

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Pour obtenir le titre de DOCTEUR

Spécialité : MATERIAUX

par

Matthieu FRANCOIS

Ingénieur INSA

**MATERIAUX COMPOSITES C/C POUR LE
FREINAGE AERONAUTIQUE : ELEMENTS DE
COMPREHENSION DES REGIMES DE
FROTTEMENT ET D'USURE HAUT ET BAS**

Soutenue le 17 janvier 2003 devant la commission d'examen composée de M^{me} et MM.

J.P. JOLY, Professeur – Université Lyon 1

C. CHATILLON, Directeur de Recherche CNRS - ENSEEG

J. DENAPE, Professeur – ENI Tarbes

Ph. KAPSA, Directeur de Recherche CNRS – Ecole Centrale de Lyon

P. JACQUEMARD, Messier-Bugatti - Villeurbanne

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, à Messier-Bugatti Division Carbone Industrie et au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement dans le cadre d'un Contrat Programme Recherche. Je remercie le personnel auquel j'ai fait appel dans ces trois établissements.

L'esprit de convivialité et de curiosité intellectuelle dont font preuve les membres de l'équipe Tribologie et Matériaux m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.

Je remercie pour leur soutien et leurs conseils avisés Gérard Meille et sa grande expérience, Jean Christophe Abry et son esprit aiguisé, Benoît Nauleau et son travail consciencieux et astucieux, Siegfried Fouvry et sa présence aussi forte qu'éthérée ainsi que Cécile Revol et sa bonne humeur. Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de thèse Philippe Kapsa pour la liberté de pensée qu'il m'a autorisé et la confiance qu'il a eu le courage de placer en moi.

Je remercie tous les doctorants de l'équipe qui ont su instaurer une ambiance saine et joviale au sein de notre groupe.

J'adresse un remerciement tout particulier à mon co-bureau Khaled Elleuch pour les trois années extrêmement agréables que j'ai passé avec lui.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes avec qui mes relations furent aussi diverses qu'enrichissantes. J'adresse une mention spéciale à Suzanne Moro et Philippe Billoux pour leur disponibilité et leur bonne humeur.

Je tiens à remercier Jean-Claude Buisson de Messier-Bugatti Division Carbone Industrie pour la confiance qu'il m'a témoigné lors de mes travaux. Je suis particulièrement reconnaissant à Pascale Jacquemard pour avoir su cadrer mon enthousiasme parfois débordant et pour les discussions riches et constructives que nous avons eu ensemble.

Je remercie aussi l'ensemble des membres du CPR «Friction» pour les nombreuses discussions et confrontations qui ont permis une saine émulation entre les différents domaines scientifiques.

Je tiens à remercier Christian Chatillon et Jean Denape d'avoir accepté d'être rapporteur de cette étude.

Je remercie Jean-Pierre Joly pour son enthousiasme et ses idées pertinentes ainsi que pour sa grande expérience de la physico-chimie des carbones dont il a su me faire profiter. Mes remerciements vont aussi à Laurence Retailleau et Bernard Pommier.

Enfin je tiens à remercier chaleureusement ma compagne pour la patience dont elle a su faire preuve à mon égard lors de la rédaction de ce mémoire.

1. Les composites C/C dans l'aéronautique	2
1.1. Historique	2
1.2. Le freinage aéronautique	2
2. Les matériaux de l'étude	3
2.1. Process de fabrication	3
2.2. Surfaces frottantes	4
2.3. Propriétés mécaniques thermiques	5
3. Sollicitation des matériaux en situation réelle	6
4. Simulation de freinage sur banc d'essai à échelle réduite	7
4.1. Banc d'essais	7
4.2. Eprouvettes	9
4.3. Protocoles d'essais – Cycle Compagnie	9
4.4. Résultats en frottement – Cycle Compagnie	10
4.5. Résultats en usure – Cycle Compagnie	14
5. Positionnement du sujet de l'étude	14

1. Introduction	18
2. Dispositifs et protocoles expérimentaux	19
2.1. Dispositifs	19
2.2. Protocoles d'essai	19
2.3. Préparation des surfaces initiales	20
2.4. Mesure de l'usure	20
3. Tribologie des matériaux composites C/C	21
3.1. Comportement des matériaux composites C/C en simulation de freinage	21
3.2. Comportement des matériaux composites C/C en frottement continu	22
3.3. Conclusion	28
4. Rôle de la physico-chimie	29
4.1. La chimie superficielle des matériaux carbonés	29
4.2. Influence de la physico-chimie sur le frottement et l'usure	33
4.3. Conclusion	42

5. Le troisième corps	42
5.1. Introduction	42
5.2. Le graphite	43
5.3. Les matériaux composites C/C	45
5.4. Les débris d'usure	49
5.5. Conclusion	50
6. Influence de la nature et de la microstructure des constituants des matériaux	50
6.1. Les fibres	50
6.2. La liaison fibre/matrice	56
6.3. La matrice	57
7. Conclusion	59

CHAPITRE III : FROTTEMENT ET USURE DES MATERIAUX COMPOSITES C/C EN SOLLICITATION AERONAUTIQUE	60
--	-----------

1. Introduction	61
2. Analyse du Cycle Compagnie	62
2.1. Protocole d'essai et principaux résultats	62
2.2. Répartition de l'usure lors d'un Cycle Compagnie	62
2.3. Caractérisation des surfaces frottantes et des débris d'usure	72
2.4. Conclusion	75
3. Essais séquencés : approche des mécanismes d'usure	76
3.1. Protocoles d'essai et d'analyse	76
3.2. Caractérisation des surfaces frottantes	76
3.3. Caractérisation des débris d'usure	91
3.4. Conclusion	96
4. Conclusion	97

CHAPITRE IV : REGIMES BAS ET HAUT – USURE ET FROTTEMENT	98
--	-----------

1. Introduction	99
2. Protocoles d'essai	100
3. Résultats des essais	100
3.1. Coefficient de frottement	100
3.2. Usure	103

3.3. Conclusion	109
4. Analyse des mécanismes d'usure	110
4.1. Surfaces frottantes	110
4.2. Débris d'usure	129
5. Conclusion	138

CHAPITRE V: REGIMES BAS ET HAUT – ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES PHENOMENES	142
--	------------

1. Introduction	143
2. Présentation des échantillons	144
2.1. Observations MEB des échantillons	144
2.2. Analyse élémentaire des échantillons	146
2.3. Conclusion	147
3. Techniques d'analyses physico-chimiques	148
4. Désorption Thermo-Programmée	149
4.1. Thermo-gravimétrie	149
4.2. Spectrométrie de masse	155
4.3. Conclusion	167
5. Combustion Thermo-Programmée	169
5.1. Début de la combustion	169
5.2. Emission d'eau	172
5.3. Conclusion	175
6. Conclusion – Des phénomènes de surface au freinage réel	175
6.1. Composites C/C : physico-chimie et comportement tribologique	175
6.2. Eléments de compréhension des différences de comportement tribologique des deux matériaux C/C	180
6.3. Eléments de compréhension du frottement et de l'usure en freinage aéronautique	181

CONCLUSION GENERALE	183
----------------------------	------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	190
------------------------------------	------------

CHAPITRE I

PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE

CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE

1. LES COMPOSITES C/C DANS L’AERONAUTIQUE	2
1.1. HISTORIQUE	2
1.2. LE FREINAGE AERONAUTIQUE	2
2. LES MATERIAUX DE L’ETUDE	3
2.1. PROCESS DE FABRICATION	3
2.2. SURFACES FROTTANTES	4
2.3. PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES	5
3. SOLLICITATION DES MATERIAUX EN SITUATION REELLE	6
4. SIMULATION DE FREINAGE SUR BANC D’ESSAI A ECHELLE REDUITE	7
4.1. BANC D’ESSAIS	7
4.2. EPROUVETTES	9
4.3. PROTOCOLES D’ESSAIS – CYCLE COMPAGNIE	9
4.4. RESULTATS EN FROTTEMENT – CYCLE COMPAGNIE	10
4.4.1. <i>Coefficient de frottement moyen</i>	10
4.4.2. <i>Coefficient de frottement instantané lors d’un atterrissage de service</i>	12
4.5. RESULTATS EN USURE – CYCLE COMPAGNIE	14
5. POSITIONNEMENT DU SUJET DE L’ETUDE	15

1. Les composites C/C dans l'aéronautique

1.1. Historique

La production de matériaux composites carbone/carbone s'est développée à partir des années 50 avec l'apparition sur le marché des fibres de carbone.

Ces nouveaux matériaux présentaient l'avantage d'avoir une très bonne conductivité thermique et d'excellentes propriétés mécaniques jusqu'à 2000 °C. Dans un premier temps ils furent principalement utilisés pour concevoir des pièces subissant des sollicitations thermiques et mécaniques sévères (protections thermiques pour rentrée en atmosphère, tuyères de fusées etc...).

Cependant à partir des années 70 un nouveau marché s'est ouvert à ce type de matériaux : le freinage aéronautique. C'est Concorde qui bénéficia le premier de disques en matériaux composites carbone/carbone dont les propriétés dans ce type d'application sont supérieures à celles des disques en acier ou en fonte. En outre sur un Airbus A300, par exemple, les disques en carbone/carbone permettent un gain de poids de 500 kg et supportent environ 1500 freinages contre 1000 pour les disques en aciers.

1.2. Le freinage aéronautique

La fonction d'un frein est de convertir une énergie cinétique en énergie thermique, et ce pendant un temps relativement court.

A titre indicatif un Boeing 767 pèse environ 170 tonnes et atteint une vitesse de 320km/h au décollage. Ainsi dans le cas le plus critique, un arrêt d'urgence juste avant le décollage, le système de freinage doit dissiper près de 1500 MJ en 30s. Les énergies mises en jeu sont si importantes que le système adopté n'est pas le traditionnel montage disque-plaquettes mais un système disques-disques, appelé *puits de chaleur*.

Une partie des disques est solidaire des roues (*rotors*) et l'autre est fixe (*stators*) (Fig. 1). Les rotors sont mis en contact avec les stators en appliquant une pression hydraulique pouvant monter jusqu'à 20 MPa. Les forces de frottement engendrent alors le couple de freinage.

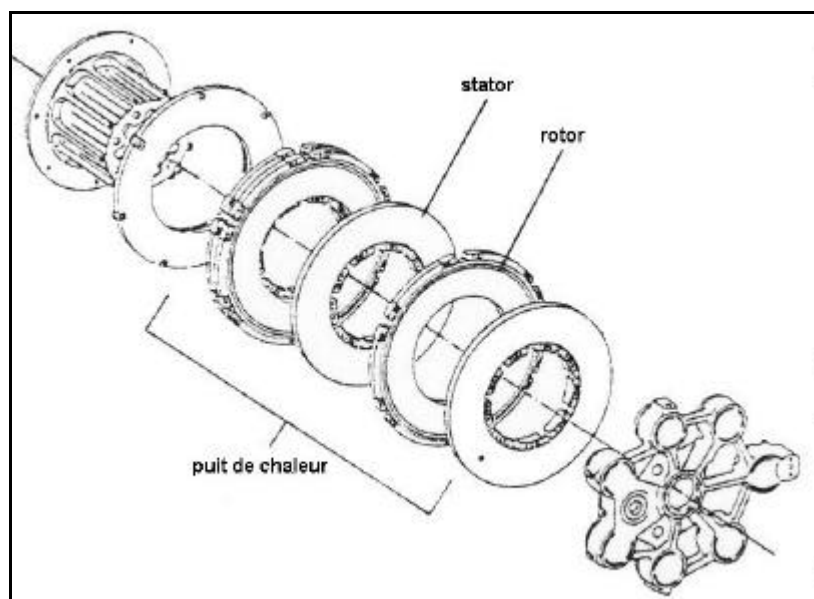


Fig. 1 : Structure d'un frein d'avion

Lors du freinage la température de masse des disques peut atteindre 1500 °C et la température de surface 3000 °C (localement) (Awasthi and Wood 1988). Par ailleurs les freins doivent fonctionner correctement dans une large gamme de sollicitations (atterrissage/décollage, mise au garage et arrêt d'urgence) et sous des conditions environnementales variables (taux d'humidité, température, oxygène, impuretés...). Le système de freinage doit donc être dimensionné en conséquence et le matériau de friction choisi avec soin.

Le matériau doit avoir comme caractéristiques principales :

- ? une excellente tenue mécanique vis-à-vis de sollicitations sévères
- ? une capacité thermique élevée
- ? une conductivité thermique importante
- ? et bien sûr des propriétés de frottement et d'usure compatibles avec le cahier des charges

2. Les matériaux de l'étude

Dans ce chapitre nous nous intéresserons uniquement aux matériaux composites carbone/carbone étudiés lors de cette thèse.

2.1. Process de fabrication

? La première étape consiste à fabriquer le *renfort fibreux* du composite.

Des fibres de PolyAcryloNitrile (PAN) sont disposées selon trois directions (3 x 60°) dans le plan XY. Plusieurs nappes ainsi constituées sont ensuite empilées. Une partie des fibres est transférée dans la direction Z par un procédé appelé aiguilletage. La préforme fibreuse 3D obtenue est pyrolysée pour passer des fibres organiques de PAN aux fibres de carbone.

La préforme fibreuse est constituée.

? La deuxième étape est appelée *densification*.

Elle a pour objectif d'assurer la cohésion mécanique du matériaux en comblant les porosités présentes autour des fibres.

Les préformes fibreuses sont placées dans des fours où est maintenue une température de 1000 °C et une basse pression (Fig. 2).



Fig. 2 : Fours de densification

Une circulation gaz naturel assure le remplissage des porosités par craquage des hydrocarbures. Cette étape dure plusieurs mois, et plusieurs opérations d'écroûtage (réouverture des porosités au niveau de la surface par usinage) sont nécessaires pour permettre au gaz d'avoir accès aux porosités au cœur du matériaux.
L'élaboration du matériaux composite C/C est achevée.

? Une dernière étape peut être ajouter : un *traitement thermique à haute température* (2200 °C).

Au cours de cette thèse deux matériaux fournis par Messier-Bugatti Division Carbone Industrie ont été étudiés : l'un ayant subi l'étape de traitement thermique à haute température dénommé **Mth** et l'autre ne l'ayant pas subi dénommé **M**.

2.2. Surfaces frottantes

La surface frottante de ces matériaux est le reflet de leur hétérogénéité de masse. On y distingue des fibres normales à la surface, des fibres parallèles à la surface dans différentes directions, de la matrice et des porosités (Fig. 3, Fig. 4).

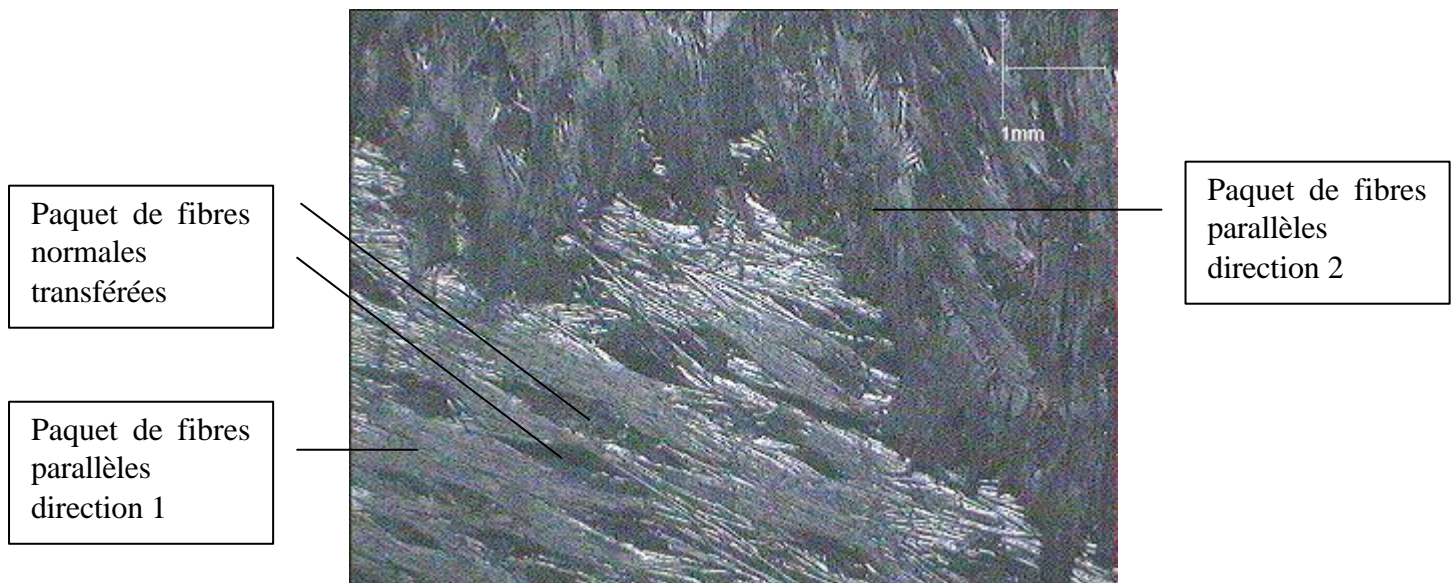


Fig. 3 : Surface vierge, microscopie optique

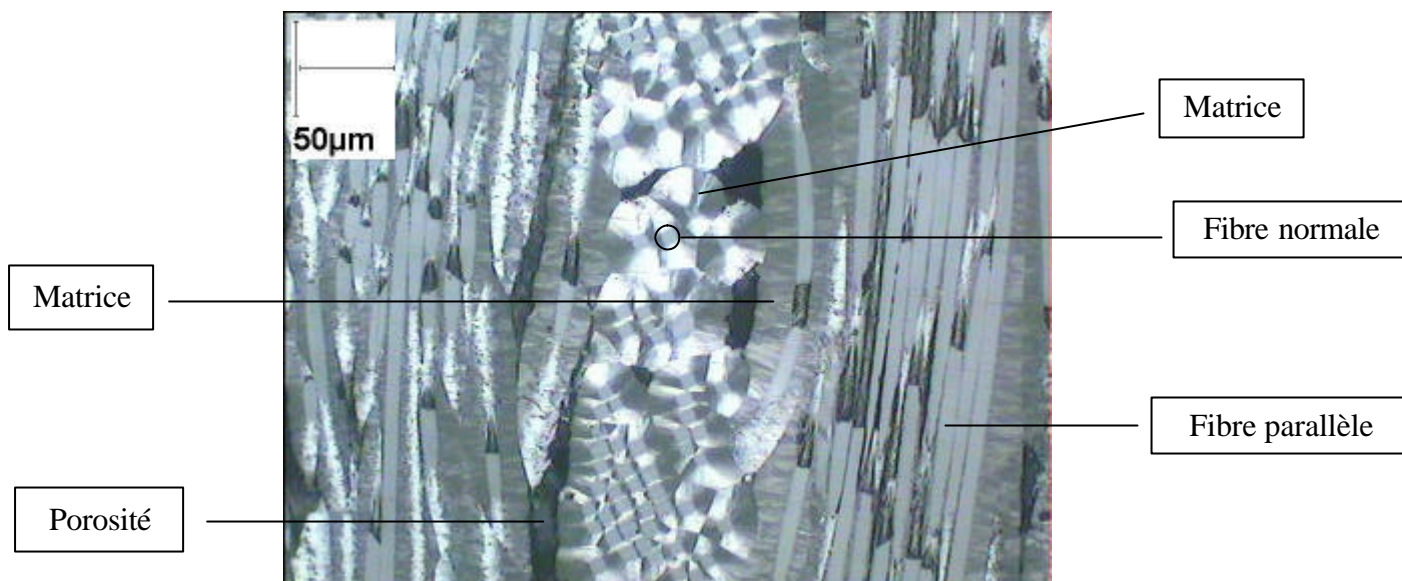


Fig. 4 : Surface polie, microscopie optique avec analyseur/polariseur croisés

Les deux matériaux **M** et **Mth** présentent une porosité importante, de l'ordre de 15 %. En outre leurs surfaces de frottement présentent aussi des *macro-porosités* (Fig. 5).

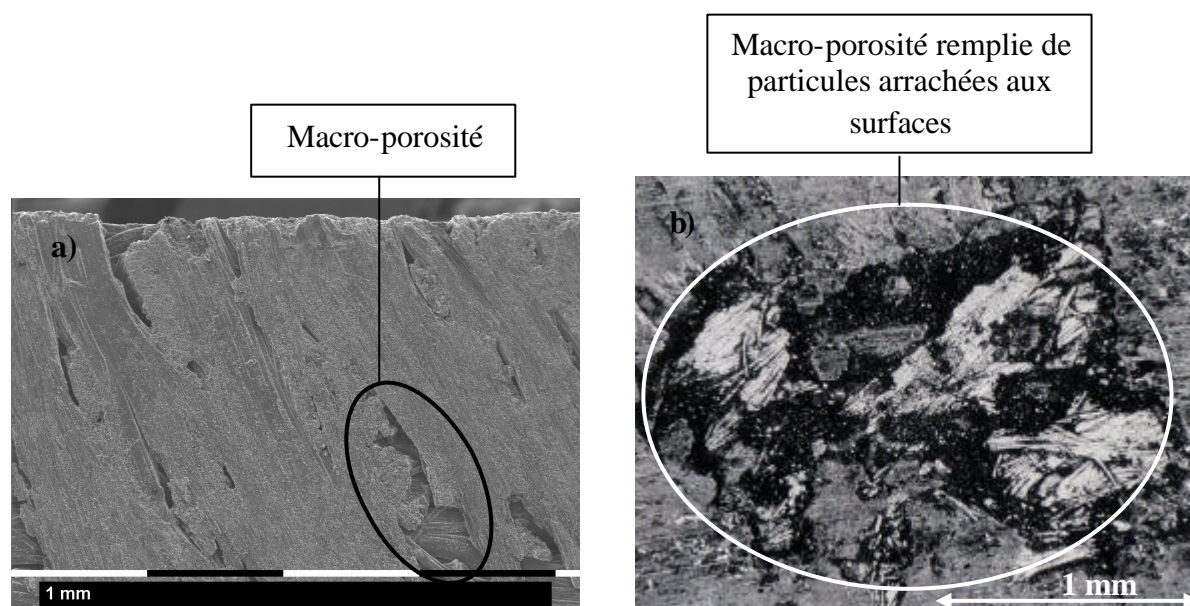


Fig. 5 : (a) Surface vierge, MEB, (b) Surface ayant frott e, binoculaire

L'origine de cette macro-porosité est multiple : frontière entre fibres normales transf r es et fibres parallèles ou entres fibres parallèles de direction différente, chevauchement de nappes etc... Ces macro-porosites peuvent représenter une part non négligeable de l'aire nominale des surfaces frottantes et atteindre des dimensions de plusieurs millimètres.

2.3. Propriétés mécaniques et thermiques

L'un des atouts des matériaux composites C/C est de conserver, contrairement à l'acier, ses propriétés mécaniques jusqu'à des températures  lev es, pouvant dépasser 2000  C.

Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques anisotropes.

Les matériaux composites carbone/carbone sont de très bons conducteurs électriques et thermiques (jusqu'à 50 W/K/m), surtout parallèlement aux fibres. D'autre part ils présentent une capacité thermique élevée (de 750 J/(kg.K) à 20 °C à 2000 J/(kg.K) à 2000 °C). Ces deux propriétés permettent d'évacuer efficacement la chaleur produite à l'interface lors du frottement vers le matériau volumique ainsi que de recevoir de grandes quantités de chaleur pour une augmentation de température raisonnable.

3. Sollicitation des matériaux en situation réelle

En aéronautique, les freins sont utilisés dans une large plage de sollicitations énergétiques. On classe les différents types de freinage en quatre catégories :

- ? le taxiage à froid
- ? le taxiage à chaud
- ? l'atterrissage de service
- ? le freinage d'urgence

La pression nominale appliquée sur les disques de frein est de 0.3 MPa.

taxiage à froid

L'avion est amené sur la piste de décollage en effectuant une série de freinages à faible vitesse, les disques des freins ayant des vitesses linéaires de glissement de quelques mètres par seconde. Les freins sont froids et c'est pendant cette opération que l'usure est la plus élevée. La température des disques monte jusqu'à 150-200 °C.

atterrissage de service

A l'atterrissage de l'avion la vitesse linéaire de glissement initiale des disques de freins est de l'ordre de 15 m/s et la température des disques atteint approximativement 500 °C.

Le coefficient de frottement est de 0,3-0,4 (Awasthi and Wood 1988). Cependant *S. Awasthi et al* notent qu'immédiatement après l'arrêt total le coefficient de frottement peut être plus élevé (supérieur à 0,6) quand les freins sont chauds.

taxiage à chaud

Pour amener l'avion à l'aire de débarquement les pilotes effectuent une série de freinages à faible vitesse, les rotors des freins ayant des vitesses linéaires de quelques mètres par seconde comme pour les taxiages à froid, mais cette fois-ci les disques ont été chauffés par l'atterrissage de service.

Freinage d'urgence ou RTO (Rejected Take Off)

Les conditions les plus sévères que peuvent connaître les freins se produisent lors d'un freinage d'urgence juste avant le décollage. La vitesse linéaire de glissement des disques de frein est de l'ordre de 30 m/s et l'avion a une charge maximale (fuel, fret, passagers). La pression appliquée sur les disques est de 2 MPa et leur température de masse peut atteindre 1400 °C. Lors d'un tel freinage le coefficient de frottement moyen est le plus faible (0,1 à 0,2).

