'évaluation de son importance aux différentes étapes d'un essai de frottement. Ceci permettra de mieux appréhender les aspects liés aux phénomènes d'adhésion qui influencent considérablement le comportement tribologique des composites C/C.

L'approfondissement de la compréhension de la relation entre les échelles nanométrique, micrométrique et macrométrique avec la prise en compte de l'influence des appuis mécaniques et du rôle de la physico-chimie. Ceci permettra d'avancer vers la modélisation de la réponse du matériau sous sollicitations tribologiques dans une démarche globale pour son amélioration.

Références Bibliographiques

- [AHEA 96] Ahearn C., Rand B., "Modification of the fibre-matrix bonding in a brittle carbon-carbon composite by controlled oxidation", *Carbon*, 1996, vol. 34. No 2, pp. 239-49
- [AHME 85] Ahmed S., Back, M.H. The role of the surface complex in the kinetics of the reaction of oxygen with carbon. *Carbon*, 1985, vol. 23, pp. 513-24.
- [AHME 87] Ahmed S., Back, M.H., Roscoe, J.M. A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon: I, *Combustion and flame*, 1987, vol. 70, pp. 1-16.
- [ANAN 95] Anand K., Gupta V., The effect of processing conditions on the compressive and shear strength of 2D carbon-carbon laminates, *Carbon*, 1995, vol. 33, N° 6. pp.739-48.
- [AWAS 88A] Awasthi S., Wood, J.L. "C/C composite materials for aircraft brakes". *Advanced Ceramics Materials*, 1988, vol 3, pp. 449-51.
- [AWAS 88B] Awasthi S., Wood, J.L. "Carbon-carbon composite materials for aircraft brakes". *Ceram. Eng. Sci. Proa*, 1988, vol 9, pp. 553-60.
- [BART 78] Barton S.S., Gillespie D.J., Harrison B.H., Kemp W., "The structure of acidic surface oxides on carbon and graphite", *Carbon*, 1978, vol. 16, pp. 363-5.
- [BERN 97] Bernier P., Lefrant S., "Le carbone dans tous ses états", *Gordon and Breach Science Publishers*, 1997
- [BERT 00] Berthier Y. "Background on friction and wear", J. Handbook of Materials Behaviour models. San Diego, USA : Academic Press, 2001, pp. 677-697.
- [BERT 90] Berthier Y., "Experimental evidence for friction and wear modelling", *Wear*, 1990, vol 139, pp. 77-92.
- [BERT 99] Berthelot J.M., "Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures", 3^e éd. *Cachan*, 1999, 642 p.
- [BLAN 97] Blanco C., Bermejo J., et al., "Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance", *Wear*, 1997, Vol 213, N° 1-2, pp. 1-12
- [BONN 98] Bonnamy S., Oberlin A., Lafdi K., "Structure and texture of Carbon Fibers", *Carbon Fibres 3^e édition*, Marcel Dekker, Inc., 1998, Ch. 2, pp. 85-159
- [BOUZ 99] Bouzaiane M., "Modélisation des flux thermiques dans la tête du tribomètre Lorient", *Rapport interne LMC* (confidentiel), 1999
- [BOWD 64] Bowden F.P., Tabor D., "The friction and lubrication of solids. Part II", Clarendon Press Oxford, 1964.
- [BRAG 28] Bragg W.L. "Introduction to Crystal Analysis". London: Bell, 1928.
- [BREN 90] Brendlé M., Turgis P., Gilmore R., « Mechanisms of graphite transfer on steel as studied by image analysis », *Tribology Transactions*, 1990, vol. 33 (4), pp. 471-80.
- [BREN 93] Brendlé M., Turgis, P., Gilmore, R.J. "Modelling of Discontinuous Transfer Films - Role of Local Shear Stress in the Build Up of Load Carrying Capacity". 19th Leeds-Lyon Symposium "Thin Films in Tribology", 1993, pp. 649-59.

- [BREN 94] Brendlé M., Turgis, P., Lamouri, S. "A General Approach to Discontinuous Transfer Films - The Respective Role of Mechanical and Physico-Chemical Interactions". *Proc. ASME/STLE Tribology Conference*, 1994
- [BREN 99] Brendlé M.C., Diss, P., Spano F., "3D optical-profilometric assessment of transfer and its significance for the mechanisms of primary particle detachment and wear". *Wear*, 1999, vol 225-229, pp. 417-26.
- [BRYA 64] Bryant P.J., Gutshall P.L. et al., "A study of mechanisms of graphite friction and wear", *Wear*, 1964, vol. 7, pp. 118-26.
- [BUCK 81] Buckley D.H., "Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication", *Tribology's series 5*, 1981, Elsevier Amsterdam.
- [BYRN 01] Byrne C. and Wang Z., "Influence of thermal properties on friction performance of carbon composites", *Carbon*, 2001, vol. 39, Issue 12, pp. 1789-801.
- [CAMP 48] Campbell W.E., Kozak, R. "Studies in boundary lubrication III. The wear of carbon brushes in dry atmospheres". *Trans. ASME*, 1948, pp. 491-8.
- [CHAN 78] Chang H.W., Rusnack, R.M. "Contribution of oxidation to the wear of carbon-carbon composites". *Carbon*, 1978, vol. 16, pp. 309-12.
- [CHAN 82] Chang H.W. "Correlation of wear with oxidation of carbon-carbon composite". *Wear*, 1982, vol 80, pp. 7-14.
- [CHEN 94] Chen J.D., Ju, C.P. "Friction and wear of PAN/pitch-, PAN/CVI- and pitch/resin/CVI-based carbon/carbon composites". *Wear*, 1994, vol 174, pp. 129-35.
- [CHEN 95A] Chen J.D., Ju, C.P. "Effect of sliding speed on the tribological behaviour of a PAN-pitch carbon-carbon composite". *Materials Chemistry and Physics*, 1995, vol 39, pp. 174-9.
- [CHEN 95B] Chen J.D., Ju, C.P. "Low energy tribological behaviour of carbon-carbon composites", *Carbon*, 1995, vol. 33, N° 1, pp. 57-62.
- [CHEN 96] Chen J.D., Chern Lin, J.H., Et Al. Effect of humidity on the tribological behaviour of carbon-carbon composites. *Wear*, 1996, vol 193, pp. 38-47.
- [CHEN 96A] Chen J.D., Chern Lin, J.H., Et Al. "Effect of humidity on the tribological behaviour of carbon-carbon composites". *Wear*, 1996, vol 193, pp. 38-47.
- [CHEN 96B] Chen J.D., Chern Lin, J.H. Et Al. "Effect of load on tribological behaviour of carbon-carbon composites". *Journal of Materials Science*, 1996, vol 31, pp. 1221-9.
- [COSS 03] Cosson J.C., « Caractérisation par microscopie optique et analyse d'image de la surface de composites Carbone/Carbone après frottement », *Rapport de stage DUT Mesures Physiques*, Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Orléans, 2003.
- [COUL 00] Coulon G., « Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique », *Techniques de l'Ingénieur : traité Plastiques et Composites*, Réf. AM 3280, 2000.
- [COUL 94] Coulon M., Reynvaan C., Maire J., « Le carbone en électrotechnique », *Techniques de l'Ingénieur : traité Génie électrique*, Réf. D 2660, 1994.
- [CREL 97] Crelling J.C., Hutton, T.J., Et al. "Structural studies of wear debris from carbon-carbon composite aircraft brakes". *Carbon*, 1997, vol 37, pp. 907-16.
- [CROC 91] Crocker P., McEnaney B., Oxidation and Fracture of a Woven 2D Carbon-Carbon Composite, *Carbon*, 1991, vol 29, pp. 881-5.
- [CULL 94] Cullerier J.L., « L'épopée des Carbone/Carbone : de la propulsion au freinage haute performance », *Plaquette commerciale Carbone Industrie*, 1994.
- [DEHO 94] De Hoffmann E., Charette J., Stroobant V., "Spectrométrie de masse", *Masson* , 1994, 341 p.