La figure suivante (Fig. 6) représente l'évolution du coefficient de frottement et de l'usure en fonction du type du freinage (taxiages, atterrissage de service et RTO).

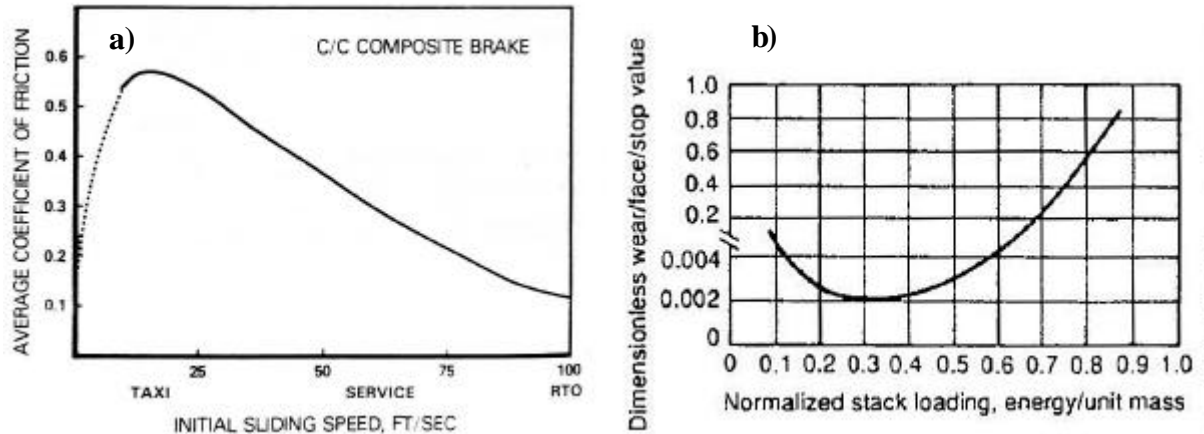


Fig. 6 : (a) Coefficient de frottement moyen en fonction de la vitesse initiale (Awasthi and Wood 1988), (b) Taux d'usure en fonction de l'énergie de freinage (Tatarzycki and Webb 1992)

Chacun des 4 domaines d'utilisation des freins (taxiages à froid et à chaud, atterrissage de service, freinage d'urgence) présente un comportement tribologique différent et semble avoir ses propres mécanismes d'usure (Tatarzycki and Webb 1992).

4. Simulation de freinage sur banc d'essai à échelle réduite

Messier-Bugatti Division Carbone Industrie dispose d'un Banc d'Essai Tribométrique à Simulation Inertielle (BETSI). Il permet de réaliser des essais de simulation de freinage à échelle réduite (voir paragraphes 4.2 et 4.3) avec deux disques, un rotor et un stator.

Le disque rotor est mis en rotation, le disque stator est mis en contact avec le rotor grâce à un vérin hydraulique et la pression nominale est appliquée. Le couple de frottement freine le disque stator jusqu'à son arrêt complet. Le contact est ouvert, le rotor est de nouveau mis en rotation et on réalise les mêmes opérations pour le freinage suivant.

4.1. Banc d'essais

Le banc d'essai BETSI (Fig. 8) est composé d'un moteur assurant la mise en rotation du disque rotor et d'un vérin hydraulique permettant d'appliquer une force normale de contact de 17 kN au maximum.

Les éprouvettes prennent place dans une enceinte climatisée fermée hermétiquement (température et hygrométrie régulées).

Le tout est piloté par un panneau de commandes manuelles et un ordinateur avec une interface logiciel développée sous LabView.

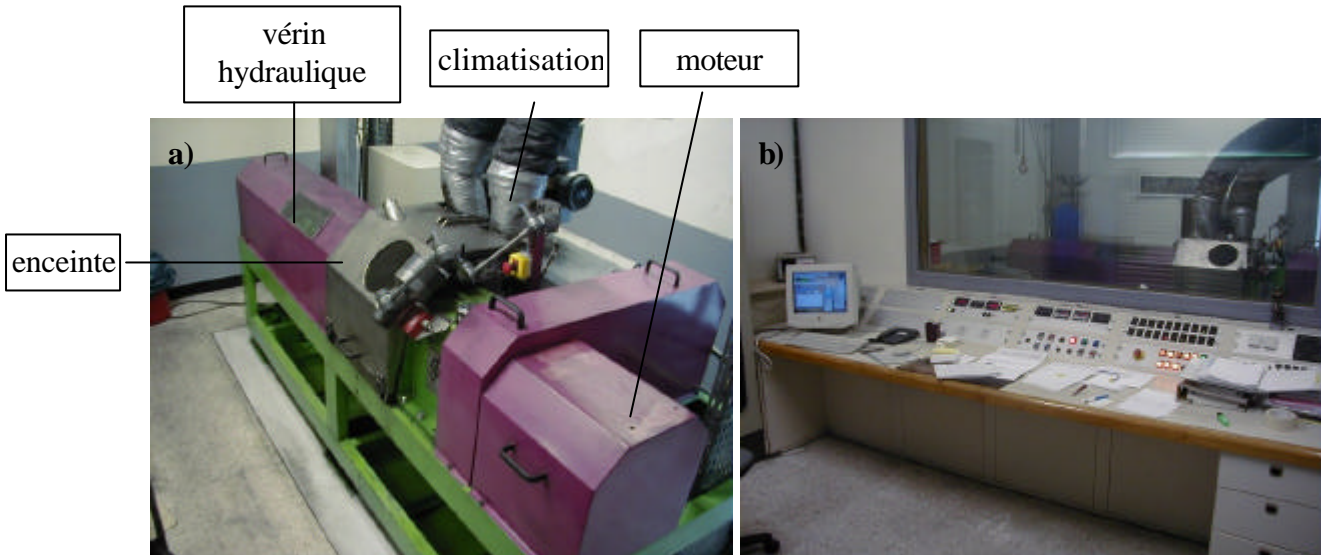


Fig. 7 : (a) Vue générale du banc d'essai BETSI, (b) Panneau de commande

Dans l'enceinte 3 thermocouples traversent le porte échantillon du disque stator pour venir mesurer, à travers le disque stator, la température de l'éprouvette à **1, 1.5 et 2 mm** de la surface frottante.

Un capteur de déplacement inductif permet de mesurer la perte de cote lors des simulations de freinage.

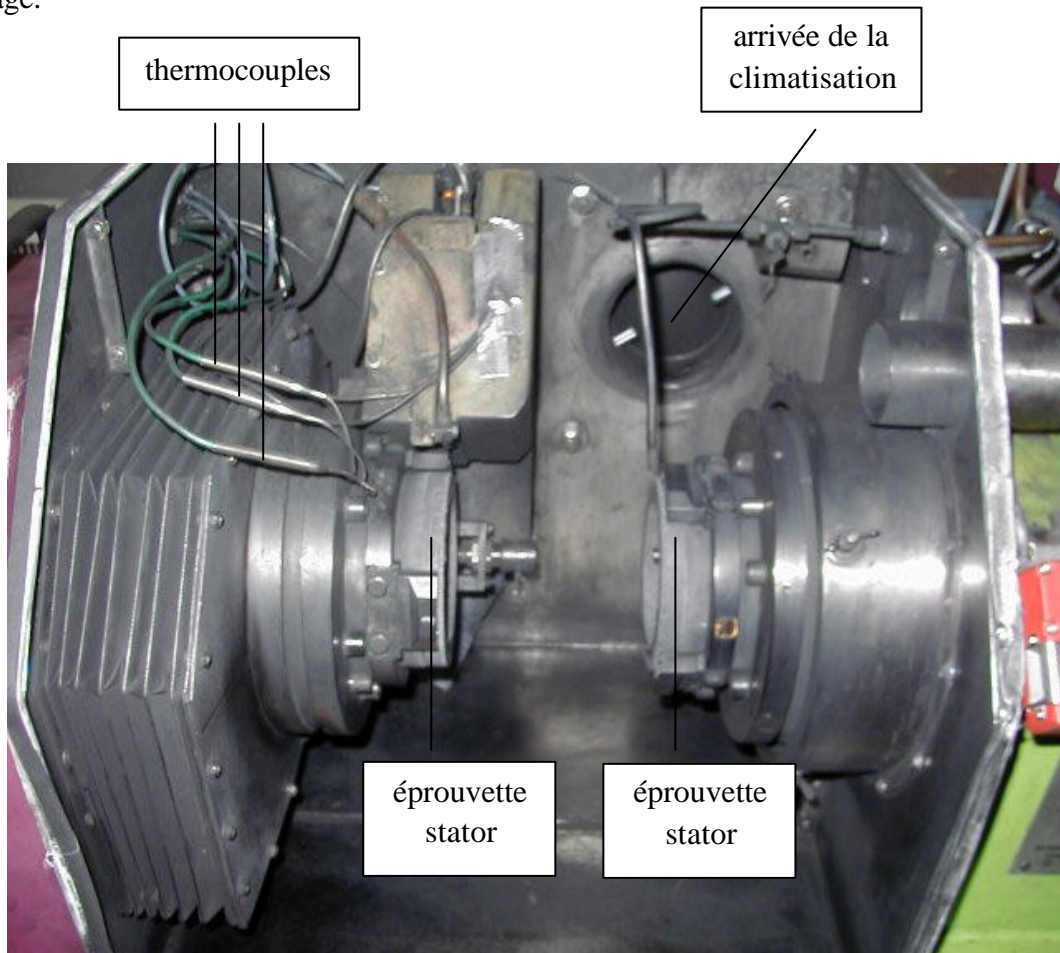


Fig. 8 : Enceinte du banc d'essai BETSI

Le banc BETSI permet de réaliser des essais de freinage par simulation inertielle. C'est à dire qu'il simule électriquement l'inertie d'un avion. L'incrément de vitesse dV est proportionnelle au couple de frottement C et inversement proportionnelle à l'inertie I .

$$dV = \frac{C(t)}{I}$$

Le programmes d'acquisition permet d'avoir accès à de nombreux paramètres dont :

- le couple et coefficient de frottement
- la perte de cote
- la température de masse des éprouvettes
- le temps de freinage et le nombre de tours jusqu'à l'arrêt
- la pression nominale
- la durée de refroidissement entre chaque freinage
- l'énergie massique et le flux thermique

4.2. Eprouvettes



Fig. 9 : Eprouvettes utilisées sur le banc d'essai BETSI

Les éprouvettes utilisées ont un rayon interne de 49 mm et un rayon externe de 66.5 mm. La piste de frottement a donc une largeur de 17.5 mm, soit une surface de **63.5 cm²** (contre environ 650 cm² pour disque réel de frein). L'épaisseur des éprouvettes est de 14 mm. Elles pèsent environ 160 g (contre environ 1500 g pour un disque réel de frein).

4.3. Protocoles d'essais – Cycle Compagnie

Plusieurs protocoles d'essai sont utilisés sur BETSI pour simuler les sollicitations subies par les disques de freins lors de leur utilisation sur avion.

Lors de cette étude nous nous sommes plus particulièrement intéressés au protocole appelé **Cycle Compagnie** qui simule une opération complète de décollage-atterrissage.

Un Cycle Compagnie est composé de 11 freinages pour lesquels on impose une inertie de **3.815 m².kg** et une force de contact de **2 kN** (soit une pression nominale de **0.315 MPa**). Le cycle de 11 freinages est répété 26 fois. Les surfaces sont rôdées mécaniquement en effectuant une première série de 12 cycles. La température de l'enceinte est maintenue à **35 °C** et son hygrométrie à **20 %**.

Ces 11 freinages simulent trois domaines de sollicitation :

? freinages à faible vitesse et basse température avant le décollage (taxiages à froid)

? atterrissage de service

? freinages à faible vitesse et haute température après l'atterrissage (taxiages à chaud)

Les 11 freinages se décomposent chronologiquement de la manière suivante :

? 5 taxiages à froid (TF1 à TF5)

? suivis de 1 atterrissage de service (AS)

? suivi de 5 taxiages à chaud (TC1 à TC5)

A la fin de chaque freinage le contact est ouvert pour permettre la mise en rotation du rotor. Ensuite la pression de contact est appliquée.

Cependant lors d'un cycle on laisse refroidir les disques jusqu'à **50 °C** après le dernier taxiage à froid et le dernier taxiage à chaud. En effet lors de leur utilisation sur avion, les disques sont froids au moment du premier freinage lorsque l'appareil se dirige vers la piste de décollage et à la fin du vol au moment de l'atterrissage. Le tableau suivant (Tableau 1) résume les conditions d'essai de chacun des 11 freinages d'un Cycle Compagnie.

	Taxiages à Froid					AS	Taxiages à Chaud				
	TF1	TF2	TF3	TF4	TF5		TC1	TC2	TC3	TC4	TC5
Vinitiale (m/s)	1.6	3.2	4.8	3.2	4.8	16	1.6	3.2	4.8	3.2	4.8
Refroidissement en fin de freinage	non	non	non	non	Oui 50°C	non	non	non	non	non	Oui 50°C

Tableau 1 : Vitesses initiales des éprouvettes lors des 11 freinages du Cycle Compagnie (du 1^{er} freinage -TF1- au 11^{ème} freinage -TC5-),

Dans les chapitres suivants nous allons présenter les résultats des simulations de freinage obtenus pour les deux matériaux M et Mth avec le protocole Cycle Compagnie. Ceux-ci nous conduiront à la définition des objectifs de cette étude.

4.4. Résultats en frottement – Cycle Compagnie

4.4.1. Coefficient de frottement moyen

Lors des essais utilisant le protocole Cycle Compagnie, chaque cycle de 11 freinages est répété 26 fois. Cela conduit à un nombre important de freinages. Pour avoir une vue d'ensemble des résultats on utilise une représentation du coefficient moyen de frottement μ_{moy} pour chaque freinage (Fig. 11, Fig. 12). Ces coefficients moyens sont regroupés par type de freinage (1^{er} taxiage à froid TF1, 2^{ème} taxiage à froid TF2 etc...). A titre d'exemple le graphique suivant représente μ_{moy} pour les 26 TF1 (un TF1 par Cycle Compagnie) pour le matériau M (Fig. 10)

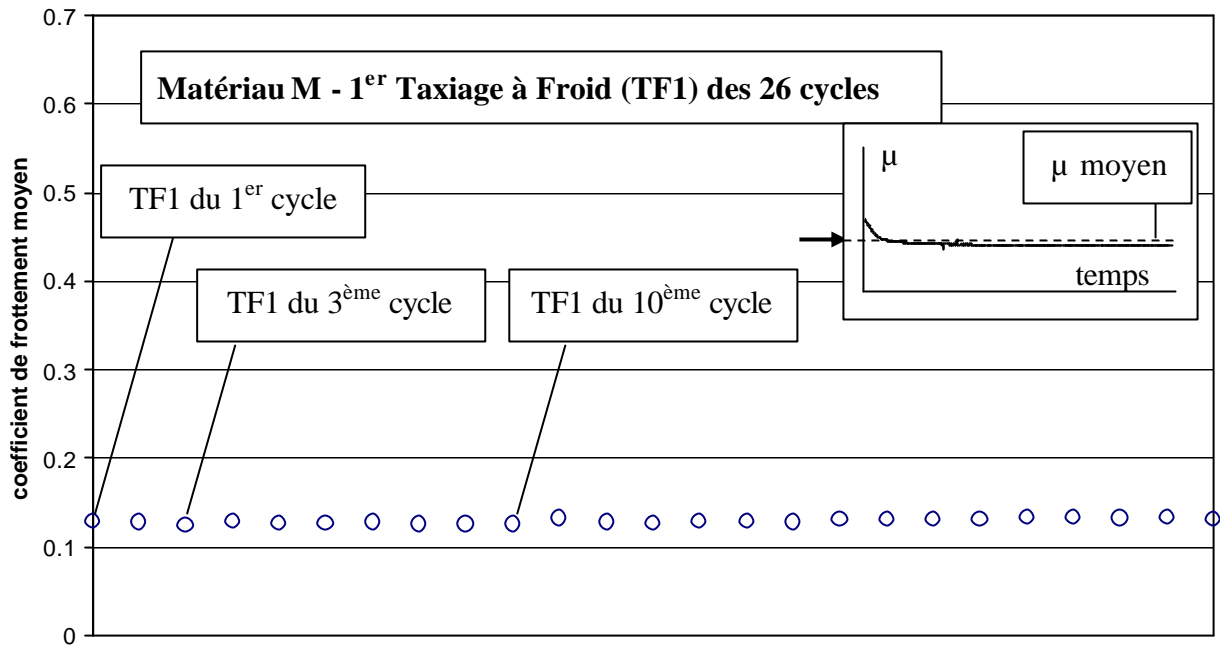


Fig. 10 : Coefficient moyen de frottement μ_{moy} pour le matériau **M** pour le **Taxiage à Froid 1** lors de l'enchaînement de 26 Cycles Compagnie

Finalement lorsque l'on regroupe les 11 freinages on obtient les résultats suivants pour les deux matériaux **M** et **Mth** (Fig. 10 et Fig. 11).

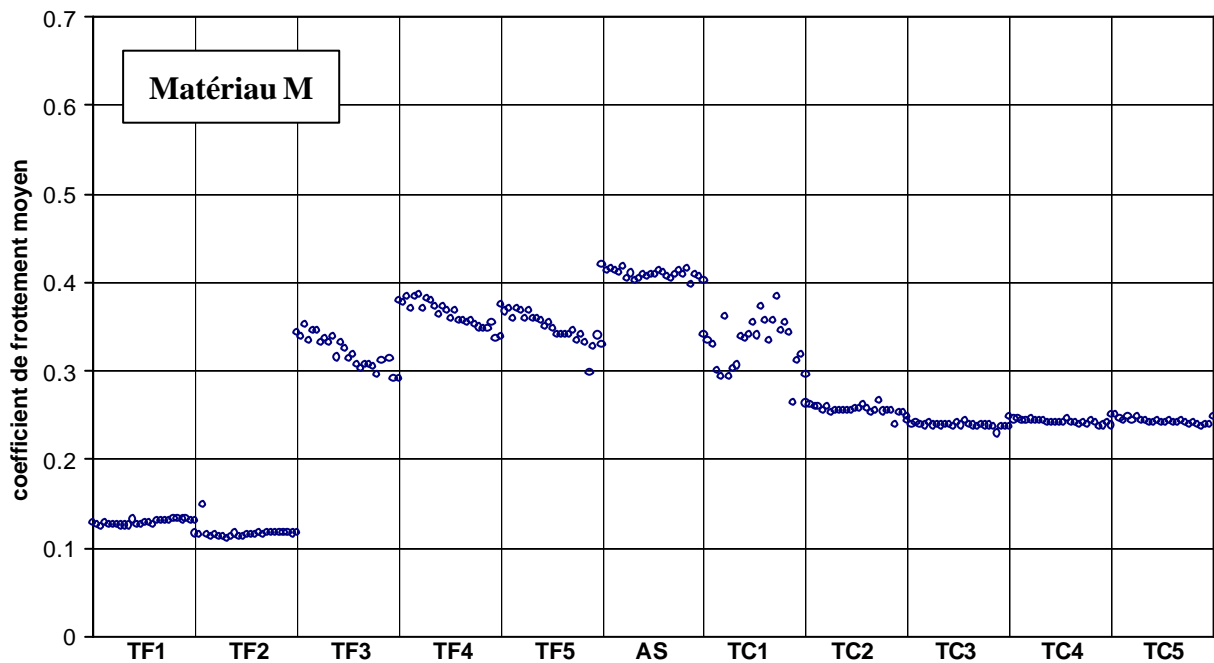


Fig. 11 : Coefficient moyen de frottement μ_{moy} pour le matériau **M** lors de l'enchaînement de 26 Cycles Compagnie

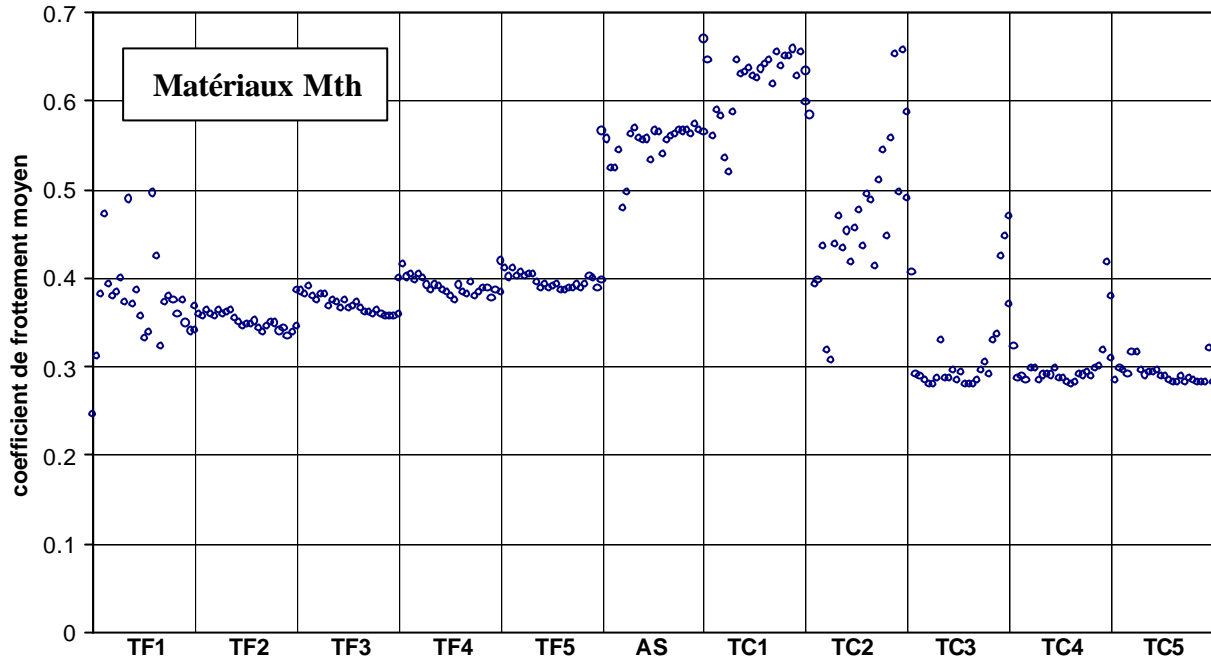


Fig. 12 : Coefficient moyen de frottement μ_{moy} pour le matériau **Mth** lors de l'enchaînement de 26 Cycles Compagnie

La première chose que l'on constate est que lors de la sollicitation correspondant au Cycle Compagnie le matériau **M**, contrairement au matériau **Mth**, a un coefficient moyen de frottement très bas (0.1) pour les 2 premiers taxiages à froid. Le matériau **Mth** présente toujours un coefficient supérieur ou égal à 0.3.

Les deux matériaux présentent une réponse en frottement différente que l'on peut résumer en 3 points principaux :

- ☞ le coefficient moyen de frottement μ_{moy} du matériau **Mth** est toujours supérieur à celui de **M**
- ☞ lors des taxiages à froid le matériau **M** présente un μ_{moy} très bas pour TF1 et TF2 ($\mu_{moy\ TF1, TF2} \gg 0.1$) suivi d'une augmentation importante à partir TF3 ($0.3 < \mu_{moy\ TF3, TF4, TF5} < 0.4$) ; cette transition n'existe pas pour le matériau **Mth** ($0.3 < \mu_{moy\ TF1 \text{ à } TF5} < 0.4$)
- ☞ le matériau **Mth** présente une dispersion plus importante que le matériau **M**

4.4.2. Coefficient de frottement instantané lors d'un atterrissage de service

Lors des essais de freinage l'établissement de la pression nominale n'est pas immédiat. A partir de l'instant où il y a contact le délai pour atteindre 0.315 MPa est d'environ 1s (Fig. 13).