- [DHAM 95] Dhama T.L., Bahi O.P., Jam P.K., Carbon-carbon composites made with oxidate pan (ex-pan) fibers, *Carbon*, 1995, vol 33, No 11, pp.1517-24
- [DISS 97] Diss, P., Brendlé M., “3rd body topography and sliding speed: the role of stick-slip and tribochemistry”. World Tribology Congress Mechanical Engineers Publications, 1997
- [ELLI 99] Elliott D.M., Fisher J. et al., “A tribological comparison of some carbon/carbon composites sliding against stainless steel”, *Proc. of the 25th Leeds-Lyon Symposium on Tribology : Lubrication at the frontier*, Tribology series : Elsevier Amsterdam, 1999, pp 113-22.
- [FILL 04A] Fillot N., Iordanoff I., Berthier Y., “A granular dynamic model for the degradation of material”, *ASME J. Tribol.*, 2004, vol. 126, n°3, pp. 606-14.
- [FILL 04B] Fillot N., Iordanoff I., Berthier Y., “Kinetics of particle detachments: contribution of a granular model”. *Proc. of 30th Leeds-Lyon Symposium on Tribology: Transient processes in Tribology*, Tribology series: Elsevier Amsterdam, 2004, vol. 43, pp. 63-73.
- [FRAN 03] François M., « Matériaux composites C/C pour le freinage aéronautique : éléments de compréhension des régimes de frottement et d’usure haut et bas », *Thèse Ecole Centrale de Lyon, Ecully*, 2003, (confidentielle 5 ans).
- [GEOR 82] Georges J.M., “Microscopic aspects of adhesion and lubrication”, *Tribology’s series 5*, 1982, Elsevier Amsterdam.
- [GILM 94] Gilmore R., « La friction des composites Carbone/Carbone et le role de la chimie superficielle », *Thèse Université de Haute Alsace, Mulhouse*, 1994.
- [GODE 84] Godet M., “The third body approach - A mechanical view of wear”, *Wear*, 1984, vol 100, pp. 437-52.
- [GOME 01] Gomes J.R., Silva O.M. et al., “The effect of sliding speed and temperature on the tribological behaviour of carbon-carbon composites”, *Wear*, 2001, vol. 249, pp. 240-5.
- [GUIC 96] Guichard J., « Freinage à très hautes performances : exemple aéronautique », *Techniques de l’ingénieur : traité Génie mécanique*, Réf. B 5580, 1996.
- [HALL 75] Halling J., “Principles of tribology”, *The Macmillan Press Ltd. London*, 1975
- [HAND 03] *Handbook of Chemistry and physics*, 84th Edition, 2003-2004, doc. Online : <http://www.hbcpnetbase.com/>
- [HUTT 99] Hutton T.J., McEnaney B., and Crelling J.C., “Structural studies of wear debris from carbon-carbon composite aircraft brakes”, *Carbon*, 1999, Vol. 37, Issue 6, pp. 907-16.
- [INCZ 02] Incsze A., « Etude ab-initio des interactions graphite/oxygène : aspects physico-chimiques et mécaniques à l’échelle nanométrique », *Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble*, Grenoble, 2002.
- [IORD 02] Iordanoff I., Sève B., Berthier Y., “Solid third body analysis using a discrete approach: influence of adhesion and particle size on the macroscopic behaviour of the contact”, *ASME J. Tribol.*, 2002, vol. 124, pp. 530-8.
- [ISHI 95] Ishihara T., Yen, B.K. “An investigation of friction and wear mechanisms of carbon-carbon composites in nitrogen and air at elevated temperatures”. *Carbon*, 1995, vol 34, pp. 489-98.
- [ISHI 96] Ishihara T., Yen, B.K. “On temperature-dependent tribological regimes and oxidation of carbon-carbon composites up to 1800 °C”. *Wear*, 1996, vol 196, pp. 254-62.
- [JONE 86] Jones L.E., Thrower P.A., Walker P.L., « Reactivity and related microstructure of 3D carbon-carbon composites », *Carbon*, 1986, vol. 24, pp. 51-9.
- [JORT 86] Jortner J., “Macroporosity and interface cracking in multi directional carbon-carbons”, *Carbon*, 1986, vol. 24, N° 5, pp. 603-13,

- [JORT 92] Jortner J., "Microstructure of cloth-reinforced carbon- carbon laminates", *Carbon*, 1992, vol 30, N° 2, pp. 153-63.
- [JOUA 03] Jouannigot S., Lamon J., *Rapport interne : Bilan du CPR friction des composites C/C*, 2003, (confidentiel).
- [JU 00] Ju C.P., Chern Lin J.H., Lee K.J., Kuo H.H., "Multi-braking tribological behavior of PAN-pitch, PAN-CVI and pitch-resin-CVI carbon-carbon composites", *Materials Chemistry and Physics*, 2000, vol. 64, pp. 197-214.
- [JU 93] Ju C.P., Murdie, N. "Microstructure of pitch fiber-phenolic/CVI matrix carbon-carbon composite". *Materials Chemistry and Physics*, 1993, vol 34, pp. 244-50.
- [JU 94] Ju C.P., Chen C.I., Et al. « Low energy wear behaviour of polyacrylonitrile, fibre reinforced, pitch-matrix, carbon-carbon composites". *Carbon*, 1994, vol 32, pp. 971-7.
- [KAPS 01] Kapsa P., Cartier M., " Usure des contacts mécaniques : manifestations de l'usure", *Techniques de l'Ingénieur : traité Génie mécanique*, 2001, Réf. BM 5067.
- [KELE 85] Kelemen S.R., Freund, H. "O₂ Oxidation Studies of the Edge Surface of Graphite". *Carbon*, 1985, vol 23, pp. 619-25.
- [KIM 93] Kim D.G., Kweon, D.W., Et al. "The wear properties of carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition". *Journal of Materials Science Letters*, 1993, vol 12, pp. 8-10.
- [KIMU 83] Kimura S., Narita, N., Et al. "Friction and wear of carbon/carbon composite". *Journal of JSLE*, 1983, vol 28, pp. 185-91.
- [KUST 95] Kustas F.M., Hanson R.R., Summer J.L., "Tnbological performance of 3D carbon-carbon composite, Part I: Ambient Environment", *Lubrication Engineering*, 1995, Vol.51. (7), pp. 599-604,
- [LABR 01] Labruquère S., Bourrat X., et al., "Structure and oxidation of C/C: composites role of the interface", *Carbon*, 2001, vol 39, 971-84
- [LAHA 90] Lahaye J., Louys, F., Ehrburger P. "The Reactivity of Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, 1990, vol. 28, pp. 137-41.
- [LANC 75A] Lancaster J.K. "Transitions in the friction and wear of carbons and graphites sliding against themselves". *ASLE Transactions*, 1975, vol 18, pp. 187-201.
- [LANC 75B] Lancaster J.K. "Instabilities in the frictional behaviour of carbons and graphites". *Wear*, 1975, vol 34, pp. 275-90.
- [LANC 75C] Lancaster J.K. "The friction and wear of non graphitic carbons". *ASLE Transactions*, 1975, vol 20, pp. 43-54.
- [LANC 80] Lancaster J.K., Pritchard, J.R. "On the "dusting" wear régime of graphite sliding against carbon". *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1980, vol, pp. 1551-64.
- [LANC 81] Lancaster J.K., Pritchard, J.R. "Influence of environment and pressure on the transition to dusting wear of graphite". *J. of Phys. D.*, 1981, vol 14, pp. 747-62.
- [LANC 90] Lancaster J.K. "A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear". *Tribology International*, 1990, vol 23, pp. 371-89.
- [LEE 96] Lee K.J., Chern Lin J.H., Ju C.P., "Surface effect on braking behaviour of PAN-pitch carbon-carbon composite", *Wear*, 1996, vol. 199, pp. 228-36
- [LEE 97] Lee K. J., Chern Lin J. H., Ju C. P., "Simulated-stop tribological behaviour of pitch-resin-CVI carbon-carbon composite", *Materials Chemistry and Physics*, 1997, Vol. 49, Issue 3, pp. 217-24.
- [LEE 99] Lee K.J., Kuo H.H., Chern Lin J.H., Ju C.P., "Effect of surface condition on tribological behaviour of PAN-CVI based carbon-carbon composite", *Materials Chemistry and Physics*, 1999, vol. 57, pp. 244-52.