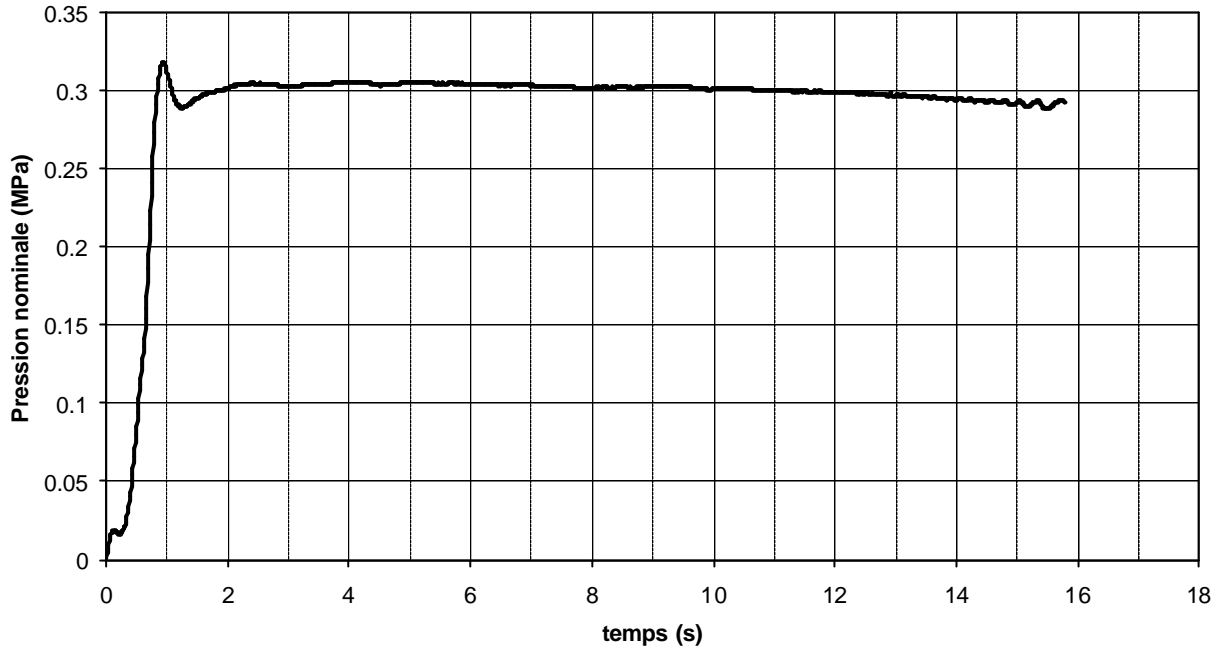


Fig. 13 : Pression nominale appliquée en fonction du temps à partir de l'instant de mise en contact lors d'un atterrissage de service

Ce délai d'application de la pression nominale est la raison pour laquelle sur les courbes du coefficient de frottement les valeurs de μ avant la 1^{ère} seconde ne sont pas significatives. Elles sont souvent très élevées, et peuvent dépasser 1.

Les deux matériaux présentent un comportement similaire lors d'un atterrissage de service (Fig. 14). L'évolution du coefficient de frottement peut se décomposer en 3 phases :

1. un coefficient « bas » au tout début de l'atterrissage
2. une transition très rapide vers un coefficient « haut »
3. une légère diminution du coefficient juste après la transition suivie d'une stabilisation

Cependant on retrouve toujours un coefficient de frottement supérieur pour le matériau Mth.

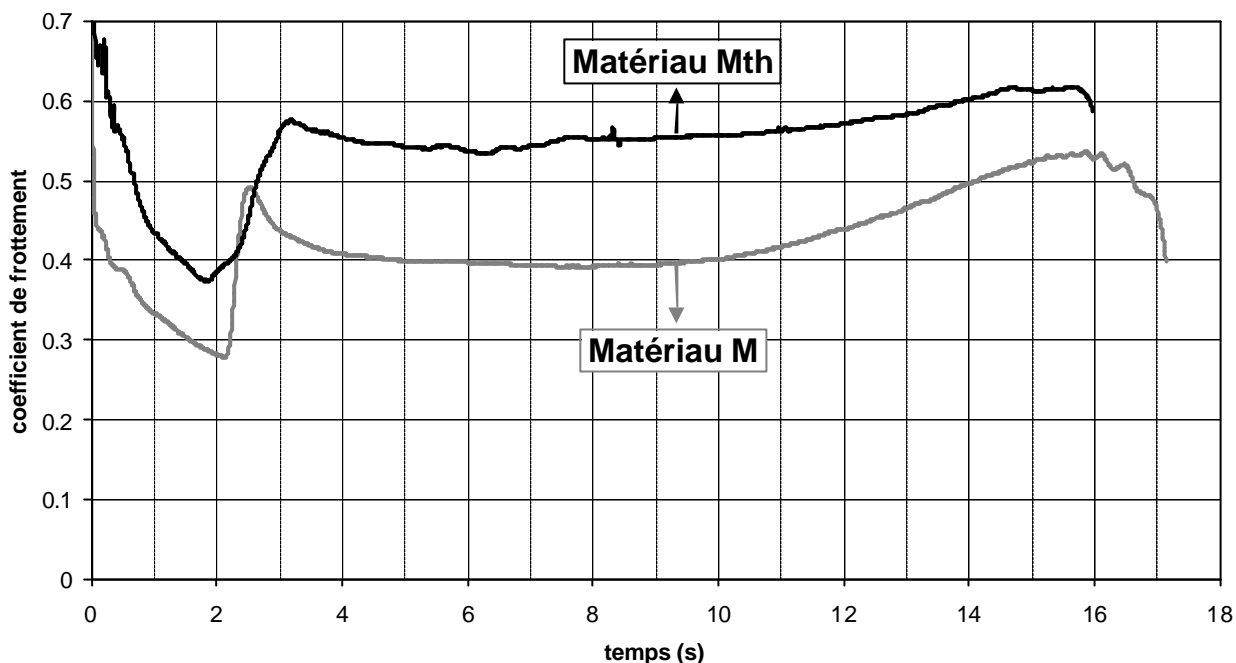


Fig. 14 : Coefficient de frottement des matériaux M et Mth lors d'une simulation d'atterrissage de service

4.5. Résultats en usure – Cycle Compagnie

A partir d'essais Cycle Compagnie, nous déterminons l'usure des 2 matériaux pour 1 Cycle Compagnie, c'est-à-dire la perte de cote lors de l'enchaînement des 5 taxiages à froid, de l'atterrissage de service et des 5 taxiages à chaud.

Le tableau suivant (Tableau 2) donne la perte de cote en micromètres, mesurée par le capteur inductif, pour une face frottante (i.e. une éprouvette) pour un Cycle Compagnie. En raison de la chaîne de mesure la précision sur la mesure d'usure est estimée à +/- 0,15 μm par face frottante et par Cycle Compagnie.

	Usure essai 1 ($\mu\text{m}/\text{face}/\text{cycle}$)	Usure essai 2 ($\mu\text{m}/\text{face}/\text{cycle}$)	Usure essai 3 ($\mu\text{m}/\text{face}/\text{cycle}$)	Moyenne usure ($\mu\text{m}/\text{face}/\text{cycle}$)
Matériaux M	2.13	2.11	2.32	2.2 +/- 0.15
Matériaux Mth	5.73	6.40	5.83	6 +/- 0.15

Tableau 2 : Usure pour 1 Cycle Compagnie (5TF + 1AS + 5TC) mesurée pour 3 essais de 26 Cycle Compagnie

Lors d'un essai Cycle Compagnie le matériau **Mth** présente une usure **3 fois plus élevée que le matériau M**.

5. Positionnement du sujet de l'étude

Les deux matériaux composites carbone/carbone présentent des régimes de frottement et d'usure variables lors de l'enchaînement de freinages à différentes énergies, caractéristiques d'une sollicitation aéronautique. Notre étude a pour but de caractériser les mécanismes à l'origine de ces différents régimes et de déterminer les paramètres les gouvernant.

Dans un premier temps nous déterminerons les mécanismes associés à chaque phase du cycle (taxiages à froid, l'atterrissage de service et taxiages à chaud). Ces mécanismes seront appréhendés quantitativement par une première série d'essais visant à déterminer la répartition de l'usure entre les trois phases du cycle. Une deuxième série d'essais permettra de caractériser qualitativement ces mécanismes grâce à l'observation systématique des surfaces frottantes et des débris d'usure obtenus à différents moments des taxiages à froid et du freinage de service.

Dans un deuxième temps nous étudierons les mécanismes d'usure et de frottement générés par l'enchaînement de freinages identiques présentant des coefficients de frottement et des taux d'usure stabilisés.

Enfin nous tenterons de déterminer la contribution des propriétés physico-chimiques de surfaces au comportement des deux matériaux en freinage aéronautique.

CHAPITRE II

ETUDE DU FROTTEMENT ET DE L'USURE DES MATERIAUX COMPOSITES C/C BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II : ETUDE DU FROTTEMENT ET DE L'USURE DES MATERIAUX COMPOSITES C/C – BIBLIOGRAPHIE

1. INTRODUCTION	18
2. DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	19
2.1. DISPOSITIFS	19
2.2. PROTOCOLES D'ESSAI	19
2.3. PREPARATION DES SURFACES INITIALES	20
2.4. MESURE DE L'USURE	20
3. TRIBOLOGIE DES MATERIAUX COMPOSITES C/C	21
3.1. COMPORTEMENT DES MATERIAUX COMPOSITES C/C EN SIMULATION DE FREINAGE	21
3.2. COMPORTEMENT DES MATERIAUX COMPOSITES C/C EN FROTTEMENT CONTINU	22
3.2.1. <i>Usure et frottement</i>	22
3.2.1.1. Régimes de frottement	22
3.2.1.2. Régimes d'usure	22
3.2.1.3. Températures	23
3.2.2. <i>Facteurs contrôlant les régimes de frottement et d'usure</i>	25
3.2.2.1. Environnement	25
3.2.2.2. Pression	25
3.2.2.3. Vitesse de glissement	26
3.2.2.4. Nature du matériaux composite C/C	27
3.3. CONCLUSION	28
4. ROLE DE LA PHYSICO-CHIMIE	29
4.1. LA CHIMIE SUPERFICIELLE DES MATERIAUX CARBONES	29
4.1.1. <i>Structure du graphite</i>	29
4.1.2. <i>Chimie superficielle des matériaux graphitiques</i>	31
4.2. INFLUENCE DE LA PHYSICO-CHIMIE SUR LE FROTTEMENT ET L'USURE	33
4.2.1. <i>Le graphite</i>	33
4.2.1.1. Introduction	33
4.2.1.2. Influence de la vapeur d'eau	34
4.2.1.3. Influence de l'oxygène et de différentes molécules organiques	35
4.2.2. <i>Les matériaux composites C/C</i>	36
4.2.2.1. Introduction	36
4.2.2.2. Influence de l'eau	36
4.2.2.3. Régime de frottement et d'usure	37
4.2.3. <i>Mode d'action des molécules adsorbées sur les matériaux carbonés</i>	39
4.3. CONCLUSION	42
5. LE TROISIEME CORPS	42
5.1. INTRODUCTION	42
5.2. LE GRAPHITE	43
5.3. LES MATERIAUX COMPOSITES C/C	45
5.4. LES DEBRIS D'USURE	49
5.5. CONCLUSION	50
6. INFLUENCE DE LA NATURE ET DE LA MICROSTRUCTURE DES CONSTITUANTS DES MATERIAUX	50

6.1. LES FIBRES	50
6.1.1. <i>Influence de la nature des fibres sur le coefficient de frottement</i>	50
6.1.2. <i>Influence de la nature des fibres sur la disponibilité des liaisons covalentes pendantes</i>	51
6.1.2.1. Orientation des plans graphitiques	52
6.1.2.2. Taille des cristallites dans les fibres	53
6.1.2.3. Porosité des fibres	54
6.1.3. <i>Géométrie du renfort fibreux</i>	54
6.2. LA LIAISON FIBRE/MATRICE	56
6.2.1. <i>Influence de la matrice dans la liaison fibre/matrice</i>	56
6.2.2. <i>Influence des fibres dans la liaison fibre/matrice</i>	56
6.3. LA MATRICE	57
6.3.1. <i>Influence du taux de graphitisation de la matrice</i>	57
6.3.2. <i>Influence de la porosité de la matrice</i>	58
7. CONCLUSION	59

1. Introduction

Peu de travaux sont publiés concernant le comportement tribologique des matériaux composites C/C. En revanche l'usure et le frottement des matériaux carbonés et graphités sont étudiés depuis les années 30. Pour un matériau ayant une microstructure donnée, le comportement tribologique est conditionné par trois ensembles de paramètres :

- ♣ l'environnement
- ♣ la sévérité du contact
- ♣ la présence de particules piégées dans l'interface (3^{ème} corps)

Le frottement sec reste encore aujourd'hui un domaine complexe car pluridisciplinaire faisant appel simultanément à la mécanique, la physique, la chimie, etc.

Dans un premier temps nous présenterons l'état de l'art sur le comportement en usure et en frottement des matériaux composites C/C.

Dans un deuxième temps nous détaillerons le rôle des trois ensembles de paramètres pré-cités dans le comportement tribologique du graphite et des composites C/C.

Enfin nous présenterons les éléments bibliographiques relatif à l'influence de la nature et de la structure des constituants des composites C/C dans leur comportement tribologique.

2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

2.1. Dispositifs

Les dispositifs pion/disque et disque/disque sont les plus utilisés pour l'étude du comportement en frottement du graphite et des composites C/C.

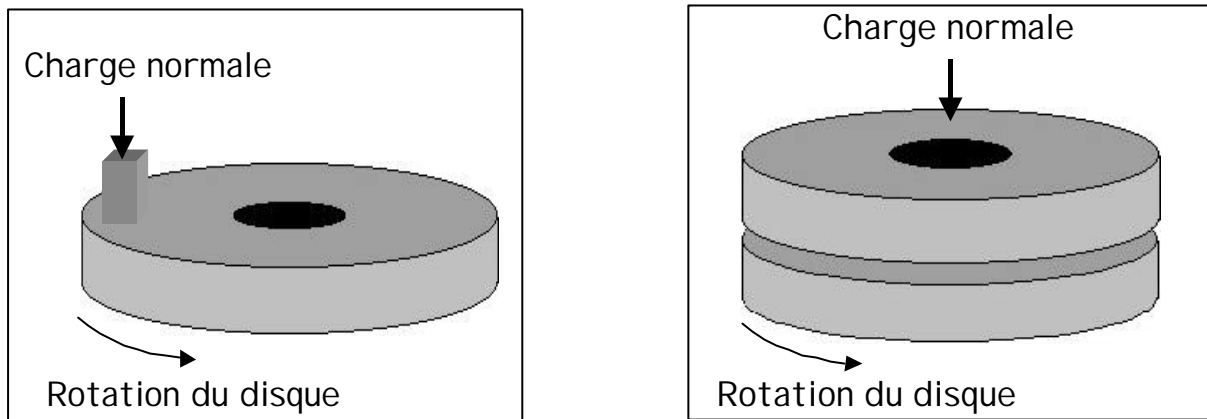


Fig. 1 : Dispositifs d'essais pion/disque et disque/disque

En configuration pion/disque, le disque en rotation est constitué d'acier, de graphite ou de composite C/C. Le pion est lui toujours constitué de graphite ou de composite C/C.

En configuration disque/disque, seul le graphite et les composites C/C sont utilisés.

Trois différences notables peuvent être relevées entre les deux dispositifs :

- ? les interactions entre la surface frottante et l'environnement sont différentes
- ? en configuration pion/disque, les fortes pressions (plusieurs mégapascals) sont plus accessibles
- ? les dimensions caractéristiques du matériau composite C/C (distance entre nappes...) sont à prendre en considération dans le dimensionnement du pion et de la zone de contact

Le dispositif peut être placé à l'intérieur d'une enceinte pour garantir un taux d'humidité déterminé et/ou une atmosphère contrôlée (argon azote...) grâce au balayage d'un gaz en légère surpression.

Un four peut aussi être placé autour du dispositif, permettant d'imposer une température maximale typiquement de l'ordre de 1000 °C.

2.2. Protocoles d'essai

Les essais sont conduits soit en frottement continu, soit en effectuant des «simulations» de freinage.

En frottement continu, on trouve dans la littérature des essais avec des vitesses allant de 0,05 m/s à 30 m/s et des pressions appliquées allant de 0,1 MPa à 5 MPa sur des distances de glissement de quelques dizaines de mètres à quelques dizaines de kilomètres.

Les « simulations » de freinage (classiquement en configuration disque/disque) sont réalisées pour des vitesses initiales allant de quelques mètres par seconde (taxiage) à 30 m/s (RTO). L'inertie du véhicule n'est pas simulée, seule l'inertie des disques composites entraîne l'arrêt total de leur rotation.

2.3. Préparation des surfaces initiales

La préparation des surfaces frottantes est réalisée par polissage et/ou par rodage mécanique sur le tribomètre.

Dans le cas d'un polissage seul, l'échantillon est ensuite nettoyé par des solvants et placé dans une étuve.

J.H. Chern Lin, C.P. Ju et K.J. Lee ont étudié l'influence de la surface initiale de frottement sur le comportement tribologique d'un composite brai/résine/CVI et d'un composite PAN/brai (Chern Lin, Ju et al. 1996; Chern Lin, Ju et al. 1997). Les surfaces initiales sont obtenues dans un cas par polissage mécanique avec un papier grit 1200 et dans l'autre cas, après le même polissage, les surfaces subissent 1800 cycles de frottement sous 1,7 MPa à 1,3 m/s. Pour les deux composites, lors de simulation de freinage sous 1,7 MPa et à 1,3MPa et 1,8 m/s, les échantillons ayant subi le polissage et les 1800 cycles présentent des coefficients de frottement et une usure plus élevés que ceux n'ayant subi que le polissage (Fig. 2).

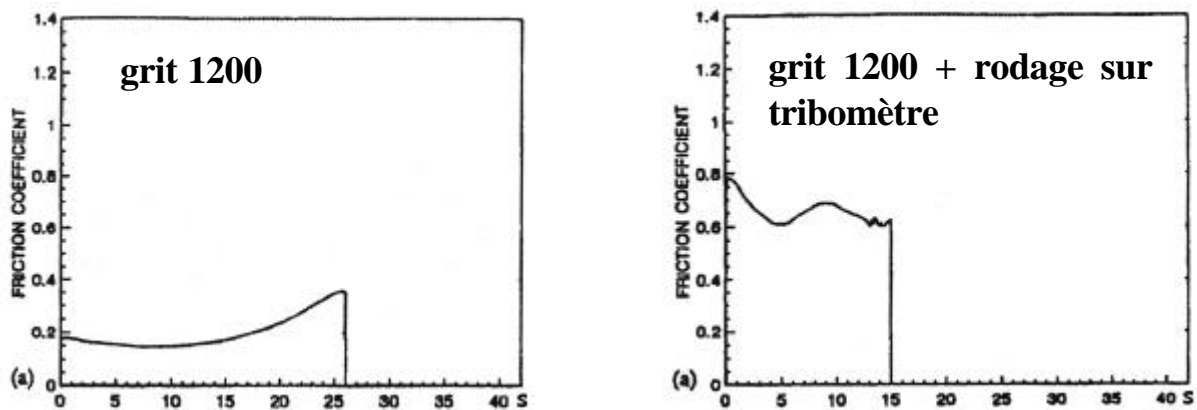


Fig. 2 : Essai disque/disque de « simulation » de freinage sur PAN/brai – $P=1,7$ MPa ; $v=1,3$ m/s (Chern Lin, Ju et al. 1996)

2.4. Mesure de l'usure

L'usure finale et le taux d'usure sont classiquement déterminés par pesée et/ou mesure dimensionnelle avant et après essai. On trouve plusieurs unités dans la littérature (Tableau 1). L'usure finale est exprimée en masse perdue, en masse perdue rapportée à la surface frottante ou en variation dimensionnelle. Le taux d'usure s'exprime en masse ou volume perdu rapporté à la charge appliquée et/ou à la distance de glissement et/ou au temps de glissement et/ou à la surface frottante.

	Unités
Usure finale	mg, mg/cm ² , μm
Taux d'usure	mm ³ /(N.m), mm ³ /s, mg/m, mg/m ³

Tableau 1 : Unités d'usure et de taux d'usure

La diversité des unités utilisées rend les comparaisons entre publications et essais parfois délicates.

Par ailleurs, la notion de taux d'usure doit être utilisée avec précaution. Un taux d'usure n'a de sens que pour un régime d'usure donné, et non pas pour un essai entier ou l'on observe différents régimes.

3. Tribologie des matériaux composites C/C

L'étude des propriétés tribologiques des matériaux carbonés et graphités a réellement commencé dans les années 40. Elle a débuté avec le graphite utilisé dans le cas des balais de moteurs électriques, où un régime de frottement bas et stable est recherché.

A partir de 1960 on s'est intéressé à des matériaux plus élaborés, les matériaux composites C/C utilisés pour le freinage aéronautique. Pour ce type d'application c'est un régime de frottement haut et stable qui est recherché.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux données que l'on trouve dans la littérature sur le coefficient de frottement et l'usure observées en simulation de freinage et en frottement continu pour les matériaux composites C/C. Nous rapporterons aussi les études menées sur l'influence de l'environnement, de la pression nominale appliquée, de la vitesse de glissement et de la nature des matériaux sur le niveau de ces deux grandeurs tribologiques de «fonctionnement ».

3.1. Comportement des matériaux composites C/C en simulation de freinage

R.C. Bill a conduit des essais de simulation de freinage à des énergies équivalentes à celles mises en jeu lors de l'atterrissage et du RTO (*Bill 1978*). Un dispositif disque rotatif / pion fixe est utilisé avec des vitesses initiales allant de 20 à 31 m/s et des pressions allant de 0,43 MPa à 1,25 MPa. Deux matériaux composites C/C sont testés : le premier, utilisé pour le pion, est un matériau carbone-graphite auquel des fibres de carbone courtes ont été ajoutées et le deuxième, utilisé pour le disque, est constitué de nappes de tissu de graphite liées entre elles par des fibres de carbone.

Pour les différents essais de simulation de freinage, qui durent moins de 20 secondes, on observe rapidement (en moins de 2 secondes) une quasi stabilisation du coefficient de frottement. Les coefficients de frottement sont très proches pour les 2 matériaux. Il varie de 0,17-0,20 pour la pression appliquée la plus faible (0,43 MPa) à 0,19-0,22 pour la pression la plus forte (1,25 MPa). L'usure finale varie de 0,225 mg/cm² à 0,75 mg/cm².

Les valeurs du coefficient de frottement sont comparables à celle obtenues en conditions réelles de RTO.

Lee, Ju et Chern Lin ont simulé des freinages avec des vitesses initiales de 1,3 et 1,8 m/s et une pression de 1,7 MPa sur des composites C/C bidimensionnels (*Chern Lin, Ju et al. 1997*). Les composites sont composés de 50% en volume de fibres élaborées à partir de brai et d'une matrice élaborée par imprégnation d'une résine phénolique suivie d'une déposition chimique par infiltration (CVI) pour densifier le matériau. Les auteurs utilisent un dispositif disque/disque.

Les coefficients de frottement décrivent une courbe en V. Le coefficient de frottement monte jusqu'à 0,8 pour les essais à 1.3 m/s et jusqu'à 1 pour ceux à 1.8 m/s puis redescend pour finalement remonter en fin d'essai. Cependant pour les essais à 1,3 m/s un régime de frottement bas et stable (coefficient de frottement d'environ 0,15) existe durant les toutes premières secondes. Immédiatement après on assiste à une transition très rapide.

Les températures, mesurées par un thermocouple à 1 mm de la surface de glissement, atteignent un maximum de 160 °C à la fin de la transition pour les essais à 1.3 m/s et 267 °C pour ceux à 1.8 m/s.

Les essais de simulation de freinage sont réalisés dans des conditions éloignées des freins réels, mais ils donnent des valeurs de coefficient de frottement cohérentes avec celles observées lors de l'utilisation réelle des freins. En revanche la comparaison en ce qui concerne le taux d'usure est hasardeuse car les protocoles d'essais de simulation sont très éloignés d'une opération complète de décollage/atterrissage et les données relatives aux différentes phases lors de cette opération de décollage/atterrissage sont limitées.

La littérature sur les essais de simulation de freinage avec les matériaux composites C/C est réduite et il est difficile d'en extraire des tendances générales pour ce type d'essai. En revanche en frottement continu la littérature est plus fournie.

3.2. Comportement des matériaux composites C/C en frottement continu

En frottement continu le montage disque/disque (en contact fermé) est majoritairement utilisé pour tester les matériaux composites C/C.

3.2.1. Usure et frottement

3.2.1.1. Régimes de frottement

Les différents types de matériaux composites C/C ont un comportement globalement similaire. En début d'essai, le coefficient de frottement est généralement bas et stable, de l'ordre de 0,1-0,2. La durée, voire l'existence, de ce frottement bas dépend de la pression, de la vitesse et de l'environnement (humidité, air ou gaz neutre).

Le coefficient de frottement augmente ensuite brusquement, jusqu'à une valeur comprise entre 0,6 et 0,9 (transition qui peut s'accompagner du phénomène de *dusting*, expulsion brutale de particules hors du contact), avant de diminuer et de se stabiliser dans la plupart des cas à une valeur comprise entre 0,4 et 0,6. La valeur de coefficient de frottement lors de la transition et lors de la stabilisation dépend de la pression, de la vitesse, de l'environnement et de la nature du composite.

On peut alors définir deux régimes de frottement : **régimes de frottement bas et haut.**

B.K. Yen et al montrent à partir d'essai disque/disque sur des composites brai/résine avec des vitesses allant de 2 m/s à 10 m/s et des pressions allant de 0,3 MPa à 1,45 MPa que la durée de la transition (prise à mi-hauteur du pic) diminue avec l'augmentation de la pression appliquée. En revanche l'influence de la vitesse est négligeable (Ishihara et Yen 1996).

3.2.1.2. Régimes d'usure

D'après les différents auteurs (Chen et Ju 1994; Chen et Ju 1995; Ishihara et Yen 1995; Chen, Chern Lin et al. 1996) le frottement bas correspond à une usure faible, inférieure, voire très inférieure, à 0,1 mg/cm². Cette usure est multiplié dans la plupart des cas par un facteur supérieur à 10 (jusqu'à 200 (Chen et Ju 1994)) en frottement haut (Tableau 2).

vitesse (m/s)	2,1
Pression (MPa)	1,7
Coefficient de frottement en régime bas	0,12
taux d'usure en régime bas (mg/cm ²)	0,07
coefficient de frottement en régime haut	0,4
taux d'usure en régime haut (mg/cm ²)	10

} à la stabilisation

Tableau 2 : Essai disque/disque sur un composite PAN/Brai (Chen et Ju 1995)

3.2.1.3. Températures

On peut classer les températures rencontrées lors des essais de frottement sur les composites C/C en trois catégories :

- la température de masse de l'échantillon,
- la température moyenne de surface,
- les températures au niveau des aspérités de contacts non accessibles à l'opérateur.

C'est une température proche des surfaces frottantes qui est mesurée lors des essais de frottement. Elle est mesurée grâce à des thermocouples placés typiquement à 1 à 2 mm de la surface frottante. Certains auteurs identifient, abusivement, cette température à la température de surface. Lorsque cette température dépasse 1000 °C, un pyromètre infrarouge focalisé sur le périmètre extérieur au niveau de l'interface peut être utilisé.

Au moment de la transition frottement bas/frottement haut la température est de l'ordre de 150-200 °C (Lancaster 1975; Chen et Ju 1995; Ishihara et Yen 1995). On observe souvent à ce moment là une augmentation rapide de la température (Fig. 3).

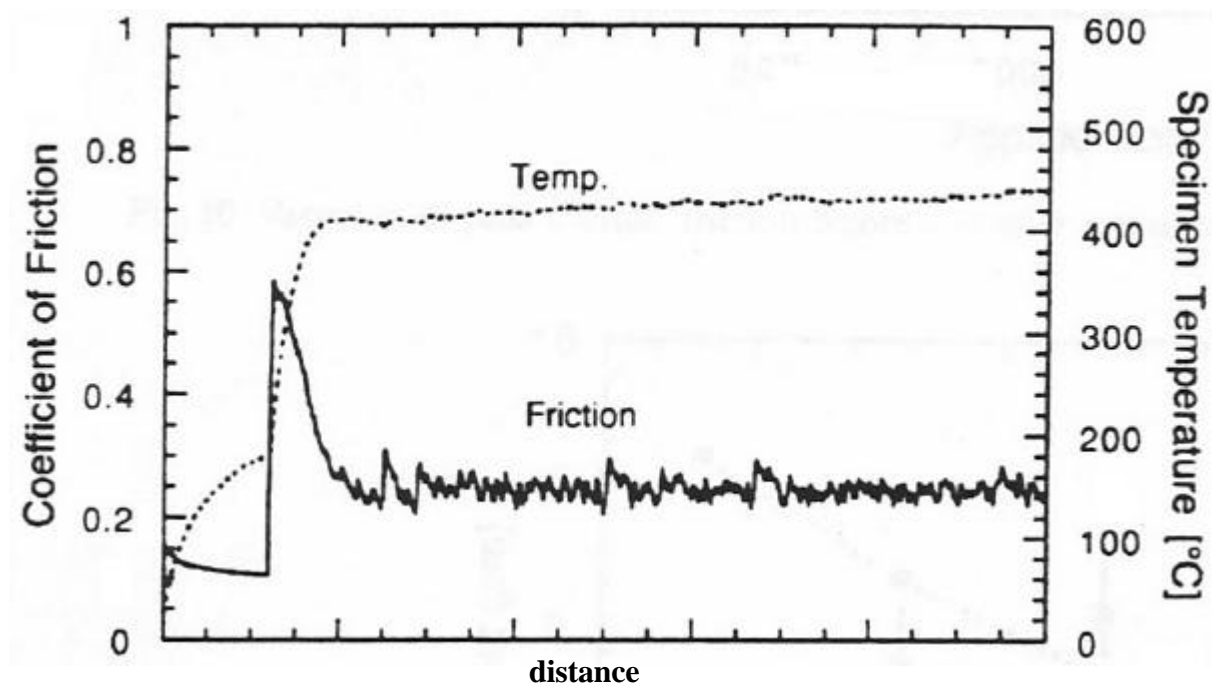


Fig. 3 : Coefficient de frottement μ et température mesurée par thermocouple à 1 mm des surfaces frottantes, essai disque/disque sur composite brai/résine sous air - $P=0,3$ MPa ; $v=2$ m/s (Ishihara et Yen 1995)

A partir de mesures par thermocouples disposés à 1 mm de la surface frottante lors d'essais disque/disque pour des composites PAN/brai 2D sous 1,7 MPa, *J.D. Chen* et *C.P. Ju* déterminent la température en fin d'essai. Ils mettent en évidence l'influence de la vitesse de glissement sur la température (Fig. 4).

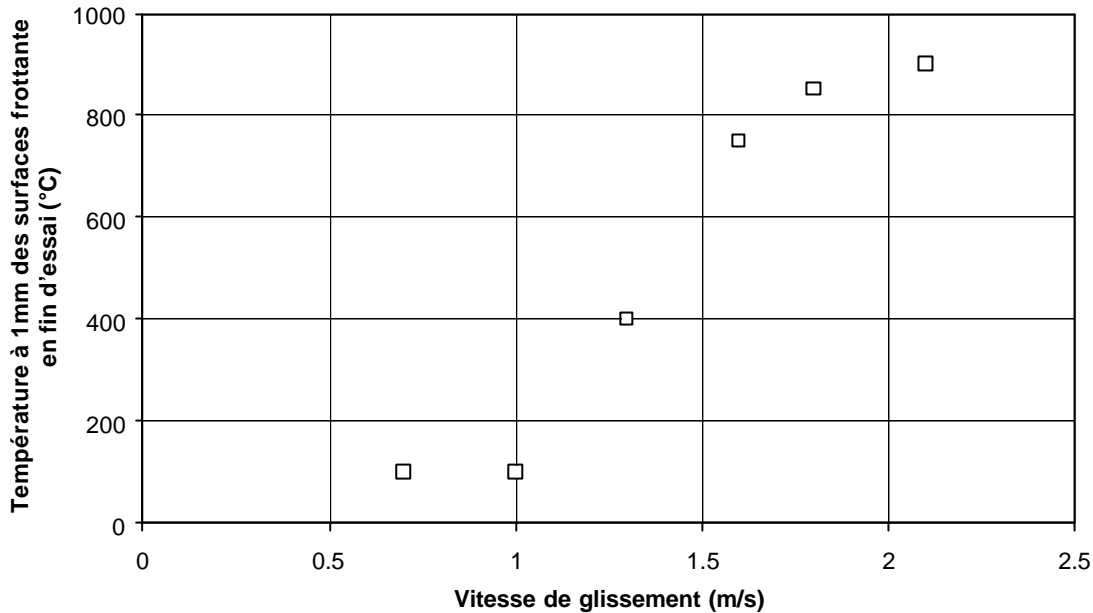


Fig. 4 : Essai disque/disque sur composite PAN/brai - $P=1,7$ MPa. - Températures à 1 mm des surfaces frottantes après 66 m de glissement (*Chen et Ju 1995*)

Plus généralement *B.K Yen* et *T. Ishihara* mettent en évidence à partir d'essais disque/disque sur des composites brai/résine phénolique la relation entre le travail de frottement, $\mu \times P \times V$, et la température maximale atteinte à 1 mm des surfaces frottantes (Fig. 5).

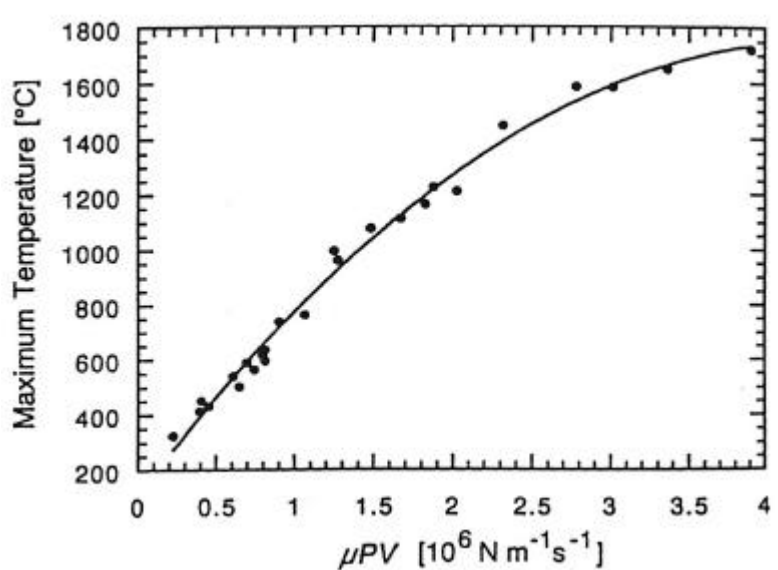


Fig. 5 : Variation de la température maximale à 1 mm des surfaces frottantes en fonction du travail de friction (*Ishihara et Yen 1996*)

3.2.2. Facteurs contrôlant les régimes de frottement et d'usure

3.2.2.1. Environnement

L'environnement est un paramètre important car ses interactions avec les surfaces frottantes influence de manière non négligeable les propriétés en frottement des surfaces.

On observe la disparition du régime bas de frottement lorsque l'on passe d'une atmosphère d'air à une atmosphère d'argon (Fig. 6).

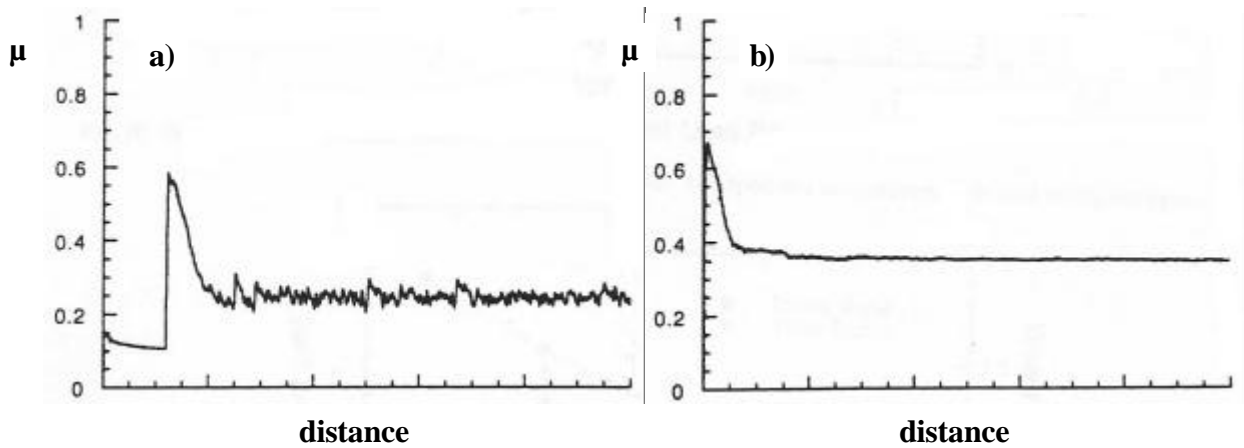


Fig. 6 : Coefficient de frottement μ , essai disque/disque sur composite brai/résine - $P=0,3$ MPa ; $v=2$ m/s ; (a) sous air, (b) sous argon « sec » (Ishihara et Yen 1995)

On observe la disparition du régime haut quand on augmente l'humidité relative (Fig. 7).

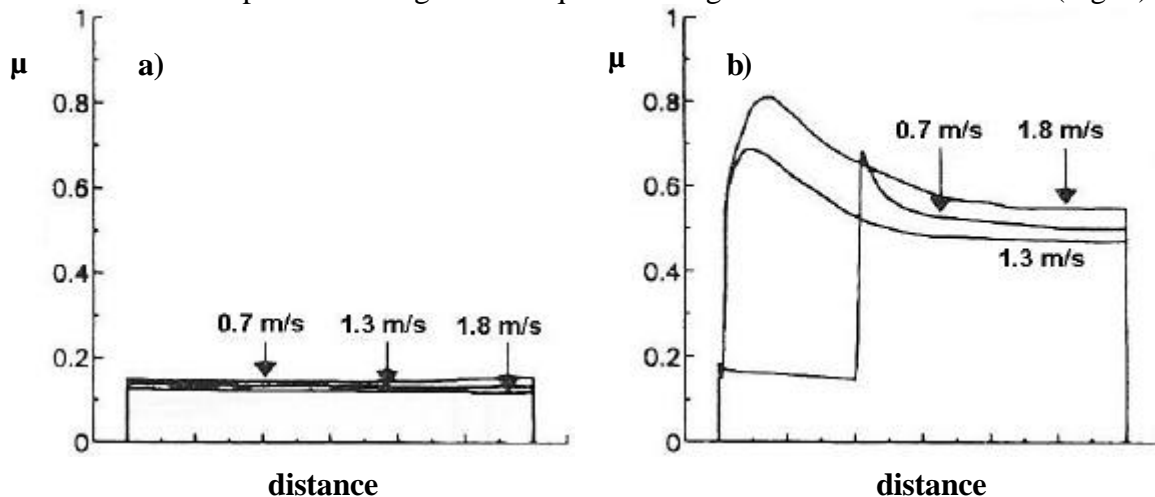


Fig. 7 : Coefficient de frottement μ , essai disque/disque sur composite PAN/CVI - $P=1,7$ MPa ; $v=0,7$ m/s, 1,3 m/s et 1,8 m/s - Influence de l'humidité sur le coefficient de frottement ; (a) humidité relative 90% , (b) humidité relative 20-30 % (Chen, Chern Lin et al. 1996)

3.2.2.2. Pression

J.D. Chen et al ont étudié l'influence de la pression sur le comportement tribologique de 3 matériaux composites C/C : PAN/brai, PAN/CVI et brai/résine/CVI. Les essais disque/disque en frottement continu ont été réalisés avec une vitesse de 1,8 m/s et trois pressions différentes, 1 MPa, 1,7 MPa et 2.4 MPa (Chen, Chern Lin et al. 1996). Lors des essais à 1 MPa les trois

composites présentent un régime bas de frottement (0,1-0,2) et d'usure, une transition du coefficient de frottement (0,4-0,5), une diminution du coefficient de frottement suivie de sa stabilisation. Les auteurs observent que l'augmentation de la pression accélère l'apparition de la transition, voire élimine le régime de frottement bas (Tableau 3).

	1 MPa	1,7 MPa	2,4 MPa
PAN/CVI	28 m	0 m	0 m
PAN/brai	23 m	13 m	0 m
brai/résine/CVI	26 m	24 m	6 m

Tableau 3 : Essai disque/disque - $v=1,8$ m/s - Distance de glissement avant l'apparition de la transition (Chen, Chern Lin et al. 1996)

L'augmentation de la pression entraîne une augmentation de l'usure (Fig. 8).

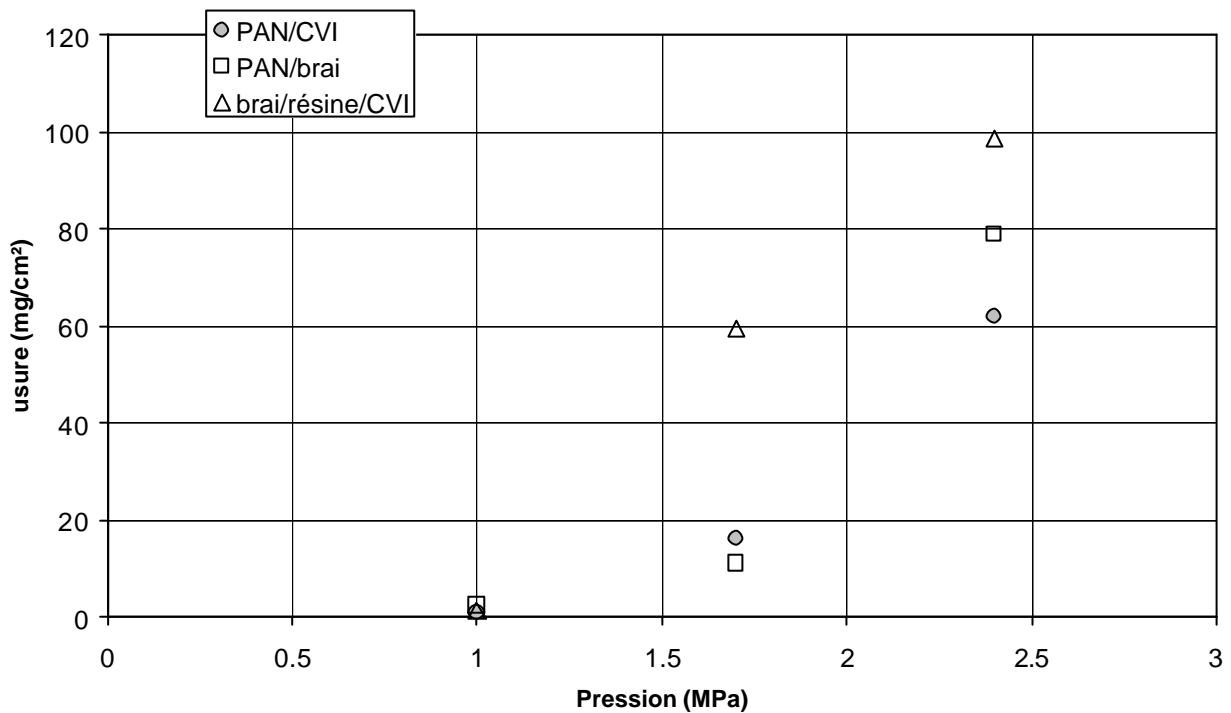


Fig. 8 : Essai disque/disque - $v=1,8$ m/s - Usure au bout de 66 m de glissement (mg/cm^2) (Chen, Chern Lin et al. 1996)

Les transitions observées pour le coefficient de frottement et pour l'usure semblent être simultanées.

3.2.2.3. Vitesse de glissement

J.D. Chen et C.P. Ju ont étudié l'influence de la vitesse sur un composite PAN/brai 2D lors d'essais disque/disque en frottement continu sous 1,7 MPa et air ambiant, pour des vitesses allant de 0,7 à 2.1 m/s et sur une distance de glissement de 66 m (Chen et Ju 1995). Pour les vitesses de 0,7 m/s et 1 m/s aucune transition n'est observée avant la fin de l'essai. Le frottement reste en régime bas stable (0,1-0,2) ainsi que l'usure (0,1 mg/cm^2 à la fin de l'essai).

Il est à noter que lors d'essais disque/disque sur des composites PAN/CVI pour une même pression (1,7 MPa) et pour une vitesse 10 fois plus faible (0,065 m/s), C.P. Ju et J.D. Chen

trouvent les mêmes valeurs de frottement stable (0,15) et d'usure au bout de 66 m (0,09 mg/cm²) (Chen et Ju 1995).

Il existe une vitesse critique à partir de laquelle la transition du frottement et de l'usure apparaît. Ici la transition arrive pour une vitesse de 1,3 m/s. Elle arrive d'autant plus tôt que la vitesse est élevée (Tableau 4).

vitesse de glissement (m/s)	distance de glissement avant la transition (m)
1,3	50
1,6	30
1,8	15
2,1	15

Tableau 4 : Essais disque/disque sur un composite PAN/Brai- $P=1,7$ MPa - Distance de glissement avant la transition (Chen et Ju 1995)

A la transition, une poudre de débris est générée rapidement, et le coefficient de frottement monte brusquement jusqu'à 0,6-0,7. L'usure est alors multipliée par un facteur allant de 10 à 100, l'usure faible étant identique pour les 6 vitesses avant la transition (Fig. 9).

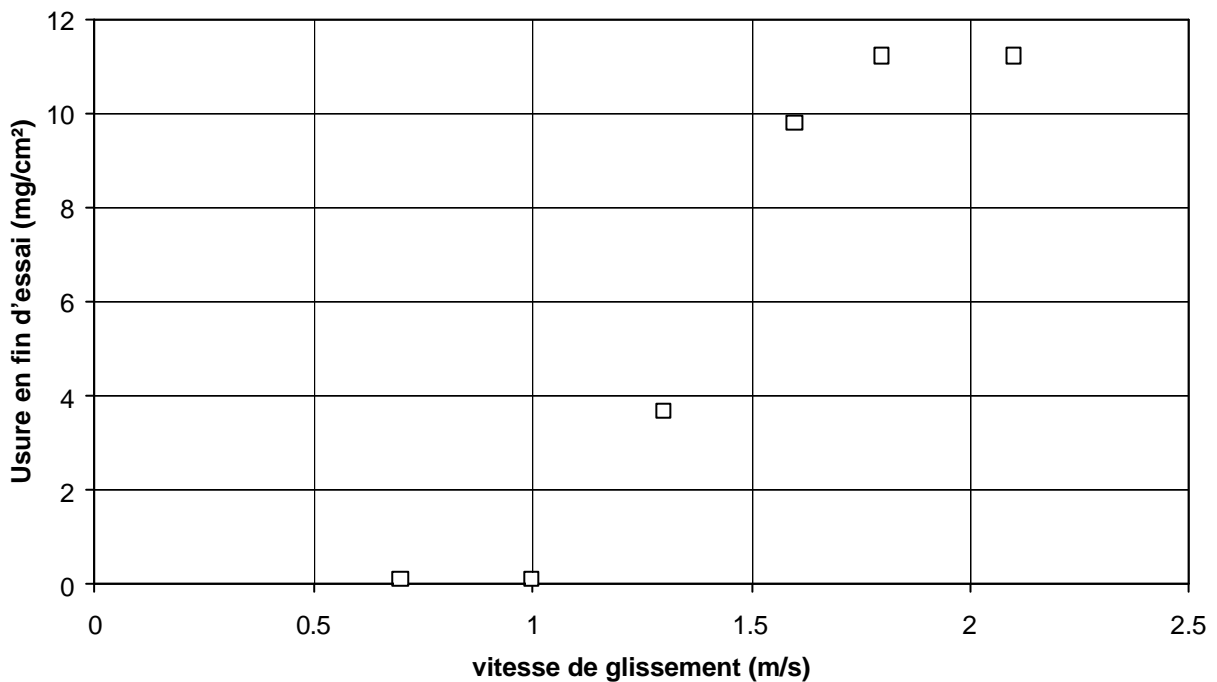


Fig. 9 : Essais disque/disque sur composite PAN/Brai - $P=1,7$ MPa - Usure finale au bout de 66 m de glissement (Chen et Ju 1995)

Les transitions du frottement et de l'usure semblent là aussi être simultanées.

3.2.2.4. Nature du matériaux composite C/C

Le coefficient de frottement pendant la transition et la stabilisation dépend de la nature du composite C/C (Fig. 10).

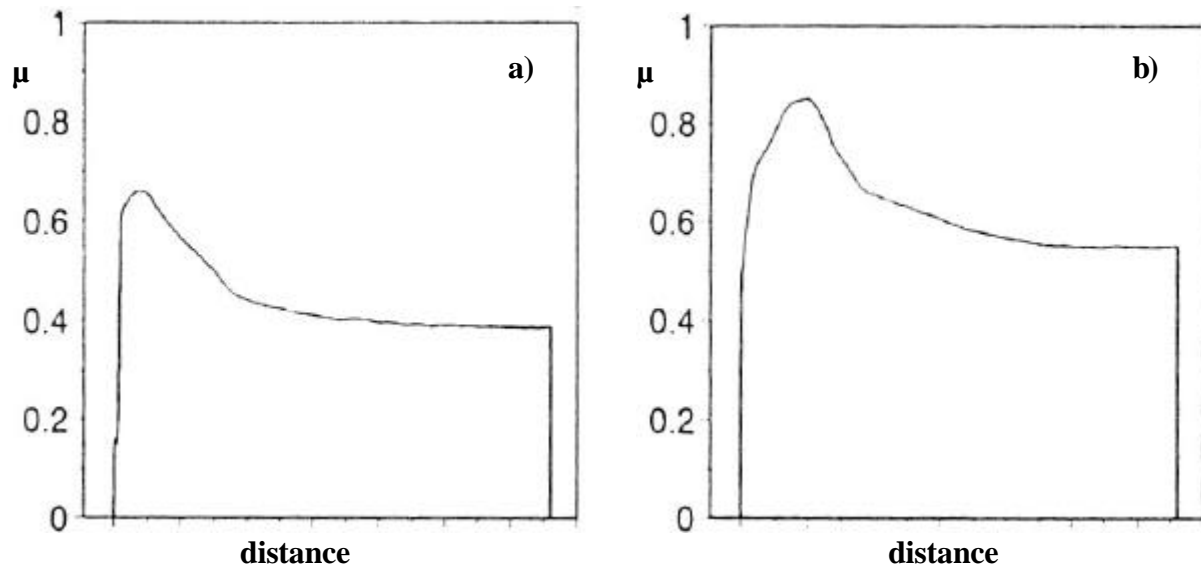


Fig. 10 : Coefficient de frottement μ , essai disque/disque - $P=1,7 \text{ MPa}$; $v=1,8 \text{ m/s}$ - Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement, (a) matériaux composite PAN/CVI, (b) matériaux composite PAN/brai (Chen et Ju 1994)

3.3. conclusion

Le comportement en frottement et usure des matériaux composites C/C en condition réelle d'utilisation ou en simulation de freinage est encore très mal connu.