- [LEGE 92] Legendre A., “ Le Materiau carbone : des céramiques noires aux fibres de carbone”, Eyrolles Paris, 1992, 198 p.
- [LEPA 88] Lepage J., Zaïdi H., “Influence of the water vapour adsorption on the boundary conditions in tribology”, *Proc. of the 14th Leeds-Lyon Symposium on Tribology : Interface Dynamics*, Tribology series : Elsevier Amsterdam, 1988, vol. 31, pp 377-85.
- [LONG 63] Longley R.I., Midgley, J.W. et al. “Mechanism of the frictional behaviour of high, low and non-graphitic carbon”. Inst. Mech. Lub. And Wear Group Convension, Bournemouth 196, paper 17.
- [LUBR 96] Lubrecht A.A., Chan tien C.E., Berthier Y., “A Simple Model for Granular Lubrication, Influence of Boundaries”, *Proc. of the 22nd Leeds-Lyon Symposium on Tribology : The third body concept : interpretation of tribological phenomena*. Tribology series : Elsevier Amsterdam, 1996, vol. 31, pp 377-85.
- [LUYC 94] Luyckx J., “Fibres de carbone”, *Techniques de l'Ingénieur : traité Plastiques et Composites*, 1994, Réf. A 2210.
- [MCCA 71] McCarrol B., McKee, D.W. “The reactivity of graphite surfaces with atoms and molecules of hydrogen, oxygen and nitrogen”. *Carbon*, 1971, vol 9, pp. 301-11.
- [MIDG 61] Midgley J.W., Teer, D.G. “Surface orientation and friction of graphite, graphitic carbon and non graphitic carbon”. *Nature*, 1961, N°4766, pp. 735-6.
- [MONE 00] Monéger C., « Etude du comportement tribologique de matériaux composites C/C, des variations gazeuses et des 3^e corps engendrés par le frottement », *Post-Doc Centre de Recherche sur la Matière Divisée*, Orléans, 2000.
- [MURD 91] Murdie N, Ju, C.P., Don, J., Fortunato, F.A. “Microstructure of Worn Pitch/Resin/CVI C-C Composites”. *Carbon*, 1991, vol 29, pp. 335-42.
- [OBER 02] Oberlin A., “Review Pyrocarbons”, *Carbon*, 2002, vol. 40, pp.7-24
- [O'PIE 90] O'pierson H., “Pyrolytic graphite. Graphite, Diamand and fullerenes”, M. Donnet, Noyes Publication., 1990.
- [PARK 02] Park S.J., Seo M.K. and Lee J.R., “Effect of oxidation inhibitor on the low energy tribological behaviour of carbon-carbon composites”, *Carbon*, 2002, Vol. 40, Issue 6, pp. 835-43.
- [PAUL 90] Paulmier D., Zaidi H., « The friction coefficient of hydrogenated surfaces of polycrystalline graphite », *Vacuum*, 1990, Vol. 41, N° 4-6, pp. 1314-6.
- [PUEN 97] De La Puente G., Grange, P., Et Al. Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, vol 43, pp. 125-38.
- [ROBL 98] Roblin G., « Microscopie », *Techniques de l'Ingénieur : traité Mesures et Contrôle*, Réf. R 6710, 1998.
- [ROSE 76] Roselman I.C., Tabor, D. “The friction of carbon fibres”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1976, vol 9, pp. 2517-32.
- [SAVA 48] Savage R.H. “Graphite lubrication”. *Journal of Applied Physics*, 1948, vol 19, pp. 1-10.
- [SAVA 51] Savage R.H. Physically and chemically adsorbed films in the lubrication of graphite sliding contacts. *Annals New York Academy of Sciences*, 1951, vol 53, pp. 862-9.
- [SAVA 56] Savage R.H., Schaefer, D.L. “Vapor lubrication of graphite sliding contacts”. *Journal of Applied Physics*, 1956, vol 27, pp. 136-8.
- [SHIM 92] Shim H.H., Kwon O.K., Youn J.R., “Effects of fibre orientation and humidity on friction and wear properties of graphite fibre composites”, *Wear*, 1992, vol. 157, Issue 1, pp. 141-9.

- [SPAN 03] Spano F., « La topographie des surfaces frottantes des matériaux composites Carbone/Carbone par profilométrie 3D. Mécanismes de formation du 3^e corps et conséquences pour le frottement et l'usure », *Thèse Université de Haute Alsace*, Mulhouse, 2003.
- [STEM 01] Stempfélé P., « Tribologie des matériaux carbonés – Etude des mécanismes contrôlant la stabilité du 3^e corps en frottement sec », *Thèse Université de Haute Alsace*, Mulhouse, 2001.
- [VIX 03] Vix-Guterl C., Bekri G., et al., “Reactivity in wet air of carbon-carbon composites with treated pitches”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, Vol 67, N° 2, pp. 341-57
- [YEN 95] Yen B.K. “Roles of oxygen in lubrication and wear of graphite in dusting and ambient conditions”. *Journal of Materials Science Letters*, 1995, vol 14, pp. 1481-3.
- [YEN 96A] Yen B.K. “Influence of water vapor and oxygen on the tribology of carbon materials with sp² valence configuration”. *Wear*, 1996, vol. 192, pp. 208-15.
- [YEN 97] Yen B. K., Ishihara T., Yamamoto I., “Influence of environment and temperature on dusting wear transitions of carbon-carbon composites”. *Journal of Material Science*, 1997, vol 32, pp. 681-6.
- [ZAID 89] Zaïdi H., Mezin A., Lepage J. et al., « The influence of the environment on the friction and wear of graphitic carbons : I. Action of atomic hydrogen », *Applied Surface Science*, 1989, Vol 40, N° 1-2, pp. 103-14.
- [ZAID 90] Zaïdi H., Paulmier D., Lepage J., « The influence of the environment on the friction and wear of graphitic carbons : II. Gas coverage of wear debris », *Applied Surface Science*, 1990, Vol 44, N° 3, pp. 221-33.
- [ZAID 91] Zaïdi H., Paulmier D., et al. « Behaviour of graphite in friction under various environments : Connection with the surface reactivity », *Surface Science*, 1991, Vol 251-252, pp. 778-81.
- [ZAID 93] Zaïdi H., Néry H. and Paulmier D., “Stability of lubricating properties of graphite by orientation of the crystallites in the presence of water vapour”, *Applied Surface Science*, 1993, Vol. 70-71, Part 1, pp. 180-5.
- [ZAID 95] Zaïdi H., Robert F., Paulmier D., “Influence of adsorbed gases on the surface energy of graphite: consequences on the friction behaviour”, *Thin Solid Films*, 1995, vol. 264, pp. 46-51
- [ZALD 95] Zaldivar R.J., Rellick U.S., « Failure modes of a unidirectional ultra-high-modulus carbon-fiber/carbon-matrix composite », *Jour. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78/3, pp. 623-32
- [ZHAO 85] Zhao Brandt, Walker. “Effect of air oxidation at 876 K on the mechanical properties of a carbon-carbon composite”. *Carbon*, 1985, vol. 23, pp. 9-13.

Annexe A

Principe de la spectrométrie de masse

1. Introduction

La mise au point des premiers spectromètres de masse date du début du XX^e siècle. Ils ont permis de déterminer la composition isotopique des éléments. L'un des principaux avantages de cette technique est d'apporter des informations à partir d'une quantité minimale d'échantillon. Toutefois, les premières applications à l'analyse de substances organiques n'apparaîtront qu'aux alentours des années 1950. Actuellement, la spectrométrie de masse est utilisée dans des domaines aussi variés que la médecine, la biologie, la pharmacologie, la chimie organique et minérale, l'électronique, la science des matériaux, la physique des surfaces, la pollution, la géologie, le nucléaire...