En revanche en frottement continu beaucoup plus d'études ont été menées. Elles ont permis de mettre en évidence un **comportement en frottement et usure à 2 régimes (haut et bas)** sans que toutefois une relation entre régime bas de frottement et d'usure, d'une part, et régime haut de frottement et d'usure, d'autre part, soit clairement établie.

Le comportement tribologique de ces matériaux composites C/C est conditionné par 4 ensembles de paramètres :

- ? la sévérité du contact (produit de la pression nominale par la vitesse de glissement)
- ? l'environnement
- ? l'existence de particules piégés dans l'interface (3^{ème} corps)
- ? la nature et la microstructure des constituants de ces matériaux

Ces paramètres pilotent la mise en place d'un régime de frottement bas ou haut ainsi que l'occurrence ou non de la transition .

La complexité du problème provient du fait que ces 4 ensembles de paramètres sont fortement interdépendants les uns des autres, à travers leurs actions physico-chimiques, mécaniques et thermomécaniques.

Dans les 3 chapitres suivants nous allons développer le rôle des 3 derniers ensembles de paramètres (la physico-chimie, le 3^{ème} corps et le faciès d'usure, la nature et de la microstructure des constituants des matériaux) vis-à-vis du comportement tribologique des matériaux composites C/C.

4. Rôle de la physico-chimie

Les fibres et la matrice formant les matériaux composites C/C ont une structure proche du graphite, il paraît donc profitable de s'intéresser aux travaux portant sur la physico-chimie du graphite et son influence sur son comportement tribologique. En outre les matériaux carbonés et graphités étant étudiés depuis les années 30, la littérature dans ce domaine est abondante.

4.1. La chimie superficielle des matériaux carbonés

4.1.1. Structure du graphite

Le carbone possède 6 électrons dans la configuration $1s^2 2s^2 2p^2$. En général les seuls électrons disponibles pour les liaisons (les électrons de valence) sont les deux électrons de l'orbitale extérieure. Le carbone est donc bivalent (orbitales 2p). Or les formes stables du carbone sont tétravalentes.

Le processus qui rend le carbone tétravalent est l'hybridation d'orbitale. Il existe plusieurs types d'hybridation : sp, **sp² (pour les matériaux graphitiques)** et sp³ (pour le diamant).

La liaison sp², conduisant aux matériaux graphitiques, est covalente et est nommée **liaison σ** . Sa longueur est petite (1,417 Å) et son énergie forte (524 kJ/mol). Chaque atome se combine avec trois autres atomes pour créer une série de structures hexagonales formant le système polyaromatique constituant les **plans graphitiques** ou **plans de base**.

Le quatrième électron (l'électron libre délocalisé) est disponible pour créer une liaison de Van der Waals inter-plan (7 kJ/mol) en formant une liaison interplan dite π avec un autre électron délocalisé du plan graphitique adjacent.

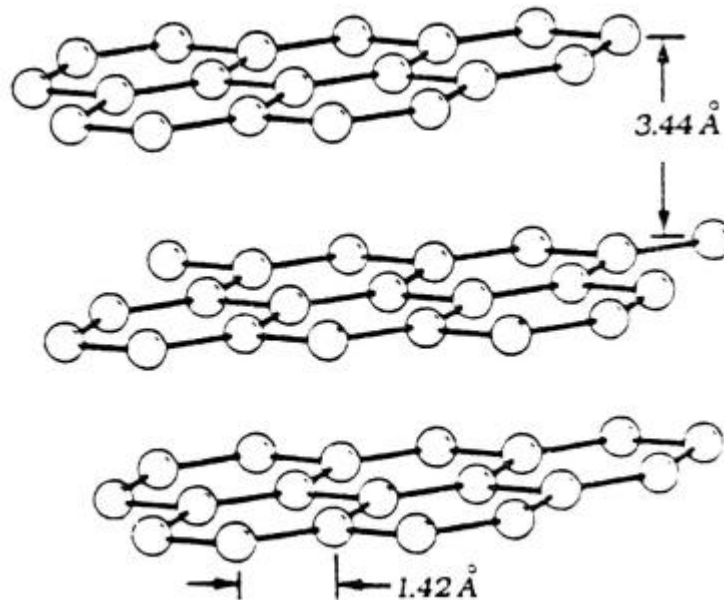


Fig. 11 : Carbone turbostratique

Carbone turbostratique : la structure turbostratique est un état intermédiaire entre le carbone amorphe et le graphite; il présente un empilement des plans graphitiques mais les couches sont désorientées entre elles par une série de rotations aléatoires autour de l'axe ternaire (Fig. 11). Les carbones fabriqués en dessous de 1400 °C sont en général turbostratiques.

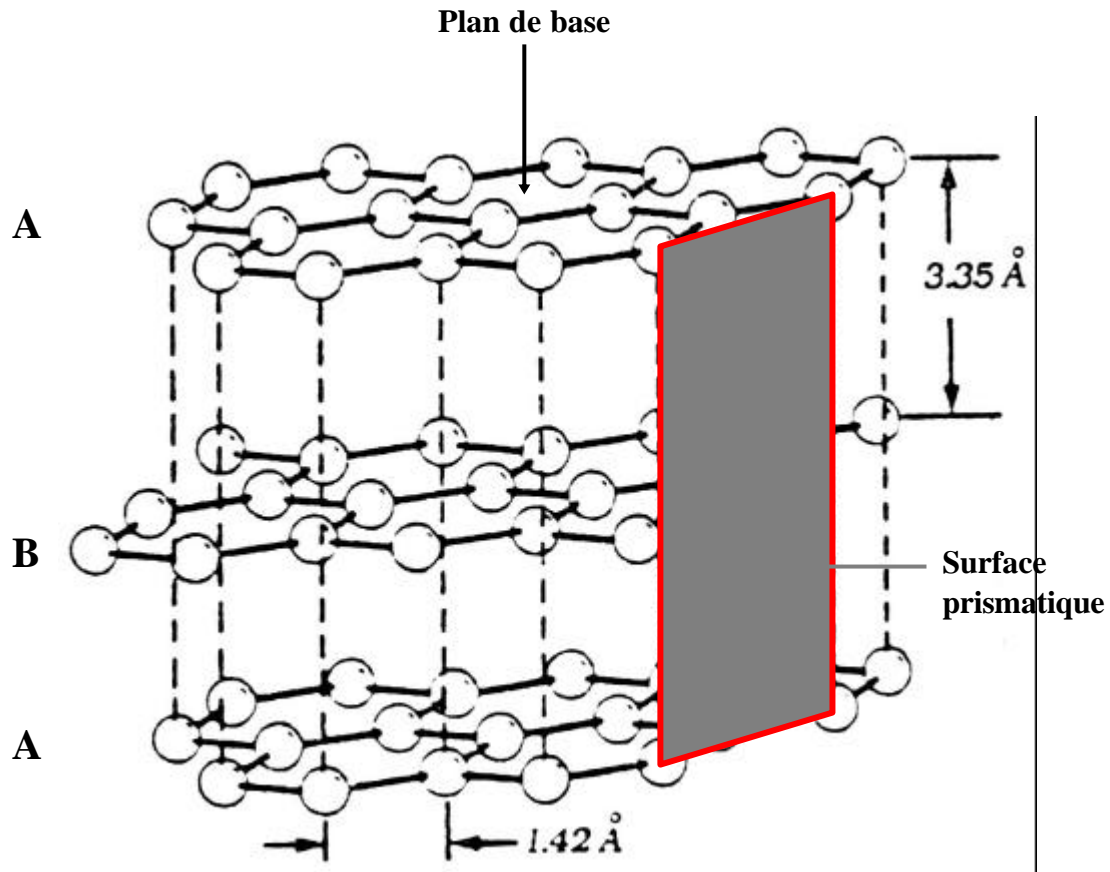


Fig. 12 : Graphite idéal, structure hexagonale

Graphite idéal : Les plans graphitiques sont empilés parallèlement formant une séquence du type ABAB pour le graphite hexagonal (Fig. 12) et ABCABC pour le graphite rhomboédrique. **Le graphite hexagonal est la forme thermodynamiquement stable du graphite.** Les liaisons au sein d'un plan de base sont covalentes (sp^2). Les liaisons interplan sont des liaisons de Van der Waals (3.35 Å dans le cas d'un graphite idéal).

Dans la plupart des cas l'ordre tridimensionnel théorique est endommagé par l'existence de défauts d'empilement des plans graphitiques ou de dislocations.

La distance interplan est souvent supérieure à la valeur théorique de 3.35 Å. Elle est employée comme mesure du degré de graphitisation car elle se rapproche de la valeur théorique au fur et à mesure que la structure devient plus graphitique.

En outre chaque corps graphitique est constitué de cristallites de taille finie (Fig. 13).

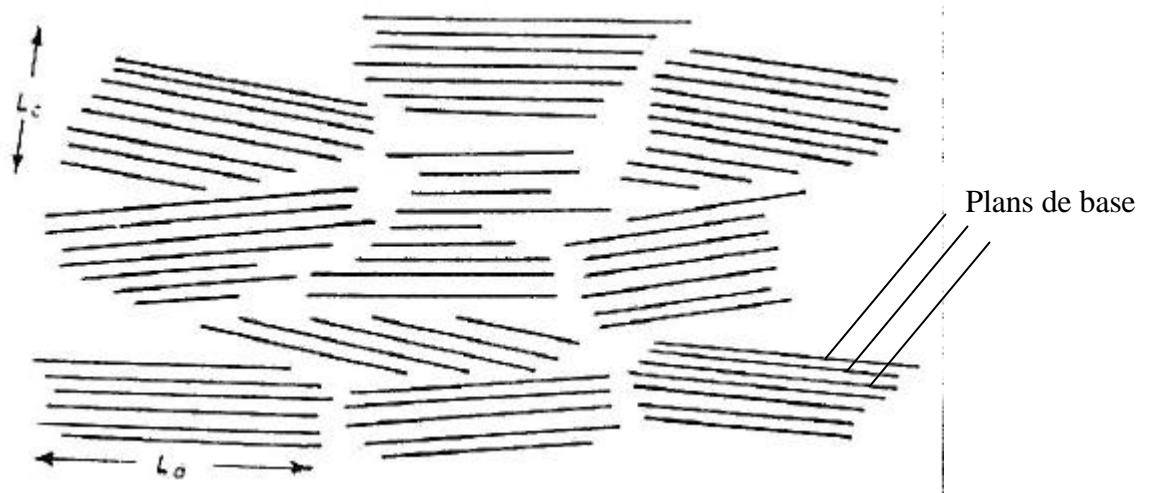


Fig. 13 : Coupe d'un cristallite ; L_a et L_c : dimensions des couches ordonnées

4.1.2. Chimie superficielle des matériaux graphitiques

Le graphite présente deux types de surface dont l'énergie de surface et la chimie superficielle ne sont pas les mêmes : les plans de base et les surfaces prismatiques.

Les plans de bases ont des énergies de surface calculées de 1100 mJ/m^2 (O'Pierson 1990) à 1250 mJ/m^2 (Brennan 1948).

En revanche les surfaces prismatiques ont des énergies de surfaces calculées beaucoup plus importantes, de l'ordre de 5000 mJ/m^2 (O'Pierson 1990). Cette énergie est tellement élevée que ces surfaces ne peuvent exister que sous vide parfait. Ainsi c'est sur ces surfaces que les gaz et vapeurs réagissent préférentiellement, là où les atomes de carbone possèdent des électrons de valence libres.

Les surfaces prismatiques sont stabilisées par chimisorption pourvu que l'environnement comporte des espèces autres que des gaz rares ou des particules solides inertes. Les liaisons pendantes sont satisfaites par l'azote ou le soufre provenant des précurseurs organiques pendant la fabrication, ou par des éléments électronégatifs comme les halogènes (F, Cl, Br, I), mais le plus souvent par la **dissociation de l'oxygène** (Boehm 1984) (Fig. 14). Les fonctions oxygénées polaires sont à leur tour des sites de physisorption de molécules d'eau et d'oxygène et elles interviennent dans les mécanismes d'oxydation.

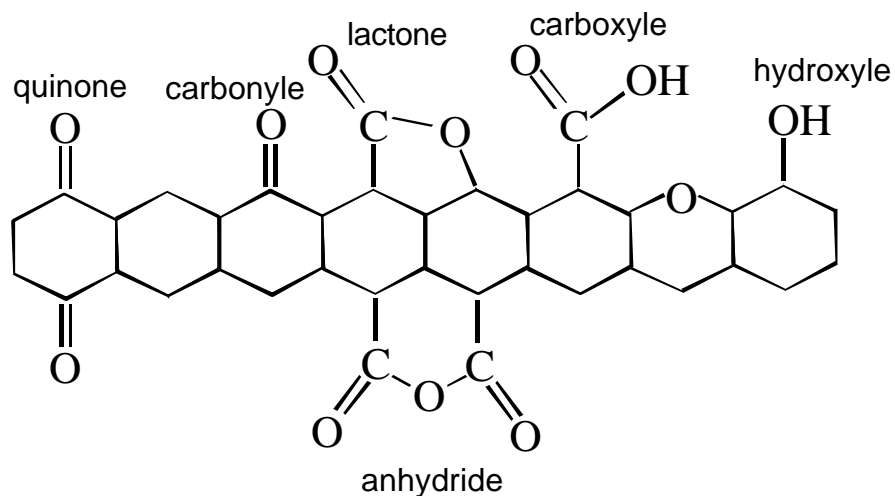


Fig. 14 : Exemples de fonctions oxygénées de surface

Lorsque la température s'élève ces espèces oxygénées se désorbent et se décomposent progressivement en CO, CO₂ et H₂O principalement (Fig. 15).

J.L. Figueiredo et al ont relevé dans la littérature les températures associées aux différentes espèces oxygénées à partir de mesures de désorption thermo-programmée .

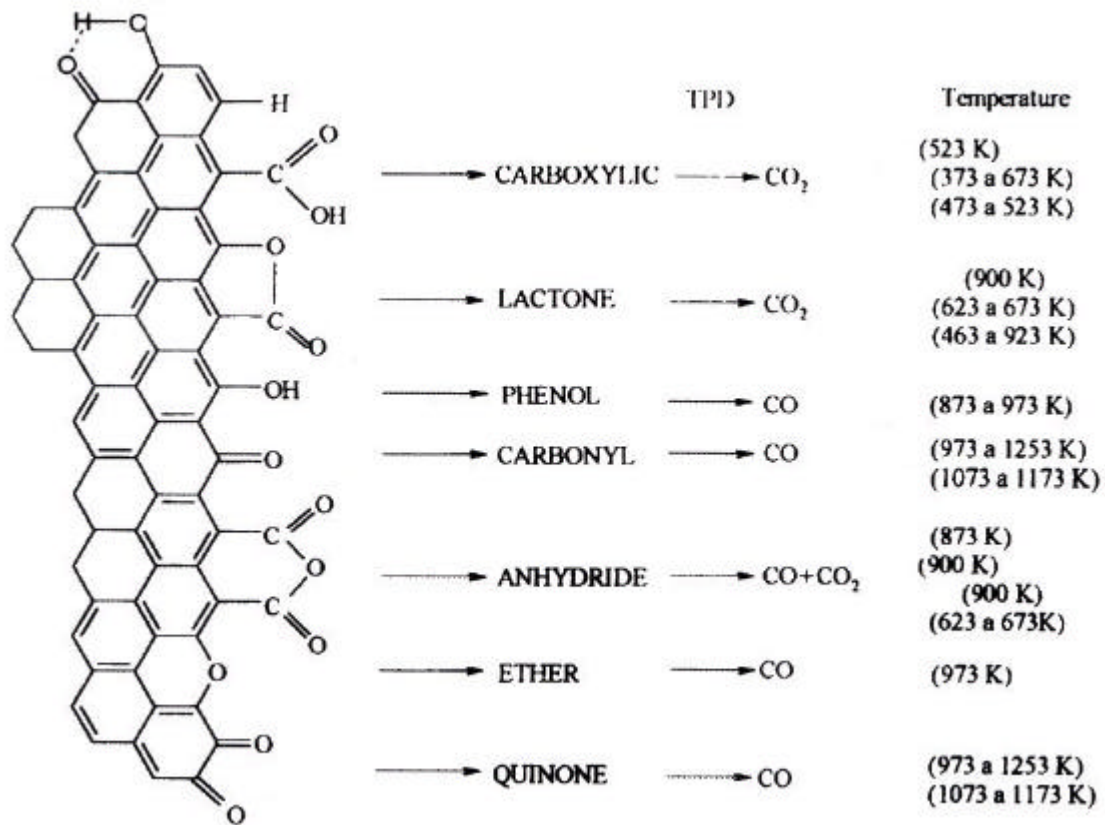


Fig. 15 : Température de désorption et produit de décomposition en désorption thermoprogrammée des groupes de surface (Figueiredo, Freitas et al. 1999)

Cependant lors de la montée en température des réarrangements entre les groupes oxygénés sont possibles (Fig. 16) comme la formation d'un groupe lactone à partir d'un groupe carboxylique et d'un groupe phénol (De La Puente, Grange et al. 1997). La désorption de ces espèces peut donc être composite en passant par une ou plusieurs étape(s) intermédiaire(s).

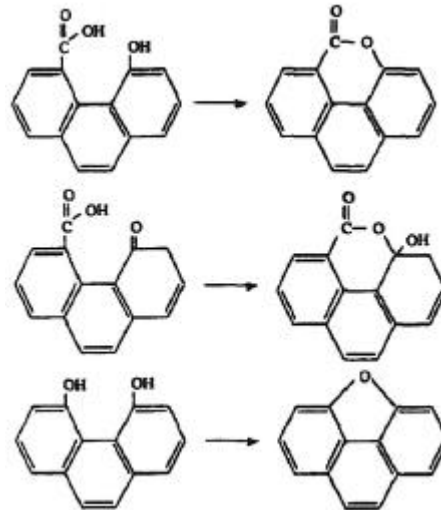


Fig. 16 : Réarrangements possibles lors d'un traitement thermique à 300°C (De La Puente, Grange et al. 1997)

La chimie superficielle des matériaux graphitiques est transposable aux matériaux composites C/C. Cependant par rapport aux matériaux graphités ces matériaux présentent certaines spécificités qui vont influencer sur la quantité et la nature des différentes espèces adsorbées. Parmi ces spécificités nous pouvons citer :

- leur texture complexe (macro et micro porosité, fibres normales et parallèles, pyrocarbone plus ou moins graphité) qui va entraîner une variation importante dans le rapport entre surfaces prismatiques et plans de base étant en contact avec l'environnement,
- les impuretés présentes au sein des fibres, variables selon le précurseur utilisé pour leur fabrication (PAN, brai etc...), qui peuvent conduire à la formation de nouvelles espèces adsorbées. A titre d'exemple, les atomes d'azote présents dans les fibres à base de PAN peuvent mener à la formation de groupes nitrile et pyridine (Ehrburger et Vix-Guterl 2001),
- les éventuels traitements chimiques des fibres et les différents traitements thermiques du composite influent de manière importante sur la sensibilité de l'interface fibre/matrice à l'oxygène (Kowbel et Shan 1990; Ehrburger et Vix-Guterl 2001).

4.2. Influence de la physico-chimie sur le frottement et l'usure

4.2.1. Le graphite

4.2.1.1. Introduction

A la fin des années 20 que L. Bragg a pensé attribuer les propriétés lubrifiantes du graphite à sa structure cristalline anisotrope lamellaire (Bragg 1928).

Il attribua le coefficient de frottement bas observé pour le graphite (typiquement 0,15) à la faible résistance au cisaillement des plans graphitiques, les atomes de carbone étant plus fortement liés entre eux dans les plans de base qu'entre deux plans. Cependant cette explication fut abandonnée à la suite d'observations ultérieures.

D'une part R.I. Longley et al ont montré que des carbones non graphitiques et faiblement graphitiques peuvent présenter des coefficients de frottement aussi faible que le graphite

(Longley, Midgley et al. 1963). Les auteurs en concluent que la théorie de Bragg s'appuyant sur l'anisotropie structurale du graphite n'est pas la seule explication d'un faible coefficient.

D'autre part lors d'essais de frottement sous vide, les matériaux carbonés et le graphite présentent des coefficients de frottement pouvant atteindre 0,8 et des taux d'usure très important (Savage 1948; Lancaster 1990).

Enfin *R.H. Savage* et *D.L. Schaefer* ont montré que le frottement et l'usure du graphite en ambiance atmosphérique sont diminués en présence de vapeurs d'eau (Savage 1951; Savage et Schaefer 1956)

Les propriétés tribologiques du graphite sont donc tributaires de l'environnement. Elles dépendent de la nature et de la proportion des gaz et vapeurs dans l'atmosphère et de la capacité des surfaces frottantes à interagir avec eux.

4.2.1.2. Influence de la vapeur d'eau

C'est l'influence de la vapeur d'eau qui a été le plus étudié. Il suffit d'une faible pression partielle d'eau pour préserver le graphite d'un régime haut de frottement et d'usure.

A partir d'essais pion graphite/disque Cu **sous vide** *R.H. Savage* et *D.L. Schaefer* estiment qu'une pression partielle de 3 à 3,5 mm de mercure (environ 4 à $4,5 \cdot 10^{-3}$ atm) élimine toute usure du matériau (Savage 1948; Savage et Schaefer 1956) (Fig. 17).

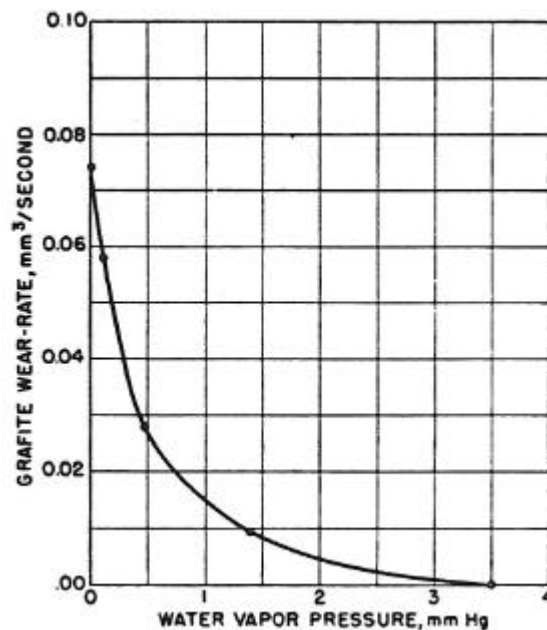


Fig. 17 : Essai pion graphite/disque Cu sous vide – $v=1,4$ m/s - Taux d'usure en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau (Savage 1948)

Sous pression atmosphérique, cet effet lubrifiant de la vapeur d'eau a aussi été mis en évidence par *B.K. Yen* à partir d'essais pion graphite/disque graphite (Yen 1995) (Fig. 18). L'auteur utilise un environnement de gaz neutre (azote) en condition « sec » (100 ppm d'eau) et « humide » (humidité relative de 50 % à température ambiante).

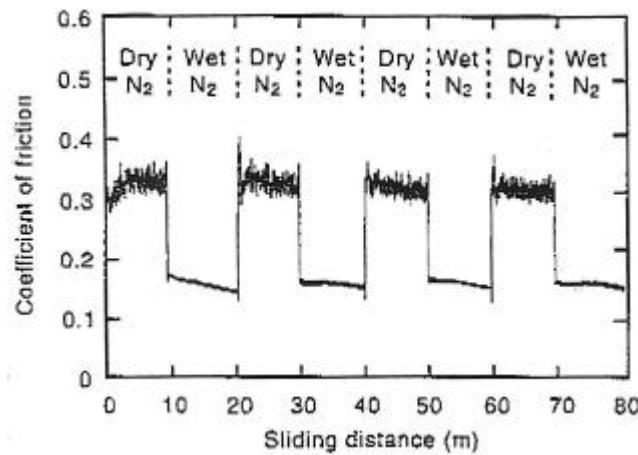


Fig. 18 : Essai pion graphite/disque acier - $P=1,3 \text{ MPa}$; $v=5 \text{ cm/s}$ - Coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de glissement dans une atmosphère humide ($RH=50 \%$) et sèche d'argon (100 ppm d'eau) (Yen 1995)

L'action lubrifiante de la vapeur d'eau ne se manifeste que dans une certaine plage de températures de contact. La **température critique** à partir de laquelle l'action lubrifiante disparaît est atteinte pour une vitesse ou une pression critique, et dépend des propriétés physico-chimiques des surfaces et de la pression partielle de vapeur d'eau (Lancaster 1975). Cette température critique est de l'ordre de **185 °C pour le graphite** et de 500 °C pour le carbone amorphe (Lancaster 1975).

4.2.1.3. Influence de l'oxygène et de différentes molécules organiques

L'oxygène joue un rôle dans le comportement tribologique du graphite à travers l'**oxydation**. Deacon *et al* ont observé pour le graphite que le coefficient de frottement augmente à partir de 450 °C (Deacon et Goodman 1958), température à laquelle l'oxydation du graphite commence (Tatarzycki et Webb 1992).

Comme on le voit sur la Fig. 19 de nombreuses molécules organiques, telles l'heptane, l'hexane ou le pentane, sont plus efficaces que l'eau pour l'obtention d'un régime de frottement bas et peuvent intervenir à des pressions partielles très basses (p/p_0 de l'ordre de 10^{-4} voir 10^{-6} selon les auteurs) (Savage et Schaefer 1956; Lancaster et Pritchard 1981).

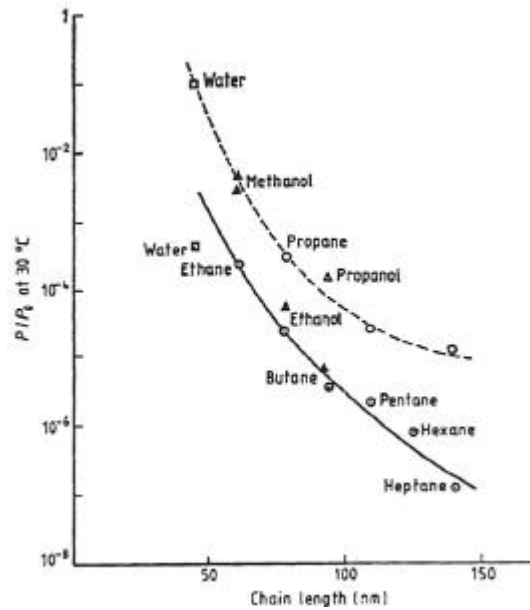


Fig. 19 : Essai pion graphite/disque carbone sous atmosphère d'azote - Pression partielle critique inhibant le frottement haut en fonction de la longueur des chaînes moléculaires (Lancaster et Pritchard 1981)

4.2.2. Les matériaux composites C/C

4.2.2.1. Introduction

A partir d'essais pion/disque sous air et argon sec (100 ppm d'eau) et humide (50 % d'humidité relative) B.K. Yen montre que **le frottement et l'usure des graphites, des carbones non graphitiques, des carbones amorphes et des composites C/C sont influencés de manière similaire par la vapeur d'eau et l'oxygène présents dans l'atmosphère** (Yen 1996). La vapeur d'eau a une action lubrifiante qui permet d'éviter la transition vers un régime de frottement haut pour tous ces matériaux carbonés de la famille sp^2 (graphite, carbone non graphitique, carbone amorphe, composite C/C, de manière générale les matériaux à structures graphitiques et les composés aromatiques). Le faible coefficient de frottement (environ 0,15) observé pour tous ces matériaux sous argon humide indique que le régime de frottement bas est indépendant de l'organisation graphitique, mais qu'il peut être attribué à l'aptitude à adsorber des molécules de gaz présentes dans l'environnement.

4.2.2.2. Influence de l'eau

Plus le taux d'humidité relative augmente, plus la transition entre les régimes de frottement bas et haut se produit pour une distance de frottement longue (Chen, Chern Lin et al. 1996) (Fig. 20). En outre une humidité relative basse conduit à un taux d'usure et un coefficient de frottement plus important lors de la stabilisation après la transition.

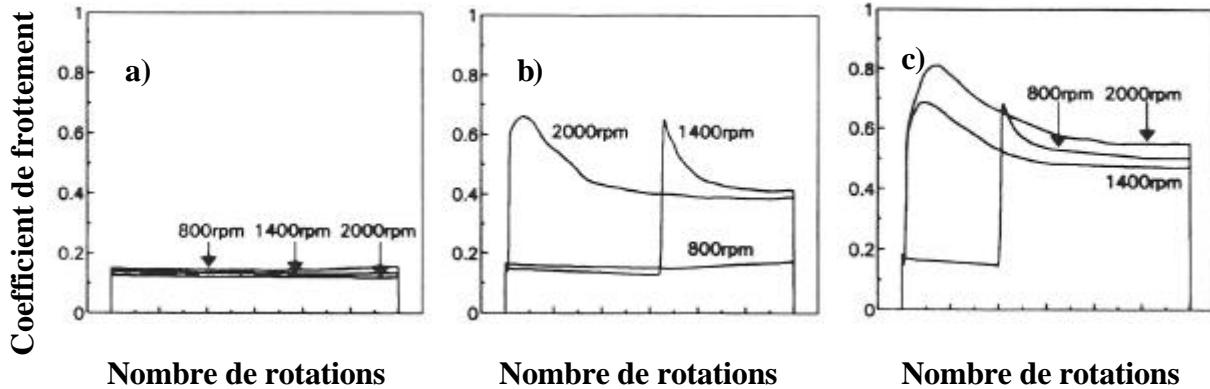


Fig. 20 : Essai disque/disque sur composite PAN/CVI - $P=1,7$ MPa ; $v=0,7$ m/s, 1,3 m/s et 1,8 m/s - Coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse et de l'humidité relative ; (a) RH = 90%, (b) RH = 50-60%, (c) RH = 20-30% (Chen, Chern Lin et al. 1996)

B.K. Yen et T. Ishihara ont réalisé des essais disque/disque pour des composites brai/résine phénolique. A partir d'essais à 2 m/s pour des pressions allant de 0,3 à 1,5 MPa, ils observent la transition d'un régime de frottement bas (coefficient de frottement de 0,1-0,2) à un régime de frottement haut (0,26-0,5) pour une température critique de surface de 150-200 °C, température à laquelle les molécules d'eau physisorbées sont désorbées (Ishihara et Yen 1995).

A partir d'essais disque/disque pour des composites PAN/brai sous 1,7 MPa pour des vitesses allant de 0,7 m/s à 2,1 m/s, J.D. Chen et C.P. Ju observent des transitions régimes bas / régime haut seulement pour les vitesses supérieures ou égales à 1,3 m/s (Chen et Ju 1995).

Selon les auteurs l'absence de transition pour les deux vitesses les plus faibles est due au fait que la température critique de désorption de l'eau n'est pas atteinte au niveau du contact.

L'oxygène permet aussi d'éviter le régime de frottement haut des matériaux C/C (Yen 1996). Des essais sous air et argon réalisés dans les conditions citées ci-dessus font apparaître que lors de la transition entre régimes, le frottement est généralement plus faible sous air que sous argon, et les auteurs en concluent que l'oxygène peut avoir un effet lubrifiant à haute température, jusqu'à 650 °C (Ishihara and Yen 1996).

4.2.2.3. Régime de frottement et d'usure

Des essais pion/disque et disque/disque pour des composites brai/résine phénolique sous air ambiant ont poussé B.K. Yen, T. Ishihara et I. Yamamoto à postuler l'existence de 3 régimes de frottement et d'usure en fonction de la température de contact, et donc de la sévérité du contact (Ishihara, Yamamoto et al. 1997) :

- régime 1 : usure et frottement bas (température inférieure à 150-200 °C),
- régime 2 : après désorption de l'eau, usure et frottement hauts (température de transition de 150-200 °C),
- régime 3 : après désorption de l'oxygène, usure et frottement hauts plus élevés que lors du régime 2 (température de transition de 650-700 °C).

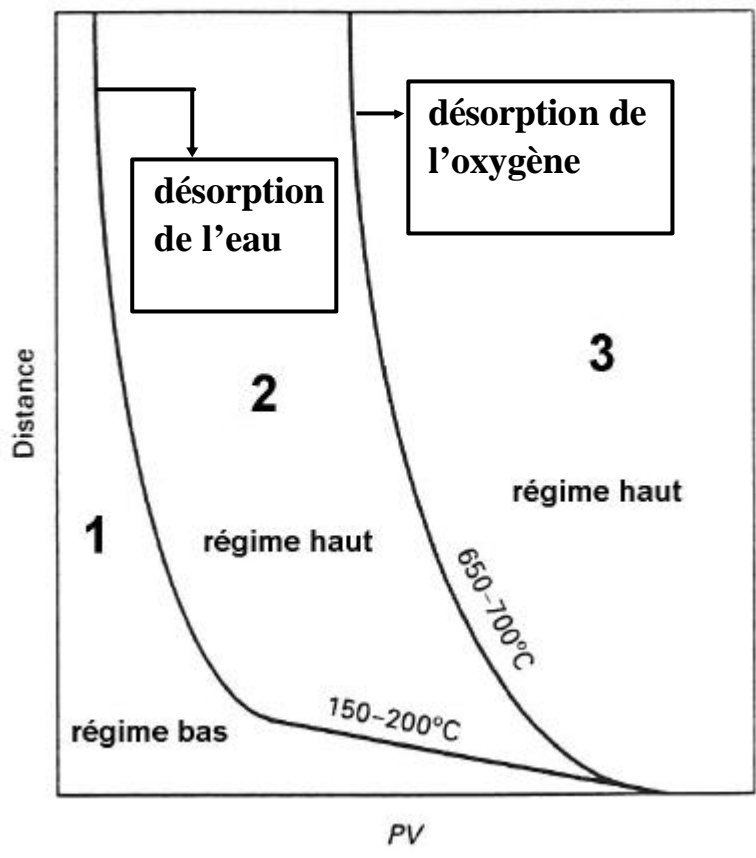


Fig. 21 : Régimes de frottement et d'usure en fonction de la sévérité de contact (Ishihara, Yamamoto et al. 1997)

Les deux courbes ci-dessous représentant le coefficient de frottement et la température montre le résultat d'un essai disque/disque pendant lequel les échantillons passent par les trois régimes.

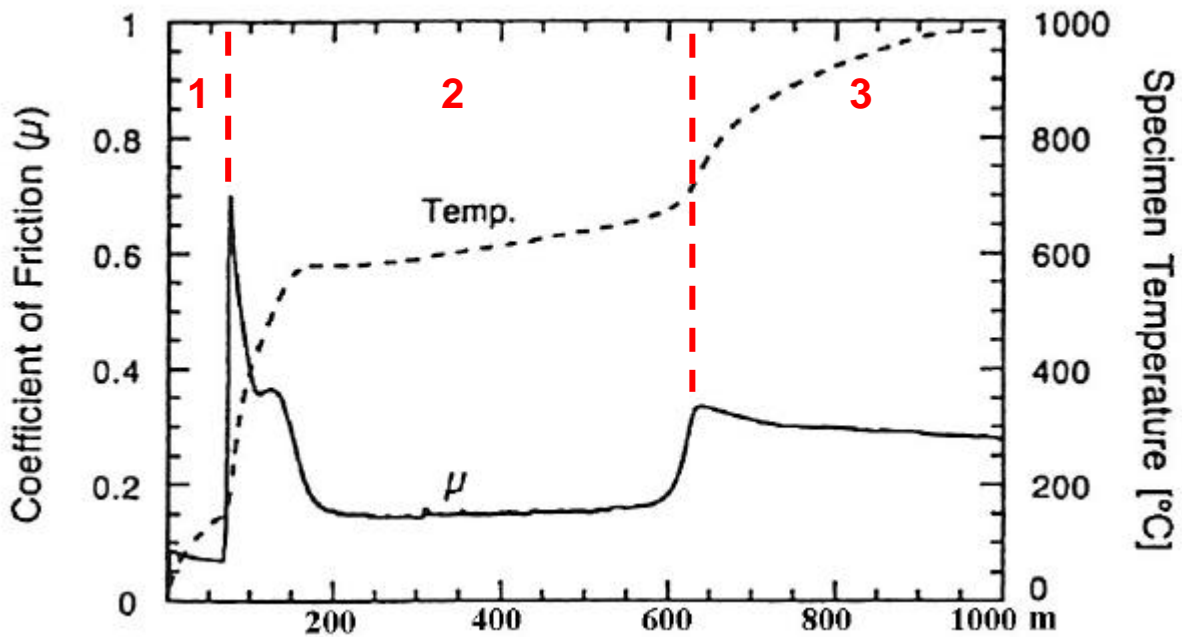


Fig. 22 : Essai disque/disque sur un composite brai/résine phénolique - $P=0,9$ MPa ; $v=6$ m/s - Coefficient de frottement et température en fonction de la distance de glissement ; régimes 1, 2 et 3 (Ishihara and Yen 1996)

Les deux points de transitions divisent le frottement du composite C/C en trois régimes (**1,2 et 3**) distincts pour lesquels le frottement est stable et augmente après chaque transition. Selon les auteurs ces transitions sont gouvernées par la température, tandis qu'à l'intérieur d'un régime donné le frottement reste stable pendant l'augmentation de température.

4.2.3. Mode d'action des molécules adsorbées sur les matériaux carbonés

L'apparition d'un effet lubrifiant pour des pressions partielles très basses suggère qu'un nombre restreint de sites d'adsorption entre en jeu. *Savage* estime que seulement 10 % des surfaces frottantes sont couvertes d'une monocouche d'eau adsorbée. Ces considérations ont poussé certains auteurs à avancer que les molécules d'eau étaient **chimisorbées** sur les sites ayant la plus forte énergie de surface, c'est-à-dire sur les **surfaces prismatiques** (*Savage* 1951; *Roselman and Tabor* 1976), là où il y a des **liaisons covalentes pendantes**.

La désactivation de ces liaisons covalentes pendantes est un facteur essentiel pour obtenir un régime bas de frottement. Des liaisons non satisfaites ont en effet tendance à souder les deux surfaces antagonistes. *N. Gane et al* observent que le frottement faible augmente qu'après l'endommagement des plans de base, c'est-à-dire après production de nouvelles surfaces prismatiques (*Gane, Skinner et al.* 1971). En faisant froter des fibres PAN, obtenues après différents procédés de fabrication, les unes contre les autres *Roselman et Tabor* montrent que plus la proportion de surface prismatique est importante, plus le coefficient de frottement est élevé (*Roselman and Tabor* 1976). Cependant, l'effet lubrifiant de molécules non polaires de n-paraffine qui privilégient les plans de base et la disparition de l'effet lubrifiant de la vapeur d'eau à 150-200 °C poussent d'autres auteurs à considérer que les molécules d'eau sont **physisorbées** sur les plans de base, là où l'énergie de désorption est la plus faible .

Finalement *J.K. Lancaster et J.R. Pritchard* ont concilié les deux points de vue en proposant un **modèle de « réservoir »** (*Lancaster and Pritchard* 1981). La chimisorption sur les surfaces prismatiques n'est pas directe mais assurée par la migration de molécules initialement physisorbées sur les plans de base. Ces molécules jouent le rôle de réservoir et sont susceptibles de se déplacer vers les surfaces prismatiques au fur et à mesure de leur création, l'énergie de diffusion des molécules physisorbées étant moindre que leur énergie de désorption.

Pour expliquer la transition du graphite entre les régimes haut et bas de frottement, *J.K. Lancaster* a développé le modèle suivant : le frottement crée constamment des sites actifs (surfaces prismatiques) nécessitant une chimisorption pour réduire leur énergie de surface. Les molécules ayant le plus de chance d'être chimisorbées sont celles qui sont les plus accessibles du fait de leur proximité ou de leur mobilité, c'est-à-dire les molécules d'eau (ou autres) physisorbées sur les plans de bases. Lorsque la température interfaciale critique est dépassée, les **molécules d'eau physisorbées sont désorbées** (150-200 °C, (*Lancaster* 1975; *Ishihara and Yen* 1995; *Ishihara, Yamamoto et al.* 1997)) et les réservoirs ne désactivent plus les sites actifs fraîchement formés. **L'accroissement d'adhésion qui en résulte provoque un enchaînement d'événements conduisant à un régime de frottement haut** (Fig. 23).

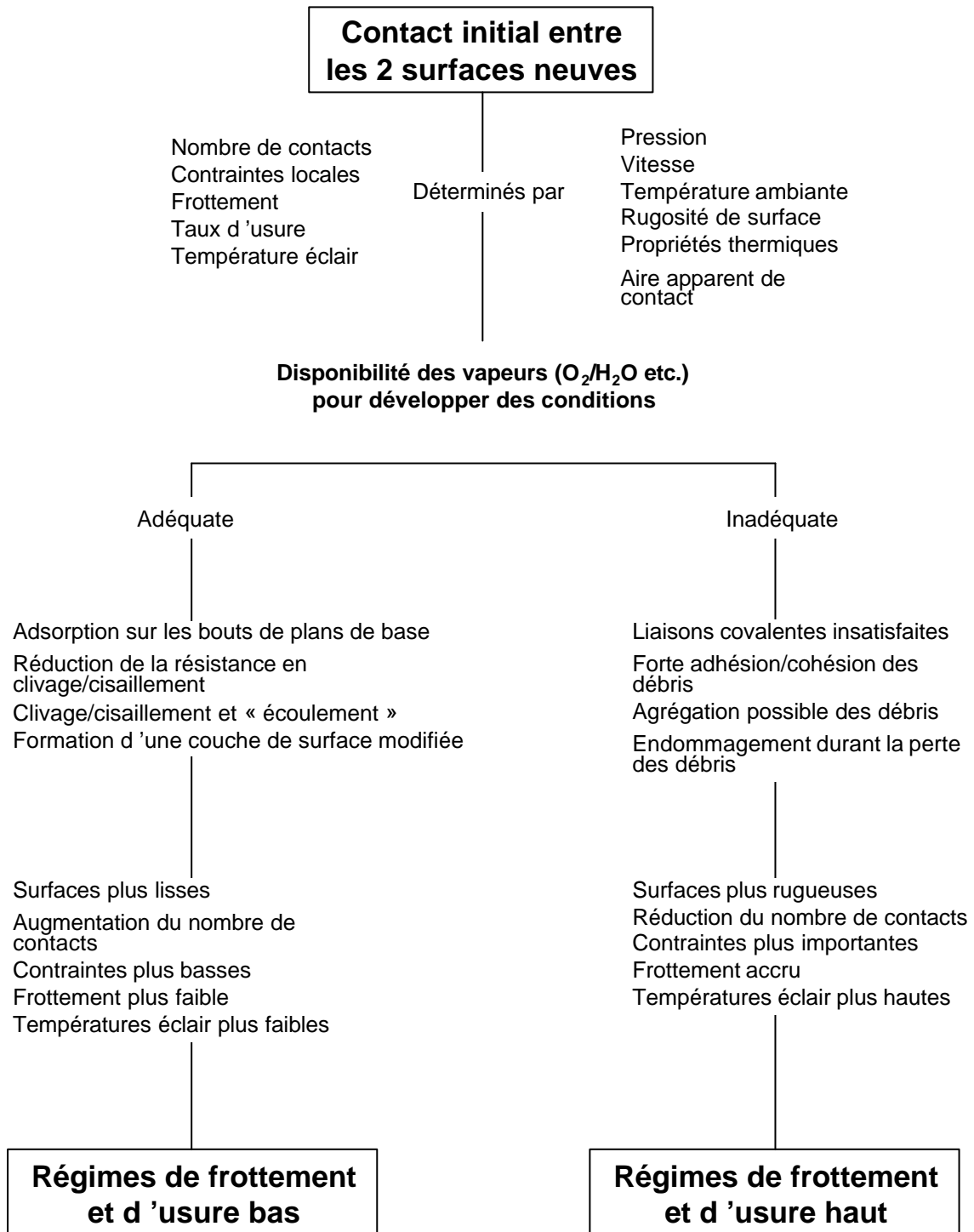


Fig. 23 : Séquence d'événements conduisant aux régimes haut et bas d'usure et de frottement pour le graphite (Lancaster 1975)

Passage d'un régime de frottement bas à un régime de frottement haut est très brusque. En revanche la transition dans le sens inverse est beaucoup plus progressive et on observe une hystérésis dans la transition (

Fig. 24).

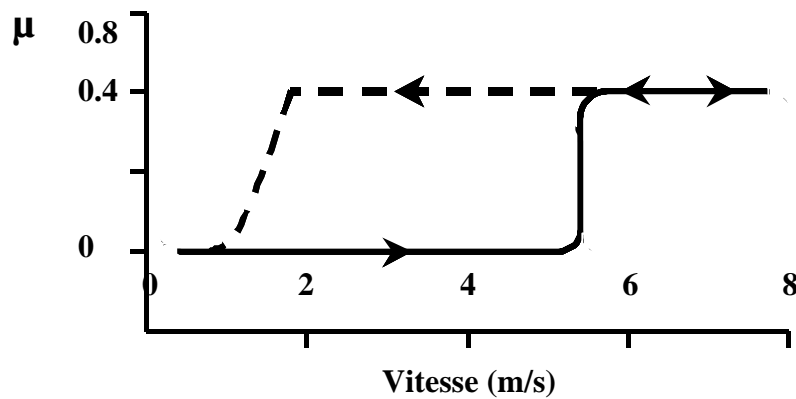


Fig. 24 : Existence d'une hystérésis dans la vitesse de transition (Lancaster 1975)

Plus récemment certains auteurs ont considéré que le processus de régulation du frottement tient plus à la vitesse de dissociation de l'eau en radicaux H et OH lors de sa chimisorption qu'à sa mobilité à l'état physisorbé (Lepage, Mezin et al. 1989; Lepage, Mezin et al. 1990; Lepage et Brion 1991). Ces radicaux interagissent avec la surface carbonée pour former des complexes hydrogènes et hydroxyles sur lesquels d'autres molécules d'eau viennent se physisorber.

Cependant un carbone parfaitement dégazé est hydrophobe. Les molécules d'eau ont besoin de sites d'adsorption créés préalablement par des groupes de surface. *R.H. Savage* montre que la faible quantité de vapeur d'eau nécessaire pour la lubrification est conditionnée par la **présence d'oxygène** (Savage 1951). En effet l'oxygène crée des complexes oxygénés jouant le rôle de sites polaires pour la physisorption des molécules d'eau (Andrews and Groszek 1970). Ceci amène à penser que la désorption de l'eau vers 150-200 °C est la conséquence de la décomposition ou du réarrangement de groupes oxygénés spécifiques à cette température, tels les groupes carboxyliques.

Enfin deux mécanismes sont encore à prendre en compte : l'affaiblissement de la liaison entre les plans de base et l'oxydation.

P.J. Bryant et al montrent que le graphite présente une liaison interplan plus forte dans le vide qu'en présence de molécules d'oxygène ou d'eau (Bryant, Gutshall et al. 1964). Les auteurs, ainsi que *M. Brendlé (Brendlé and Diss 1997)*, suggèrent qu'il y a interaction entre un électron non apparié d'un atome d'oxygène et un électron π du graphite. L'électron π n'intervenant plus dans la liaison interplan, le clivage et le cisaillement du graphite est alors facilité, d'où le phénomène de lubrification.

G.W. Rowe suggère aussi que le nombre de liaisons interplan via les électrons π est réduit en raison de l'insertion des molécules d'eau ou d'oxygène entre les plans de base (Rowe 1960). Cependant diverses études menées en diffraction X ne montrent aucune augmentation de la distance interplan qui devrait nécessairement accompagner l'insertion.

Enfin l'oxygène joue aussi un rôle à travers l'oxydation qui provoque d'une part une micro-usure par gazéification et d'autre part la formation de nouvelles liaisons covalentes pendantes.

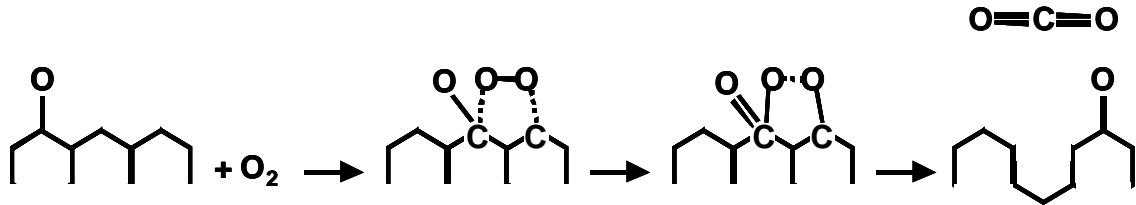


Fig. 25 : Mécanisme d'oxydation avec étapes d'adsorption, réarrangement et désorption (Ahmed and Back 1985)

Il est à noter qu'en condition de frottement l'oxydation peut débuter à des températures basses. L'étude du frottement des films minces de carbone amorphe par *B. Marchon* montre que l'oxydation peut démarrer dès **250 °C** (Marchon, Heiman et al. 1989) contre environ **400 °C** (Tatarzycki and Webb 1992) lorsque les surfaces sont libres.

4.3. Conclusion

La sensibilité des matériaux carbonés de la famille sp² aux conditions environnementales lors du frottement présente de grandes similitudes. Le paramètre clef intervenant dans la mise en place d'un régime bas ou haut est la **proportion de liaisons chimiques non satisfaites** au niveau des surfaces frottantes. La présence de ces liaisons a pour conséquence de constamment « souder » les deux faces antagonistes tandis que le déplacement relatif les rompt, ce qui a pour conséquence d'élever le coefficient de frottement.

Ces liaisons proviennent des bouts de plan de base, les surfaces prismatiques, où l'atome de carbone ne peut satisfaire sa tétravalence et présente une liaison dite covalente pendante.

En l'absence de toute possibilité d'adsorption au niveau de cette liaison covalente pendante, le frottement est élevé. A l'inverse, en présence de vapeurs adsorbables, la liaison est satisfaite et le frottement est bas.

Cependant cette physico-chimie lors du frottement doit être appréhendée comme un phénomène dynamique. Le frottement induit constamment la formation de surfaces neuves, et donc de liaisons pendantes, et est responsable de l'évolution constante des molécules adsorbées, aussi bien dans leur nature chimique que dans leur localisation (*R.H. Savage* estime que les molécules d'eau ne restent seulement qu'une microseconde sur un site d'adsorption (Savage 1948)).