Un spectromètre de masse doit effectuer les opérations suivantes : produire des ions à partir de l'échantillon à analyser (la source), séparer ces ions en fonction du rapport de leur masse à leur charge respective m/z (analyseur) et détecter les ions sortant de l'analyseur et fournir la masse et la quantité (détecteur). Au final un spectre sous forme de pics d'intensité relative correspondant à chacun des éléments contenus dans la substance analysée est obtenu. La Figure 144 présente un schéma de principe d'un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire.

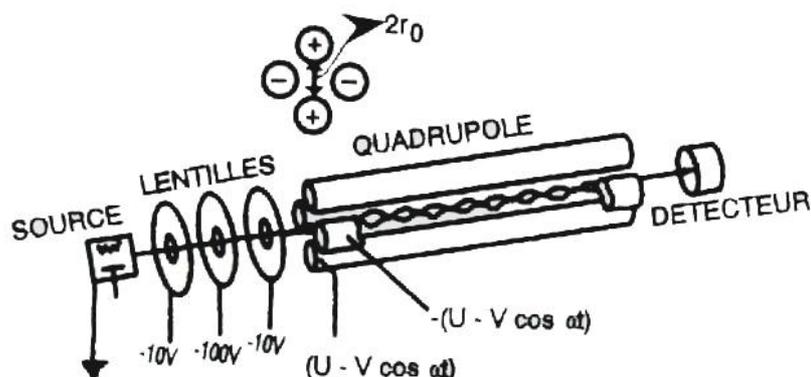


Figure 144. Schéma de principe d'un spectromètre de masse [DEHO 94]

Quel que soit le spectromètre de masse, l'appareil doit être sous vide poussé (de l'ordre de quelques 10^{-6} mbar). En effet, toute collision entraîne une déviation de l'ion de sa

trajectoire et il irait se décharger sur la paroi de l'appareil. D'autre part, les collisions entre ions et molécules peuvent entraîner des réactions indésirables et inutiles ce qui perturberait la mesure. Les paragraphes suivants contiennent une description brève du principe de fonctionnement des différents constituants d'un spectromètre de masse. Les types de constituants présentés sont de même nature que ceux qui équipent l'appareil que nous avons utilisé.

2. La source d'ions

La première étape dans la spectrométrie de masse consiste à produire en phase gazeuse des ions à partir de la substance à analyser préalablement introduite dans le spectromètre de masse à travers le système d'introduction. Le type de source le plus fréquemment utilisé dans les spectromètres de masse est la *source à impact électronique* (Figure 145). Techniquement les électrons sont extraits d'un filament fin chauffé et soumis à un champ électrique pour accélérer les électrons.

Une molécule M introduite dans la source est bombardée par un faisceau d'électrons ayant une énergie cinétique suffisante (typiquement 70 eV pour un meilleur rendement d'ionisation) pour obtenir un ion moléculaire $M^{\bullet+}$ selon la réaction :

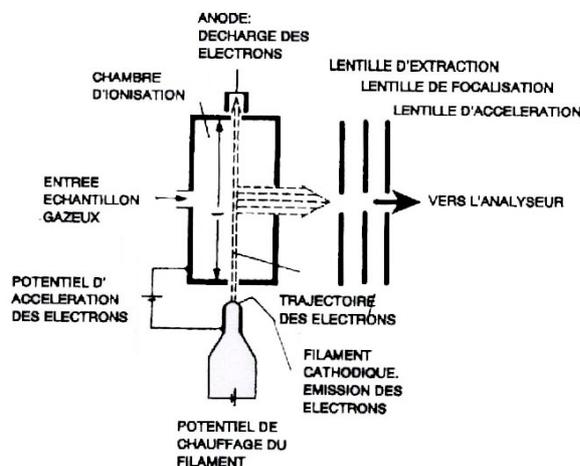
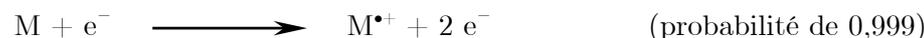


Figure 145. Principe d'une source à impact électronique [DEHO 94]

Chaque ion positif obtenu peut à son tour se fragmenter ou donner un ion doublement chargé et ainsi de suite. Les ions fabriqués dans la source sont ensuite extraits, focalisés et accélérés vers l'analyseur par le biais d'un ensemble de lentilles portées à différents potentiels convenablement étudiés pour cet effet.

3. L'analyseur ou filtre de masse

L'analyseur est le cœur du spectromètre de masse, son rôle est de séparer les ions introduits à partir de la source selon le rapport m/z . Les trois principales qualités d'un analyseur sont :

- *La limite en masse* : qui est la valeur limite du rapport m/z mesurable. Le spectromètre de masse utilisé au cours de cette thèse est limité au rapport $m/z < 200$.
- *La transmission* : qui est la rapport entre le nombre d'ions transmis par l'analyseur et celui provenant de la source.
- *Le pouvoir de résolution* : qui est la capacité de fournir deux signaux qui peuvent être distingués pour deux ions de masses voisines. Si Δm est la plus petite différence de masse pour deux pics résolus de masse m et $m + \Delta m$ alors la résolution R est définie par $R = m/\Delta m$.

Comme pour les sources il existe plusieurs types de filtres de masse parmi lesquels l'analyseur quadripolaire qui équipe le spectromètre de masse dont nous disposons. Il est constitué de quatre barres parallèles idéalement à section hyperbolique électriquement reliées deux à deux. Les barres opposées sont séparées par une distance égale à $2r_0$ et sont portées au même potentiel Φ_0 qui est la somme d'une tension continue U et une tension haute fréquence (2,5 MHz) $V \cos \omega t$. La Figure 146 présente le schéma d'un analyseur quadripolaire avec l'aspect des lignes équipotentiellles du champ électrique à l'intérieur de l'espace entre les quatre barres du filtre.

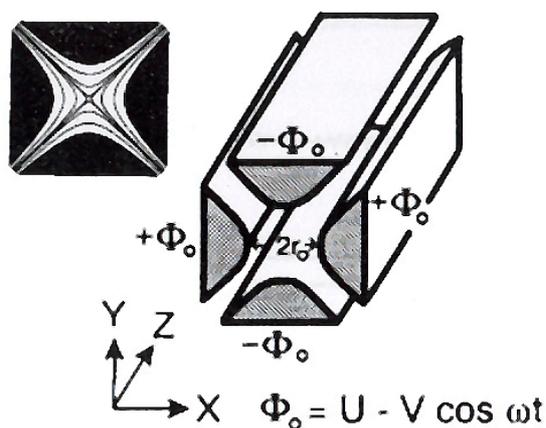


Figure 146. Schéma d'un filtre de masse quadripolaire [DEHO 94]

Un ion positif pénétrant entre les barres sera attiré vers une barre à potentiel négatif. Si le potentiel change de signe avant que l'ion n'atteigne la barre il changera de direction. Sans rentrer dans les détails des équations de mouvement, la trajectoire d'un ion de rapport m/z donné traversant l'analyseur est fonction des valeurs de U et V , r_0 et ω étant constants pour un analyseur donné. Un balayage suivant une droite maintenant le

rapport U/V constant permet de détecter successivement les différentes masses. La résolution sera d'autant meilleure que la pente est élevée, tant que la droite passe dans la zone de stabilité des différentes masses.

Les avantages des analyseurs quadripolaires c'est que leur fonctionnement n'est pas tributaire de l'énergie cinétique des ions à la sortie de la source. Les seules exigences sont que le temps de traversée de l'analyseur doit être petit par rapport au temps nécessaire pour passer d'une masse à une autre, mais doit au moins être égal au temps de quelques oscillations de la tension alternative.

Comme la vitesse de balayage peut être facilement très élevée grâce à leur temps de réponse rapide, ces analyseurs sont bien adaptés aux couplages chromatographiques et à l'analyse de gaz. Cependant ils sont considérés comme des filtres de masse à basse résolution dans la mesure où ils ne sont pas capables de séparer des isotopes de même masse nominale.

4. Le détecteur

Le faisceau d'ions, ayant traversé l'analyseur de masse, doit être détecté et transformé en un signal utilisable. Pour ce faire il existe différents types de détecteurs dont ceux permettant une mesure directe du courant ionique tel que le *collecteur de Faraday* qui équipe le spectromètre que nous utilisons.

Il s'agit d'une boîte métallique allongée de forme cylindrique dont le fond est heurté par les ions en provenance de l'analyseur. La charge des ions est alors transmise au détecteur et le courant qui en découle est amplifié et mesuré par un électromètre. Cependant, les collisions entre les ions et la surface du détecteur peuvent provoquer l'émission d'électrons secondaires à partir de cette dernière et peuvent donc être une source importante d'erreurs de mesure. Il existe donc des dispositifs de prévention et de suppression de ces émissions en renvoyant les électrons secondaires émis sur leur surface d'origine à l'aide d'un faible champ magnétique par exemple.

Ce type de détecteur est très simple, peu encombrant et donne des mesures très précises car la charge du cylindre est indépendante de l'énergie des ions incidents. Mais l'absence de multiplication du signal détecté fait que ce détecteur a une sensibilité limitée. La gamme de courant mesurée est comprise entre 10^{-14} et 10^{-8} A. Du côté des faibles courants la mesure est limitée par le bruit et la vitesse de réponse de l'amplificateur qui l'accompagne.

5. Exploitation d'un spectre de masse

Le spectre de masse brut obtenu à partir des signaux transmis par le détecteur se présente sous forme de pics d'intensité de courant des ions détectés en fonction du

rapport m/z correspondant. Le spectre de masse d'une substance pure donnée est constitué d'un ensemble de pics composé de :

- **Un pic parent** : qui est le résultat de la simple ionisation de la molécule mère (ion moléculaire, $z = 1$).
- **Un pic de base** : qui possède l'intensité la plus élevée. Dans le cas des petites molécules (gaz de l'air par exemple) il est généralement confondu avec le pic parent.
- **Des pics secondaires** : qui sont le résultat de la fragmentation et de la double ionisation de la molécule mère et des autres fragments. Ils peuvent aussi faire intervenir des éléments isotopiques d'un des atomes constituant la molécule mère.

Il existe des bibliothèques de spectres de masse obtenus à une énergie d'ionisation donnée (typiquement 70eV) de différentes substances qui donnent les intensités relatives des différents pics secondaires par rapport au pic de base (peuvent varier légèrement selon le matériel utilisé). La Figure 147 présente les différentes hauteurs relatives des pics du spectre de masse du dioxyde de carbone (CO_2) comprenant un pic parent à la masse 44 (par convention il est pris à la valeur de 100%) et des pics secondaires ayant des intensités relatives différentes par rapport à ce pic ; d'autres pics secondaires correspondant aux masses 13, 29 et 46 qui font intervenir les isotopes du carbone et de l'oxygène sont minoritaires et visibles plus facilement à l'échelle logarithmique.