De nombreuses molécules organiques peuvent satisfaire les liaisons pendantes. Cependant l'oxygène et la vapeur jouent un rôle primordial car ils sont la plupart du temps présents dans l'environnement des surfaces lors du stockage des matériaux et pendant le frottement.

5. Le troisième corps

5.1. Introduction

Au fur et à mesure que les problèmes mécaniques liés à la résistance des matériaux furent résolus, la conceptualisation du comportement tribologique est passé progressivement d'une

approche essentiellement volumique à une approche interfaciale. C'est à dire que le rôle de l'interface entre les deux corps antagonistes devient prépondérant et que dans la plupart des cas, il convient de se concentrer sur le processus qui s'y passent. Ceci est particulièrement pertinent dans le cas des freins car la tâche principale, celle de la conversion d'énergie cinétique en chaleur, s'effectue dans une zone très limitée entre les disques du frein. Afin de visualiser ce qui se passe au sein de cette interface, il convient de lui conférer un volume et donc de la considérer plutôt comme une interphase. C'est *M. Godet* et *Y. Berthier* qui ont introduit la notion de «**troisième corps** » (l'interphase) et de «**premier corps** » (les corps antagonistes).

5.2. Le graphite

Dans le cas du frottement sec (contact non lubrifié), le 3^{ème} corps est créé « in situ » suite au détachement de particules de l'un ou des deux 1^{ers} corps. Aussi longtemps que ces particules restent piégées entre les deux 1^{ers} corps, elles forment le 3^{ème} corps et l'usure est nulle.

Le détachement des particules résulte dans la majorité des cas de mécanismes adhésif ou abrasif. Cependant dans le cas du graphite la dégradation des surfaces est observée à plus petite échelle, inférieure à quelques dizaines de nanomètres (Clark and Lancaster 1963). A partir d'essais pion en graphite sur disque en acier, P. Stempflé observe, par microscopie à force atomique, que dans certaines conditions environnementales des particules de 10 à 20 nm formées de quelques plans de base sont détachées du 1^{er} corps (Stempflé 2001).

Lors du frottement, les particules piégées dans le contact sont broyées et compactées et sont alors susceptibles de former un film. *Longley et al* montrent que ces particules ont une forme « d'assiette » aussi bien pour le carbone faiblement graphité que hautement graphité, pouvant avoir un diamètre inférieur à 5 nm et qu'elles sont à l'origine de la formation d'un film significativement **moins graphité que le 1^{ers} corps** (Longley, Midgley et al. 1963).

L'« amorphisation » de ces débris provient du broyage des particules dans le contact. *Y. Ikuhara et al* montrent qu'un broyage mécanique de particules de graphite pur à 99,9 % conduit, au bout de 30 heures, à la distorsion des plans graphitiques avec un grand nombre de défauts. Après 206 heures la majorité du graphite est devenue du carbone amorphe (Ikuhara, Tang et al. 1995). Cependant lors du frottement la température de contact peut localement être très importante (température éclair). Les auteurs montrent que si l'on fait subir un traitement thermique à 900 °C pendant une heure aux échantillons broyés pendant 206 heures, le carbone amorphe commence à se réordonner en une structure graphitique. Ainsi on peut penser que les mécanismes d'« amorphisation » des débris d'usure piégés dans le contact des deux 1^{ers} corps sont en concurrence avec leur réorganisation due aux températures éclair.

L'« adhérence » des particules détachées des 1^{ers} corps s'effectue soit par comblement des creux de la surface rugueuse soit par ancrage mécanique. Cependant *M. Brendlé et al* ont montré que cet « ancrage mécanique » comporte une composante adhésive, c'est-à-dire l'existence d'**interactions physico-chimiques** entre la particule et le substrat (Brendlé, Fatkin et al. 1990). Une fois ancrées, ces particules deviennent des sites de nucléation sur lesquels d'autres particules viennent progressivement s'agglomérer. *M. Brendlé et al* suggèrent ensuite un scénario de formation d'un film en trois étapes (Fig. 26) :

- une phase de croissance durant laquelle la hauteur du film croît continûment (toutes les particules détachées des 1^{ers} corps restent dans le contact),
- une phase de transition durant laquelle le taux de croissance du film décroît progressivement,
- une phase d'équilibre dynamique durant laquelle la quantité de particules éliminées du contact est égale à celle nouvellement introduite.

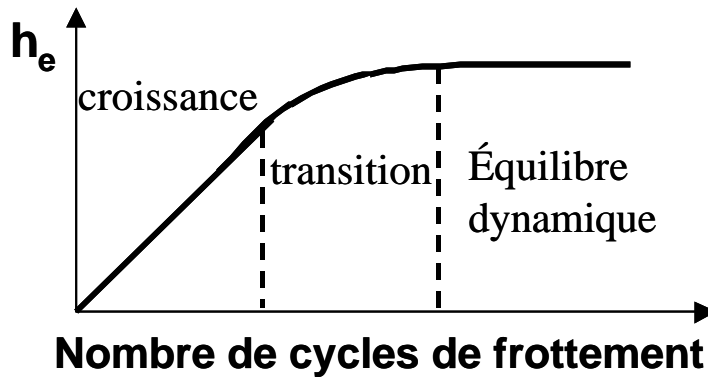


Fig. 26 : Formation du film de graphite sur les surfaces frottantes (h_e est la hauteur moyenne du film) (Brendlé, Diss et al. 1999)

La stabilité de ce film dépend de la sévérité de contact, mais aussi des interactions cohésives existant entre les particules du 3^{ème} corps d'une part et les interactions adhésives existant entre les 3^{ème} et 1^{er} corps (Fayeulle, Langlade et al. 1993).

La présence d'espèces adsorbables dans l'environnement proche du contact est nécessaire pour la formation du film et pour sa stabilisation (rupture du film si les espèces, et notamment l'eau, sont désorbées).

L'atmosphère conditionne aussi la cohésion des particules détachées des 1^{ers} corps et la rhéologie du film car les débris sont eux aussi susceptibles d'adsorber des molécules de vapeur et de gaz; ils sont très réactifs notamment vis-à-vis de l'hydrogène (Savage 1948; Lepage, Mezin et al. 1990).

Selon de nombreux auteurs la formation d'un film au niveau de l'interface est nécessaire pour avoir un régime bas de frottement et d'usure (Lancaster 1975) (Longley, Midgley et al. 1963). Selon J.K. Lancaster les particules arrachées aux premiers corps sont compactées en un film lisse couvrant les surfaces des 1^{ers} corps.

La formation de ce film tend à augmenter la taille et le nombre de points de contact, ce qui conduit à une réduction des températures éclair et à une stabilisation du régime bas. En outre la formation de ce film est facilitée par une grande surface apparente de contact. Une petite surface apparente limite le nombre de points de contact et entraîne alors une transition du régime bas vers le régime haut pour des vitesses et pressions plus faibles. Si, après la formation du film, la vitesse, la pression ou la température ambiante augmente de telle manière que la température critique est atteinte au niveau du contact, le film est rompu, les surfaces se détériorent, le nombre de points de contact diminuent, les températures éclair augmentent de manière appréciable et le régime haut est stabilisé.

Une fois que le troisième corps est en place, il est possible d'envisager une accommodation de la différence de vitesse entre les premiers corps à travers le volume du troisième corps.

Y. Berthier propose un modèle où ils existent 5 sites (notés S_i) susceptibles d'accommoder les vitesses (Berthier 1990).

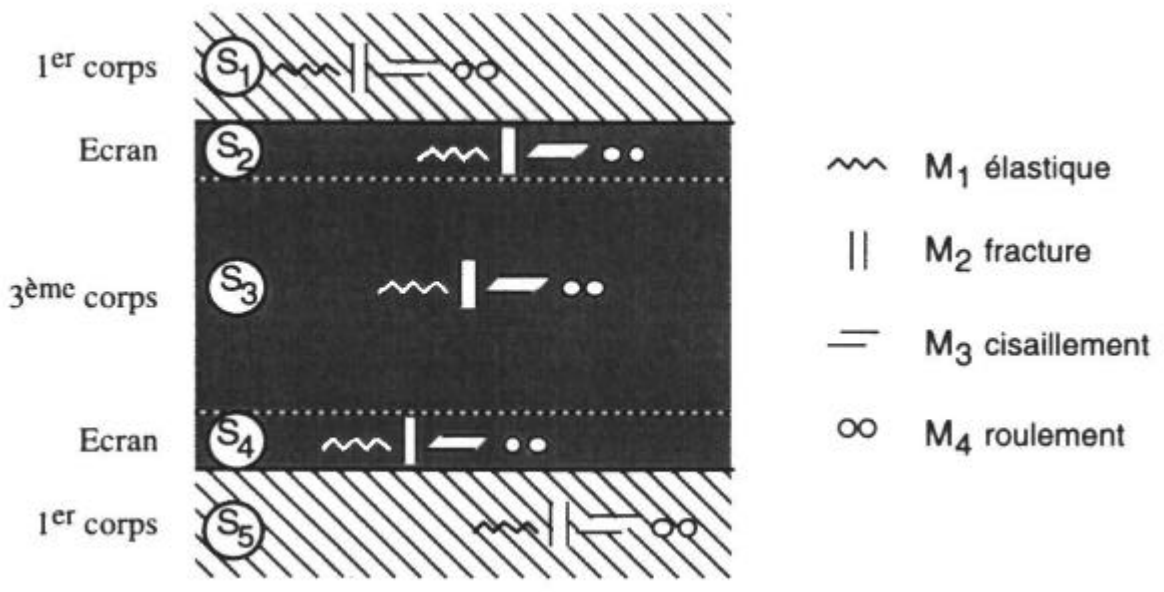


Fig. 27 : Mécanismes d'accommodation des vitesses (Berthier 1990)

S_1 et S_5 sont les 1^{ers} corps, S_3 le 3^{ème} corps et S_2 et S_4 sont les interfaces entre 1^{ers} et 3^{ème} corps, qui ont une épaisseur de l'ordre de la rugosité des surfaces.

Selon ce modèle, il existe 4 modes d'accommodation (notés M_j) possibles par site : le mode élastique, le mode rupture normale, le mode cisaillement et le mode roulement. Il y a donc 5 sites \times 4 modes = 20 mécanismes d'accommodation S_iM_j . Les mécanismes d'accommodation peuvent varier dans le contact et dans le temps. La force de frottement dépend de la résistance des S_iM_j activés.

Cependant ce modèle n'indique pas dans quelle mesure les propriétés physicochimiques, la sévérité du contact et l'environnement entraîne l'activation de tel ou tel mécanisme d'accommodation.

5.3. Les matériaux composites C/C

Lors de l'atterrissage le taux d'usure est plus faible que pendant le taxiage (Awasthi and Wood 1988). S. Awasthi et al avancent que cela est dû à l'apparition d'un film protecteur. Selon les auteurs ce film se forme, comme pour le graphite, à partir des débris d'usure compactés et les glissements répétitifs provoquent le délaminage d'une partie du film, entraînant la formation de nouveaux débris d'usure par abrasion du 1^{er} corps. La plupart de ces débris est compacté et régénère le film, alors qu'une partie est perdue dans l'atmosphère, contribuant ainsi à l'usure des disques (Fig. 28).

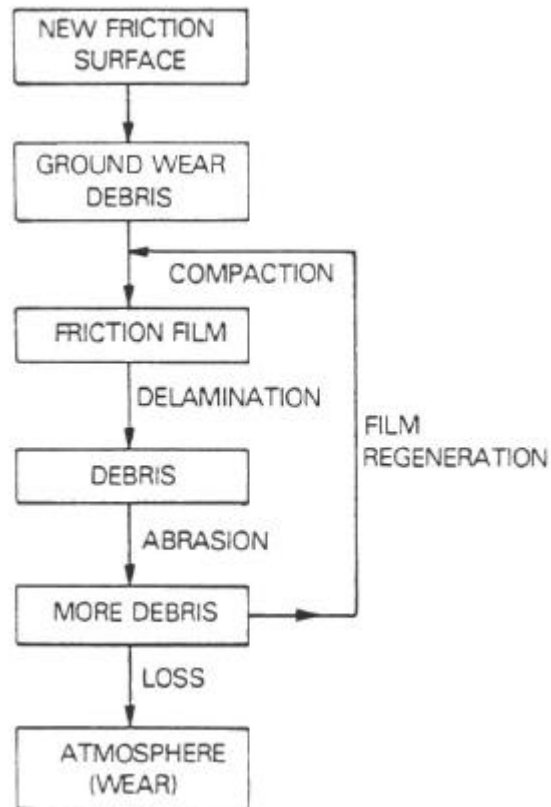


Fig. 28 : Mécanisme d'usure des freins C/C (Awasthi and Wood 1988)

Sur les surfaces usées des disques C/C après un freinage en conditions réelles, on remarque l'existence de bandes sombres et claires, reconnaissables à l'œil nu par leur différence de réflexion lumineuse (Tatarzycki and Webb 1992). Cette différence provient de la nature et de la répartition des débris d'usure sur ces bandes.

Les bandes claires sont constituées d'un **film peu épais** de débris (quelques micromètres). Ce film a un aspect poli et recouvre les fibres ainsi que la matrice et bouche les pores. Il semble plus dense (moins poreux) que celui des bandes sombres. Par ailleurs on observe sur ce film clair de nombreuses rayures que l'on ne retrouve pas sur les fibres et la matrice. Ce film semble donc avoir un **rôle protecteur** vis-à-vis des phénomènes d'abrasion.

Les bandes sombres sont constituées de **débris de fibres et de matrice** qui ne forment pas a proprement parler un film. Ce «pseudo-film » est plus poreux que celui des bandes claires et il y a beaucoup de fissures et de rayures. Les débris bouchent aussi les pores mais préférentiellement ceux présents au sein de la matrice.

Enfin *E.M. Tatarzycki et al* précisent que les bandes sombres se forment à basse énergie et sont remplacées progressivement par les bandes claires lorsque l'énergie de freinage augmente.

Comme dans le cas du graphite, de nombreux auteurs ont observé lors d'essais en laboratoire l'association d'un type donné de 3^{ème} corps avec un régime de frottement et d'usure donné. Dès le début des années 90, *N. Murdie et al* ont formalisé les types de faciès de frottement observés sur les composites C/C (Don, Fortunato et al. 1991). Ils les classent en trois types :

- **type I** : film fin, lisse et réfléchissant,
- **type II** : couche de poudre épaisse, noire et mat,
- **type III** : film dense, lisse et dont l'épaisseur est intermédiaire de celle des types I et II.

Ces trois types faciès peuvent être observés lors d'un essai (Chen and Ju 1995). Des observations au MEB effectuées par les auteurs montrent que le régime bas de frottement et d'usure est accompagné du film lubrifiant de type I. A la transition, les auteurs observent la formation d'une couche de poudre (type II) qui couvre rapidement la surface. Ensuite cette couche est aplatie et devient finalement un film dense, lisse et lubrifiant (type III).

Faciès de type I

L'étude des faciès d'usure après des simulations d'atterrissage et de RTO (Bill 1978) met en évidence l'existence d'un film fin, lisse et réfléchissant.

En frottement continu à haute vitesse (20, 26 et 31 m/s) *R.C. Bill* observe que ce film se retrouve en régime de frottement bas et stable (coefficient de frottement d'environ 0,15). La plupart des petits pores sont bouchés par des débris tandis que les pores les plus gros et certaines fibres sont reconnaissables. L'élévation du coefficient de frottement après un certain temps de glissement observée par *R.C. Bill* pour les 2 matériaux composites testés (jamais pour les matériaux graphités) se produit en même temps que la rupture de ce film.

A basse vitesse (0,7 m/s et 1 m/s) lors d'essais disque/disque pour des composites PAN/braid 2D sous 1,7 MPa et air ambiant, *J.D. Chen* et *C.P. Ju* montrent que le régime bas de frottement (0,1-0,2) et d'usure (0,1 mg/cm² après 66 m de glissement) est associé à la présence d'un film lubrifiant de type I (Chen and Ju 1995).

Le film de type I a donc une action lubrifiante et l'existence d'un régime de frottement et d'usure bas dépend de la formation et de la stabilité de ce film.

Faciès de type II

Lors de simulation d'atterrissage et de RTO le film de type I se rompt après une certaine distance de glissement et la transition se produit (Bill 1978). Des *bandes sombres* apparaissent. Elles sont constituées d'une poudre de débris nouvellement générés.

Lors d'essais en frottement continu sur un dispositif disque/disque *J.D. Chen* et *C.P. Ju* précisent que cette rupture est brutale (Chen and Ju 1994; Chen and Ju 1995). Selon les auteurs elle est due au fait que le film de type I devient mécaniquement instable après une certaine distance de glissement.

J.D. Chen, J.H. Chern et *C.P. Ju* montrent que le passage du type I au type II s'accompagne de l'augmentation brutale du coefficient de frottement, de l'usure et de la température de surface pour les composites C/C (Chen, Chern Lin et al. 1996). Ils montrent en outre que l'augmentation de la pression accélère le passage d'un faciès de type I à un type II.

Les mécanismes exacts mis en jeu lors de cette transition sont encore mal compris.

On sait que cette transition est associée, comme pour le graphite, à la désorption des molécules d'eau physisorbées (Ishihara and Yen 1996). Mais on ne sait pas encore dans quelle

mesure cette désorption gouverne la dégradation du film, d'autant plus que cette dégradation n'est pas étalée dans le temps mais brusque.

J.D. Chen, J.H. Chern Lin et C.P. Ju ont réalisé sous différents taux d'humidité relative des essais disque/disque pour des composites PAN/CVI, PAN /Brai et Brai/résine/CVI, avec une pression de 1,7 MPa et des vitesses allant de 0,7 m/s à 1,8 m/s (Chen, Chern Lin et al. 1996). Ils montrent que le domaine d'existence des différents types de faciès dépend étroitement de l'humidité relative. De manière générale ils observent qu'une humidité relative basse (20-30%) accélère la transition d'un faciès de type I à un type II.

Différents auteurs avancent aussi que le glissement répétitif entraîne le délaminage du film et conduit au bout d'un certain temps à cette instabilité. A partir des essais en frottement continu *R.C. Bill* avance que les fibres et les débris de film ont une action abrasive sur le film, provoquant sa rupture.

Il est cependant admis que pendant la transition, après la rupture du film, les forces d'adhésion entre 1^{ers} corps sont accrues en raison de la disparition de l'effet lubrifiant de l'eau. L'usure devient alors très importante et conduit à la formation de nouveau débris. Ces débris, éventuellement associés à une partie des particules ayant formé le premier film (Ignatyeva, Kenigfest et al. 1994), forment la couche de poudre (type II). Cette poudre a une très forte action abrasive et est à l'origine de l'augmentation rapide du coefficient de frottement et de l'usure lors de la transition (Chen and Ju 1994; Chen and Ju 1995).

Faciès de type III

Juste après la transition la poudre est continuellement compactée et broyée. Les surfaces vraies de contact étant considérablement diminuées, on peut atteindre localement des pressions de 10 à 100 MPa et des températures éclair de 3000 °C (Ignatyeva, Kenigfest et al. 1994). Dans ces conditions le 3^{ème} corps poudreux est compacté et déformé plastiquement jusqu'à former un film dense et lisse (Don, Fortunato et al. 1991; Ignatyeva, Kenigfest et al. 1994).

Lors des essais de simulation d'atterrissage et de RTO conduits par *R.C. Bill* la formation de ce film mécaniquement plus stable est aussi observé (Bill 1978). Il a un aspect poli et est plus épais que le type I. Il se distingue à l'œil nu par des *bandes claires* comme pour le freinage en condition réelle (Tatarzycki and Webb 1992).

Pour tous les types d'essais ce film à un effet lubrifiant, entraînant la baisse puis la stabilisation du coefficient de frottement et de l'usure (Chen and Ju 1995) (Bill 1978). Cependant ce dernier, en frottement continu, se stabilise à un niveau supérieur à celui qu'il avait avant la transition (Chen, Chern Lin et al. 1996).

Sur les surfaces « finales » les films de types II et III peuvent coexister (Bill 1978; Chen, Chern Lin et al. 1996; Murdie and Wood 1996).

Cependant comme l'ont remarqué *S. Awasthi et al* sur des freins réels, lorsque l'on accroît l'énergie de freinage, en **augmentant la vitesse**, la proportion du faciès de type III (bandes claires) devient plus importante que celui de type II (bandes sombres) (Bill 1978).

En revanche **l'augmentation de la pression** gêne le passage du type II au type III. *J.D. Chen, J.H. Chern et C.P. Ju* testent trois composites de natures différentes (PAN/CVI, PAN/brai et brai/résine/CVI) avec un dispositif disque/disque à une vitesse de 1,8 m/s (Chen, Chern Lin et al. 1996). Pour une pression de 1 MPa le film de type III est présent sur les surfaces des trois

composites. En revanche à 2,4 MPa seul le faciès de type II est présent, aucune transition vers le type III n'est observée.

5.4. Les débris d'usure

Les différents types de 3^{ème} corps ont tous une épaisseur inférieure à 10 µm et sont formés de débris plus ou moins coalescés.

Les débris d'usure sont constitués de petits segments de fibres et de débris provenant de la matrice, et leur proportion respective dépend du type de faciès (Don, Fortunato et al. 1991; Crelling, Hutton et al. 1997). Les particules peuvent être soit des bouts de fibres seules, soit des bouts de fibres entourées de matrice soit de la matrice seule.

Le carbone provenant de la matrice subit, comme pour le graphite, une amorphisation (Chern Lin, Ju et al. 1997; Crelling, Hutton et al. 1997). A partir d'essais disque/disque de PAN/CVI 2D (nappe 1D avec aiguilletage) dans des simulations de taxiage, B. McEnaney et al déterminent les dimensions des couches parallèles dans les sous-grains (La et Lc), la distance entre plans graphitiques (d_{002}) et la probabilité de désorientation de deux feuilletts successifs (p qui vaut donc 0 pour le graphite et 1 pour le carbone non-graphitique).

	La (Å)	Lc (Å)	d_{002} (Å)	p
1 ^{ers} corps	247	208	3.38	0,12
3 ^{ème} corps	34	64	3,43	0,94

Tableau 5 : Débris d'usure après simulation de taxiage (Crelling, Hutton et al. 1997)

A partir de simulation d'atterrissage B. McEnaney et al observent des débris ordonnés (qui , selon les auteurs, proviennent directement des 1^{ers} corps sans transformation) et désordonnés.

	La (Å)	Lc (Å)	d_{002} (Å)	p
1 ^{ers} corps	247	208	3.38	0,12
3 ^{ème} corps ordonné		200	3,38	0,12
3 ^{ème} corps désordonné	37	10	3,44	1

Tableau 6 : Débris d'usure après simulation d'atterrissage (Crelling, Hutton et al. 1997)

En revanche, on peut aussi observer une (re)« graphitisation » lorsque la sévérité du contact est accrue (Chern Lin, Ju et al. 1997). Des simulations de RTO effectués par B. McEnaney et al conduisent les auteurs à de telles observations.

	La (Å)	Lc (Å)	d_{002} (Å)	p
1 ^{ers} corps	247	208	3.38	0,12
3 ^{ème} corps	150	65	3,39	0,13

Tableau 7 : Débris d'usure après simulation de RTO (Crelling, Hutton et al. 1997)

Selon J.H. Chern Lin, C.P. Ju et K.J. Lee l'aptitude à la graphitisation des débris d'usure dépend du précurseur utilisé pour l'élaboration de la matrice (Chern Lin, Ju et al. 1997). Les auteurs avancent que les matrices à base de brai donnent les débris les plus aisément graphitables.

Les tailles de particules varient dans une large plage. Elles peuvent atteindre $500 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (Crelling, Hutton et al. 1997).

5.5. Conclusion

Le comportement tribologique des composites C/C est fortement conditionné par la présence d'un 3^{ème} corps au niveau des surfaces frottantes. La formation, la morphologie, la microstructure et l'évolution de ce 3^{ème} corps dépendent de l'environnement et de la sévérité de contact.

L'action de ce 3^{ème} corps peut-être lubrifiante (type I et III) ou abrasive (type II) et l'on peut associer chaque type à un régime de frottement et d'usure.

La formation et le rôle du 3^{ème} corps dans le cas des composites C/C présentent de fortes similitudes qualitatives avec le graphite, cependant l'aspect quantitatif diffère significativement en raison de la présence des fibres (Lancaster 1978).

L'influence de la sévérité du contact est beaucoup plus développée dans la littérature pour les composites C/C depuis que l'on s'intéresse à son utilisation pour les applications de freinage.

Les états de surface obtenus dans les conditions réelles et sur les dispositifs expérimentaux présentent de très fortes similitudes. Les bandes sombres et claires, observées sur des freins en fonctionnement réel, peuvent être mis en parallèle avec les types II et III observés expérimentalement.

Il reste à déterminer si les mécanismes mis en jeu pour obtenir une même surface sont identiques dans les conditions expérimentales et dans les conditions réelles d'utilisation.

6. Influence de la nature et de la microstructure des constituants des matériaux

La microstructure et la structure des matériaux composites C/C ont un rôle primordial dans les propriétés tribologiques de ces matériaux. Bien que difficilement quantifiable leur influence est nettement mise en évidence dans la littérature. On peut diviser le problème en trois parties: les fibres, la matrice et la liaison fibre/matrice.