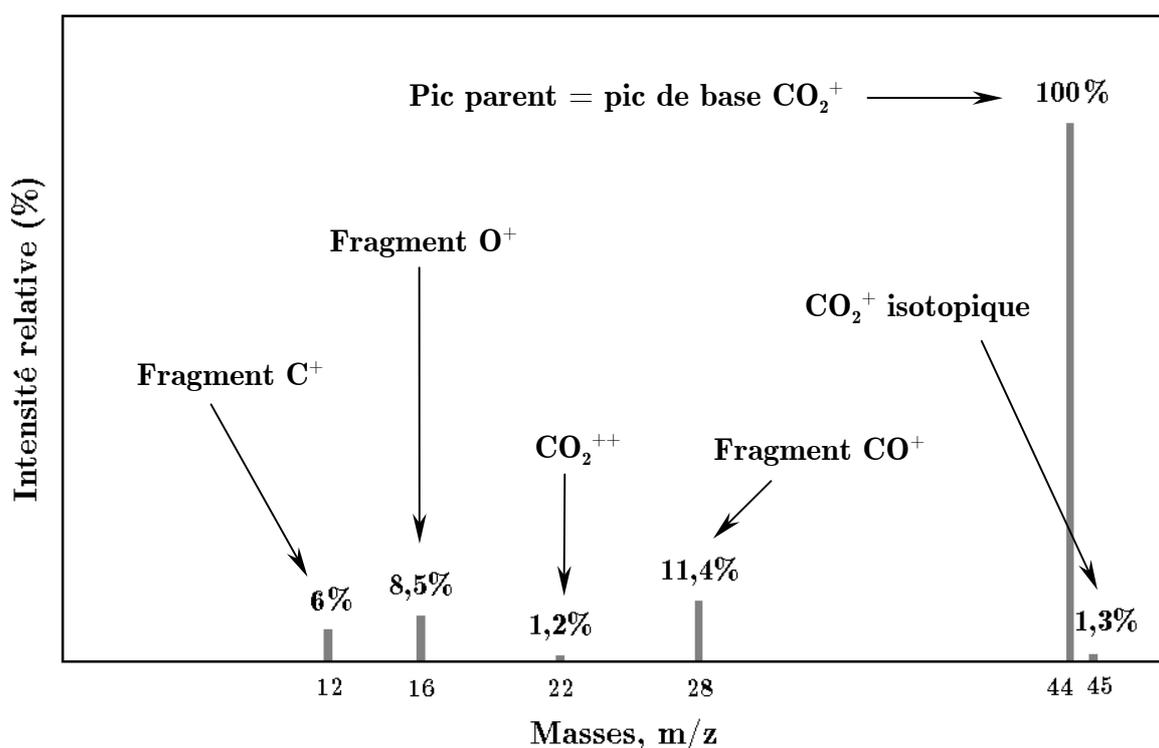


Figure 147. Hauteurs des pics du spectre de masse du CO_2 (données constructeur)

Dans le cas d'un mélange de gaz constitué de différentes molécules, les hauteurs des pics sont proportionnelles aux pressions partielles des composés introduits. Le coefficient

de proportionnalité est différent pour chaque constituant du mélange. Le spectre de masse du mélange est la somme pondérée des spectres de masse obtenus pour chaque gaz du mélange pris seul. Dans la pratique, il faut aussi tenir compte du spectre résiduel qui vient s'ajouter au signal lors de la mesure. Le pic i d'un mélange donné de hauteur h_i et de masse M_i se traduit par la somme suivante :

$$h_i = hr_i + \sum_{j=1}^n x_j a_{ij}$$

avec : hr_i la hauteur du pic de la masse M_i dans le spectre résiduel, x_j est la concentration du constituant j dans le mélange et a_{ij} est la hauteur du pic de masse M_i pour le constituant j pur.

Annexe B

Analyse d'images

L'objectif de l'analyse d'images était de quantifier le pourcentage de morceaux de fibres arrachées parmi l'ensemble des fibres à l'aide d'un logiciel informatique appliqué aux images prise par MOLP.

1. Dispositif utilisé

Un microscope optique métallographique inversé, de type Leica DM-IRM auquel a été associé une caméra CDD couleur (cf. Figure 148).

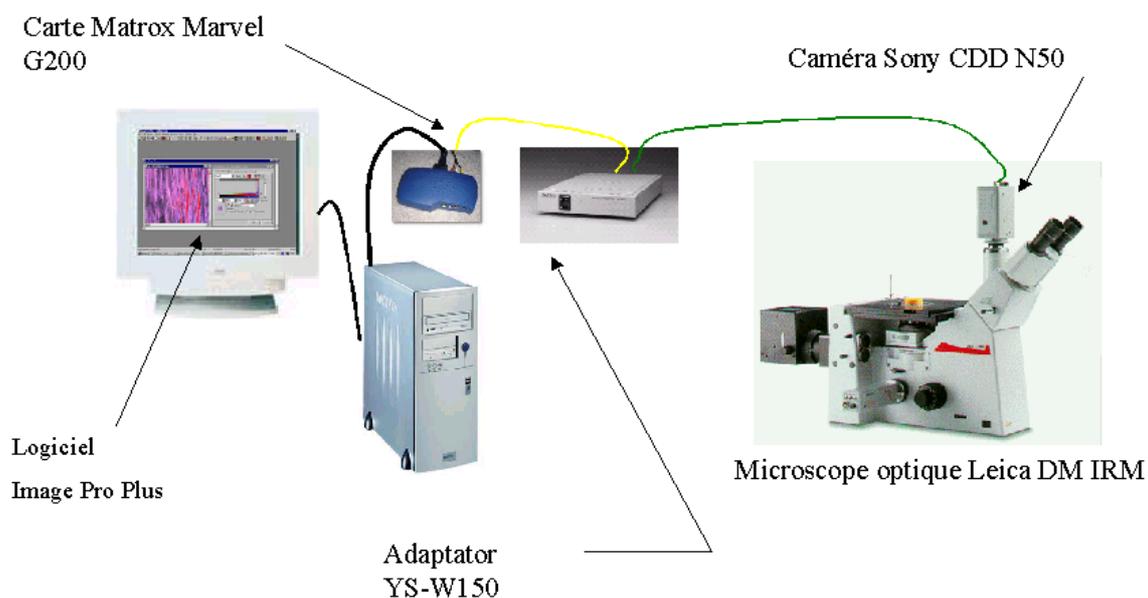


Figure 148. Vue schématique de l'installation d'analyse d'image

Les images ont été acquises à l'aide de la caméra CCD couleur de type Sony D50 qui peut être adaptée sur différents microscopes. Cette caméra est reliée à un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition vidéo de type Matrox Marvel G200. Afin de ne pas faire appel aux programmes d'interpolation lors de la numérisation des images, la taille de l'image restera limitée à 640 par 480 pixels, pour une résolution optique du capteur CDD de 720 par 576 pixels.

La calibration spatiale a été réalisée à partir d'étalon LEITZ. Elle consiste à définir le nombre de pixels par unité de distance (pouce, μm , mm...) pour des mesures ultérieures.

2. Protocole d'acquisition d'image

L'idée est de normaliser l'acquisition d'image afin de minimiser la subjectivité sur le choix des images. Pour simplifier l'étude, le choix des images acquises a été défini par des critères de sélection dont les paramètres fixés et contrôlés sont:

- Sur le microscope : le grossissement 200x.
- Sur la caméra : la teinte, la luminosité, le contraste à partir de l'interface d'acquisition d'image.
- Sur l'ordinateur : la résolution, la profondeur de couleur normalisé (paramètre Windows codage 24 bits de couleur à l'écran).

Pour la sélection des images à analyser ont été pris en compte l'orientation des fibres par rapport au sens de rotation du disque et uniquement les coupes longitudinales des fibres. Il n'est pas nécessaire de se préoccuper de la présence de fibres arrachées dans la sélection des images qui seront analysées. En effet, une observation complète de l'ensemble du disque est réalisée, puis quand des faisceaux de fibres répondant à la consigne sont trouvés, les images sont prises à des pas réguliers. Il est impossible de donner la valeur de ce pas car cette démarche a été effectuée de manière intuitive.

3. Protocole de traitement d'images

La quantification du taux de morceaux fibres arrachés est effectué par rapport à la surface sélectionnée. A partir de l'image mère qui répond aux critères souhaités (incluant des fibres longitudinales avec l'orientation voulue), il est nécessaire de sélectionner la surface qui nous intéresse AOI (Area Of Interest) en éliminant les parties de cette image mère qui ne répondent pas aux consignes. En générale les parties éliminées sont les coupes transversales de fibres et pour des raisons techniques, la forme des AOI sera toujours rectangulaire (cf. Figure 149). Cet AOI ne comporte plus que deux populations « fibres et pyrocarbone polies » ayant de vives teintes polarisation et « fibres et pyrocarbone arrachés » de teinte magenta foncé provoqué par la présence de 3^{ème} corps. C'est la quantification de ces deux fractions que nous devons mesurer pour chaque AOI sélectionnée. Cette quantification est effectuée par une méthode appelée « le seuillage ».



Figure 149. Exemple de sélection d'une surface répondant aux critères souhaités (fibres longitudinales, perpendiculaires aux rayures).

4. Le seuillage

Afin d'isoler les informations, par exemple concernant une fibre de carbone, contenue dans une image de microscopie optique, il est possible d'isoler la plage de couleur contenant cette information. Le seuillage est une méthode d'extraction d'information qui permet de délimiter une certaine gamme de couleurs qui caractérise un objet.

Le seuillage a été réalisé à l'aide du logiciel Image pro plus (cf. Figure 150). Un certain nombre de pixels appartenant aux objets à isoler, en l'occurrence les fibres de carbone et le pyrocarbone sont sélectionnés à l'aide d'une fenêtre carrée de 1, 3, 5 ou 7 pixels de coté. Chaque pixel sélectionné possède un certain code couleur (RGB) qui est automatiquement propagé sur l'AOI à l'ensemble des pixels ayant le même code couleur.

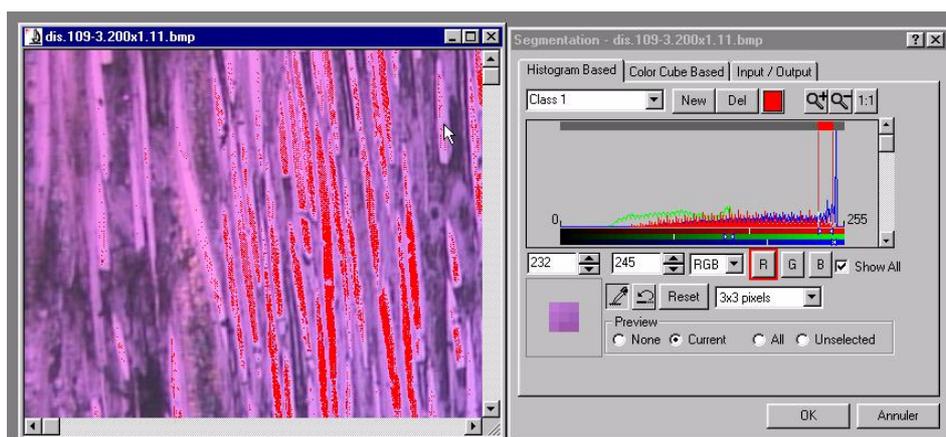


Figure 150. Interface utilisateur pour le seuillage du logiciel Image Pro Plus

Par exemple, si nous utilisons une fenêtre de 3 pixels de coté donc contenant 9 pixels au total possédant chacun un code couleur spécifique, il en résulte une palette de couleurs comprenant 9 codes spécifiques. Le fait de pointer plusieurs pixels provoque un

élargissement de la palette de la classe à isoler. La classe correspond à l'ensemble des pixels sélectionnés.

Les images sont codées sur 24 bits, avec le code couleur RGB, ce qui fait 16,7 millions de couleurs différentes. En réalité, ce nombre de couleur provient de la superposition de 256 teintes de rouge, de bleu et vert. Ces 3 couleurs sont chacune codées sur 8 bits, ce qui nous fait 2^8 combinaisons possibles. Ce codage permet de visualiser des images avec une grande profondeur de couleurs, mais « humainement », il semble impossible de pouvoir apprécier justement une telle palette de couleurs.

Cette méthode de différenciation est réalisée manuellement et la subjectivité de l'individu intervient dans le choix des couleurs qui définissent l'objet à isoler. Il était nécessaire d'évaluer en terme d'incertitude cette subjectivité sur le seuillage, par une série de tests.

5. L'échantillonnage des images

Pour pouvoir évaluer le taux d'arrachement de fibres sur nos échantillons, il est nécessaire d'effectuer plusieurs images de la surface de nos échantillons car une seule image ne peut pas être représentative dans ce type de matériau, de l'ensemble des fibres pour une direction donnée.

Une quinzaine d'images (par direction et par disque) a été réalisée. Ceci représente 204 photos soit une surface de 1 à 2 mm² pour chaque disque étudié. La taille moyenne d'une image varie de 0.01 à 0.2 mm².

Le calcul du taux moyen d'arrachement est effectué par une moyenne pondérée de toutes les photos d'une même série, prenant nécessairement en compte leur taille. L'arrachement nul (égale à 0) est défini pour un faisceau dense de fibre, sans aucune porosité.