6.1. Les fibres

6.1.1. Influence de la nature des fibres sur le coefficient de frottement

Il existe de nombreuses façons de produire des fibres de carbone, mais les deux précurseurs les plus communément utilisés sont le polyacrylonitrile (PAN) et les dérivés des produits pétroliers (*brai*). Les fibres obtenues ont des propriétés mécaniques et thermiques très proches.

J.D. Chen, J.H. Chern Lin et C.P. Ju ont réalisé des essais en frottement continu avec un dispositif disque/disque, sous air et à température ambiante (Fig. 29). Deux matériaux composites, l'un composé de fibres PAN/matrice CVI et l'autre de fibres brai/matrice résine et CVI sont testés à 1,8 m/s pour trois pressions différentes (1 MPa, 1,7 MPa et 2,4 MPa).

Bien que les deux matrices soient sensiblement différentes, on peut considérer que c'est principalement la nature des fibres qui conduit à des résultats divergents en ce qui concerne le coefficient de frottement.

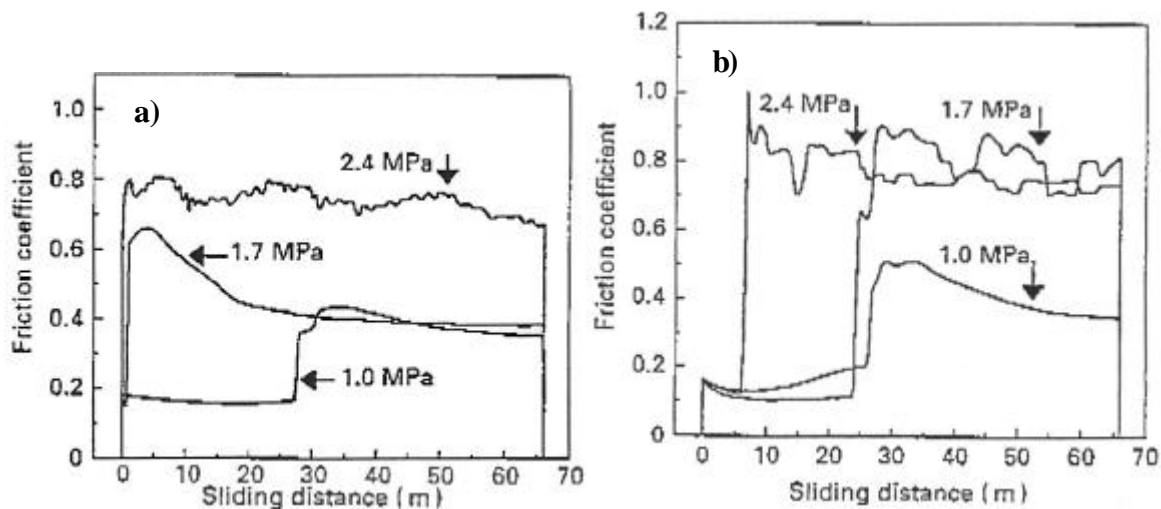


Fig. 29 : Essai disque/disque sur composite PAN/CVI (a) et brai/résine/CVI (b) - $P=1$ MPa, 1,7 MPa et 2,4 MPa ; $v=1,8$ m/s - Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement (Chen, Chern Lin et al. 1996)

Malgré un comportement globalement similaire (possibilité de frottement bas, transition abrupte, frottement haut) on observe trois divergences notables entre les deux composites :

- le composite à base de fibres brai présente toujours un frottement bas en début d'essai, alors que pour celui à base de fibres PAN, seule la pression la plus faible autorise ce frottement bas
- en frottement haut, le composite à base de fibres brai présente des coefficients de frottement supérieurs et une fluctuation importante

6.1.2. Influence de la nature des fibres sur la disponibilité des liaisons covalentes pendantes

Les divergences notables entre des composites ayant des fibres de nature différente ne peuvent s'expliquer correctement par les différences non significatives des propriétés macroscopiques des deux fibres. Les différentes études conduites sur les composites C/C et le graphite pour essayer de corréler leurs propriétés macroscopiques, notamment le module d'Young, à leurs propriétés tribologiques ne sont d'ailleurs pas concluantes (Lancaster 1975; Kimura, Narita et al. 1983).

Très tôt de nombreux auteurs ont identifié le rôle capital des liaisons covalentes pendantes dans le frottement du graphite (Savage 1948; Roselman and Tabor 1976). Or ces liaisons proviennent des bouts, ou bords, de plans de bases, les surfaces prismatiques.

Il est donc nécessaire de comparer l'aptitude des fibres à fournir des liaisons covalentes pendantes, aptitude conditionnée par leur microstructure.

6.1.2.1. Orientation des plans graphitiques

Les fibres à base de précurseur brai (« fibres brai ») sont essentiellement graphitiques alors que celles à base de PAN (« fibres PAN ») sont turbostratiques (Backer 1984). Ainsi dans un cristallite, les atomes de carbone s'organisent dans les deux fibres en plans graphitiques empilés les uns sur les autres, mais alors que l'orientation est rigoureusement identique pour tous les plans dans le cas des fibres brai (graphite hexagonal, empilement ABABA...) dans le cas des fibres PAN les plans parallèles sont désorientés entre eux par une série de rotations aléatoires autour de l'axe ternaire. La distance entre les plans graphitiques pour les fibres brai se rapproche de la distance limite du graphite (3,335 Å) alors que pour les fibres PAN cette distance et les liaisons entre plans graphitiques sont plus lâches.

Bien que les plans graphitiques des deux types de fibres soient globalement parallèles à l'axe de la fibre (c'est-à-dire que ce sont surtout les bouts des plans de base qui sont en contact avec la surface de glissement), l'angle existant entre l'axe de la fibre et les plans de base est plus élevé dans le cas des fibres PAN (Fig. 30).

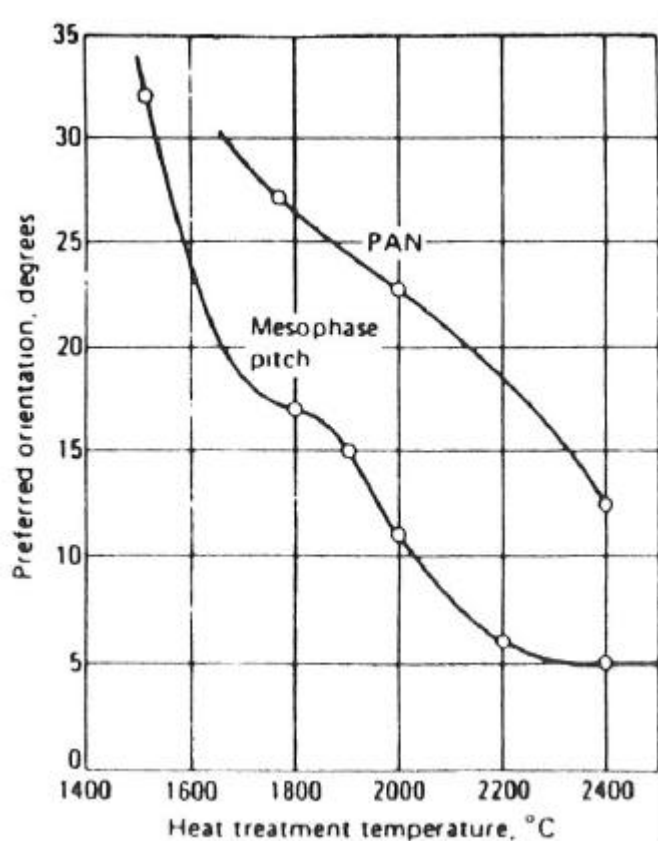


Fig. 30 : Angle d'orientation des plans graphitiques par rapport à l'axe de la fibre en fonction de la température de traitement thermique pour les fibres à base de précurseurs brai et PAN (Backer 1984)

En outre l'arrangement des plans de base est radicalement différent : circonférentiel pour les fibres PAN et radial pour les fibres brai (Fig. 31).

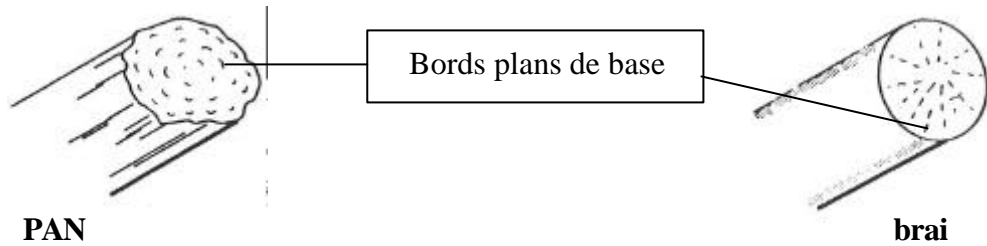


Fig. 31 : Orientation des plans graphitiques par rapport à la surface normale des fibres à précurseurs PAN et brai (Backer 1984)

6.1.2.2. Taille des cristallites dans les fibres

Un autre paramètre microstructural conditionne fortement la proportion de bords de plans de base disponibles : la taille des cristallites. Les directions des plans graphitiques étant différentes d'un cristallite à l'autre, il y a donc des bouts de plans de base à leurs frontières. Ainsi une fibre constituée de petits cristallites présentera une proportion plus importante de surfaces prismatiques. Or la taille des cristallites pour une même fibre varie fortement avec les conditions et la température du traitement thermique qu'elle subit lors de son élaboration, et elle diffère notablement entre les fibres PAN et brai.

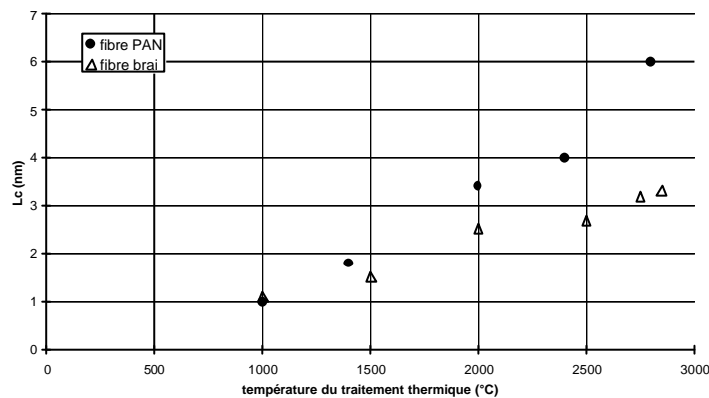


Fig. 32 : Variation de Lc pour les fibres à précurseurs PAN et brai en fonction de la température du traitement thermique (Backer 1984)

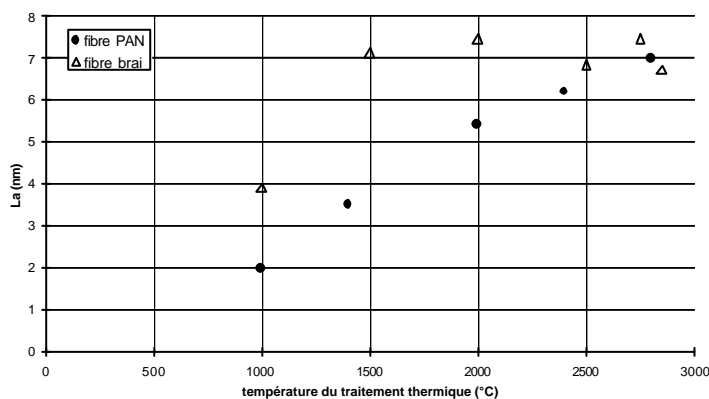


Fig. 33 : Variation de La pour les fibres à précurseurs PAN et brai en fonction de la température du traitement thermique (Backer 1984)

6.1.2.3. Porosité des fibres

Enfin le dernier paramètre microstructural influençant les propriétés tribologiques des fibres de carbone est la porosité, toujours présente au sein des fibres et pouvant représenter jusqu'à 20% de leur volume total. *Ruland et Perret*, dont les travaux ont été rapportés dans (Backer 1984), ont déterminé par diffraction X que les pores avaient une forme de tube. Leur diamètre moyen varie de 1 à 2 nm et leur longueur est d'au moins 20 à 30 nm. Cependant le diamètre varie fortement avec la température du traitement thermique (Tableau 8).

Température du traitement (°C)	diamètre des pores (nm)
600	0,33
1000	0,88
1400	1,16
1800	1,28
2500	2,8

Tableau 8 : Diamètre des pores au sein des fibres à précurseur PAN (Backer 1984)

Or la porosité détermine la surface réactive de la fibre vis-à-vis de l'environnement, et donc conditionne en partie son aptitude à adsorber des vapeurs et gaz.

Ainsi les différentes fibres de carbone, bien qu'ayant des propriétés macroscopiques voisines, présentent de nombreuses différences microstructurales. C'est grâce à la microstructure que l'on peut comprendre le comportement tribologique des fibres, et plus généralement leur apport aux propriétés tribologiques globales des composites C/C. L'étude des relations microstructure/tribologie nous pousse à réfléchir en termes d'orientation et d'arrangement de plans prismatiques, de taille de cristallites et de porosité.

6.1.3. Géométrie du renfort fibreux

Cependant, bien que l'approche macroscopique en ce qui concerne les propriétés des fibres ne soit pas concluante pour comprendre leur tribologie, l'étude de l'agencement des fibres dans le composite montre l'influence de la structure adoptée pour le renfort sur le comportement tribologique des composites C/C.

H.H. Shim, O.K. Kwon et J.R. Youn (Kwon, Shim et al. 1992) ont réalisé des essais sur un dispositif pion/disque. Le disque est en acier et les pions en composite 1D ex-brai mésophase/matrice époxy, élaborés avec trois orientations différentes de fibre, longitudinale, transversale et normale au plan de glissement.

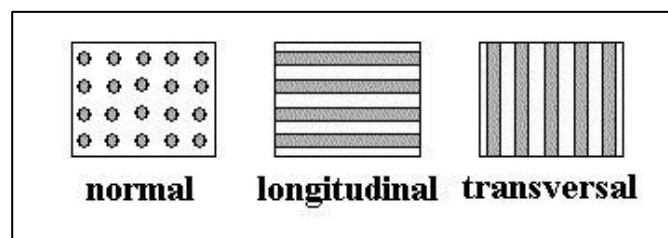


Fig. 34 : Vue de dessus schématique des surfaces frottantes avec des fibres normales, longitudinales et transversales

Pour la majorité des vitesses de glissement testées (0,007 m/s à 5 m/s) les pions avec les fibres normales présentent le coefficient de frottement le plus élevé. Les auteurs considèrent que c'est l'orientation normale des cristallites, et donc des plans de base, par rapport à la surface de glissement qui en ait la cause. Par ailleurs les auteurs observent que pour la plupart des vitesses ce sont les fibres longitudinales qui ont le taux d'usure le plus élevé. De manière générale *H.H. Shim et al* concluent que le coefficient de frottement et le taux d'usure diminuent lorsque les plans de base constituant la fibre sont orientés parallèlement à la surface de frottement (ce qui est cohérent avec les résultats des fibres transversales).

H. Shimura teste des composites C/C en utilisant un dispositif pion/disque alternatif (débattement de 100 mm), avec trois pions 1D renforcés par des fibres PAN normales, longitudinales et transversales et des disques avec les mêmes orientations de fibres (Shimura 1992). Les vitesses de débattement vont de 0,15 m/s à 1 m/s, et les pressions appliquées de 1 MPa à 4 MPa. L'auteur observe que dans le cas des fibres normales, le composite présente une très grande stabilité vis-à-vis des changements de sévérité du contact (augmentation de la vitesse et/ou de la pression). Les sauts du coefficient de frottement observés dans les cas des fibres transversales et longitudinales n'apparaissent pas dans le cas des fibres normales.

M.F. Amateau et al ont montré quant à eux à partir d'essai pion en fibres de carbone/matrice verre sur disque en acier qu'une distribution aléatoire de fibres courtes présentent des coefficients de frottement et des taux d'usure très supérieurs à ceux que l'on obtient avec une distribution 1D de fibres longues (Tableau 9) (Amateau, McKittrick et al. 1984).

	Fibres			Composite		Essai		
	Module d'Young (GPa)	Limite d'élasticité (GPa)	Diamètre des fibres (µm)	% de fibres en volume	densité g/cm ³	vitesse de glissement (m/s)	taux d'usure (mm ³ /h)	µ
courtes aléatoires	234	2,76	7	31,5	2,02	0,6	7	0,39
longues 1D	230	3,1	7	60	1,98	0,6	0,426	0,2

Tableau 9 : Différence de comportement tribologique entre un composite C/C à fibres longues unidirectionnelles et un composite C/C à fibres courtes disposées aléatoirement (Amateau, McKittrick et al. 1984)

Enfin *Tatarzycki et al* notent que d'après diverses études les composites C/C pour lesquels les fibres sont disposées de manière circonférentielles présentent les coefficients de frottement les plus élevés (Tatarzycki and Webb 1992).

L'influence de l'orientation des fibres sur le comportement tribologique du composite C/C est évidente. Cependant l'interprétation des résultats est délicate. Quelques débuts d'explications peuvent être avancés.

L'orientation des fibres conditionne l'orientation des plans graphitiques par rapport à la surface de frottement, et donc la disponibilité des liaisons covalentes pendantes.

L'aire de contact réel des fibres pendant le frottement varie grandement avec leur orientation. A partir de la théorie des températures éclair de *J.C. Jaeger, H.H. Shim et al* considèrent que plus cette aire est grande, plus l'augmentation de température éclair au niveau du contact est importante ($T_f = f(d^{1/2})$ avec d l'aire de contact réel). Selon les auteurs le taux d'usure devient alors plus élevé. Expérimentalement c'est ce qu'ils observent en comparant le taux élevé des

composites 1D avec des fibres longitudinales par rapport à ceux contenant des fibres transversales (Kwon, Shim et al. 1992).

Les débris d'usure sont constitués de particules provenant des fibres et de la matrice. Les fibres supportent la plus grande part du chargement appliqué et si l'on considère, comme *D.G. Kim et al* (Kim, Kweon et al. 1993), que les fibres préservent la matrice des phénomènes d'usure (lorsque la sévérité du contact est suffisamment faible), alors on comprend que l'intégrité des fibres est primordiale pour maintenir un régime bas d'usure. Pour qu'une fibre se rompt il faut que les forces de frottement soient supérieures à sa résistance en cisaillement. Or la résistance en cisaillement parallèlement aux plans graphitiques est très inférieure à celle perpendiculairement à ces plans. Ainsi la dégradation des fibres, qui est la première phase d'une usure globale du matériaux C/C, intervient-elle beaucoup plus facilement pour les fibres longitudinales que pour les fibres normales.

6.2. La liaison fibre/matrice

Pour qu'il y ait usure globale du composite, il est nécessaire que les forces de frottement soient supérieures à la résistance en cisaillement des fibres mais aussi supérieures aux forces de liaison entre les fibres et la matrice.

6.2.1. Influence de la matrice dans la liaison fibre/matrice

Plus les plans graphitiques du carbone turbostratique de la matrice sont parallèles à la surface des fibres, plus la liaison fibre/matrice est faible (Ju and Murdie 1993; Kim, Kweon et al. 1993). La présence de nombreux vides au niveau de l'interface fibre/matrice, mis en évidence par *C.P. Ju et N. Murdie*, affaiblissent encore cette liaison. Selon *C.P. Ju et N. Murdie* la faiblesse de cette liaison pourrait être avantageuse pour le frottement des composites C/C en favorisant la formation d'une couche de débris et donc potentiellement d'un film lubrifiant. Cependant elle est néfaste pour l'usure du composite.

D.G. Kim et al ont conduit des essais pion/disque sur des composites C/C constitués de fibres PAN et d'une matrice CVD (Kim, Kweon et al. 1993). Deux types de structure pour la matrice sont testés : laminaire lisse, dont les plans graphitiques sont fortement parallèles à la surface des fibres, et isotrope, dont le parallélisme entre la surface des fibres et les plans graphitiques est beaucoup plus lâche. Le laminaire lisse, qui a la liaison la plus faible avec les fibres, conduit à un taux d'usure plus de deux fois supérieur ($0,97 \cdot 10^{-3}$ mg/m) à l'isotrope ($0,42 \cdot 10^{-3}$ mg/m). Les auteurs concluent qu'une liaison fibre/matrice faible entraîne une usure plus importante. Cependant ces résultats doivent être considérés avec précaution car ces essais font varier la liaison fibre/matrice mais aussi la structure de la matrice elle-même.

6.2.2. Influence des fibres dans la liaison fibre/matrice

Ainsi, comme le fait remarquer *C.P. Ju* (Ju 1994), la liaison fibre/matrice dépend de la structure de la matrice. Cependant il faut noter que la surface des fibres peut être traitée chimiquement pour privilégier certains groupements chimiques par rapport à d'autres (carboxyle, hydroxyle, carbonyle...) (Kowbel and Shan 1990), modifiant les propriétés de surface des fibres et éventuellement leur liaison avec la matrice.

S.P. Appleyard et al ont réalisé des essais pion/disque, en acier, avec des pions en composite PAN/résine 2D constitués soit de fibres non traitées soit de fibres traitées (AS4, surface de fibre légèrement oxydée) (Appleyard, Elliott et al. 1998). Les deux composites ont subi le

même traitement thermique (2200 °C). Ici seule la liaison fibre/matrice est modifiée et on s'aperçoit qu'avec les fibres traitées, les coefficients de frottement obtenus sont plus bas (0,13-0,17 contre 0,19-0,21) mais le taux d'usure plus important (maximum d'environ $14 \cdot 10^{-7}$ mg/(N.m) contre $7 \cdot 10^{-7}$ mg/(N.m)). La liaison fibre/matrice a donc une influence significative sur l'usure du composite C/C.

6.3. La matrice

6.3.1. Influence du taux de graphitisation de la matrice

C.P. Ju, S.Watahiki et S. Takano ont étudié l'organisation des plans graphitiques d'une matrice élaborée à partir de résine phénolique en fonction de la température du traitement thermique lors de l'élaboration d'un composite PAN/résine (Ju, Takano et al. 1993). Ils ont observé, par microscopie optique sous lumière polarisée, que plus la température du traitement thermique est élevée, plus l'anisotropie de l'échantillon augmente. L'élévation de la température du traitement thermique conduit donc à un meilleur alignement des plans graphitiques. Par ailleurs, ce traitement thermique tend à faire disparaître les dislocations, les défauts d'empilement et les vides et entraîne la diminution de la distance entre plans graphitiques (O'Pierson 1990). En résumé l'élévation de la température du traitement thermique fait tendre la structure de la matrice vers un plus grand ordre cristallographique et la rapproche de la structure idéale du graphite.

Cette réorganisation structurale a une influence directe sur le coefficient de frottement et le taux d'usure du composite. S.P. Appleyard et al ont réalisé des essais pion/disque en acier, avec des pions en composite C/C de même nature que C.P. Ju et al (PAN/résine 2D) ayant subis 2 températures différentes de traitement thermique (1000°C pour l'échantillon C/C 1000°C et 2200°C pour l'échantillon C/C 2200°C) (Appleyard, Elliott et al. 1998). Une matrice plus organisée (C/C2200 °C) conduit à des coefficients de frottement supérieurs et à des taux d'usure inférieurs (Fig. 35, Fig. 36).

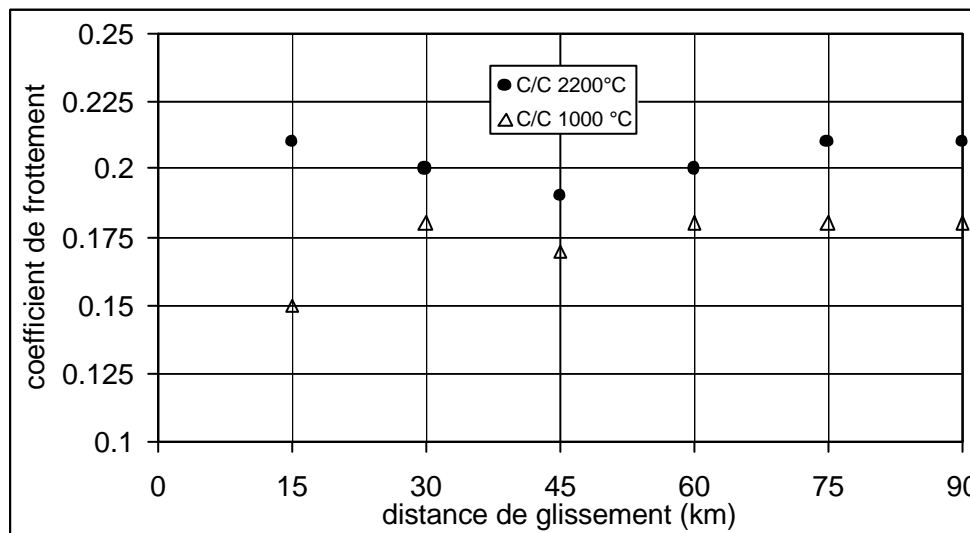


Fig. 35 : Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement pour 2 composites PAN/résine avec des traitements thermiques à 1000 °C et 2200 °C, $P=1$ MPa ; $v=0,18$ m/s (Appleyard, Elliott et al. 1998)

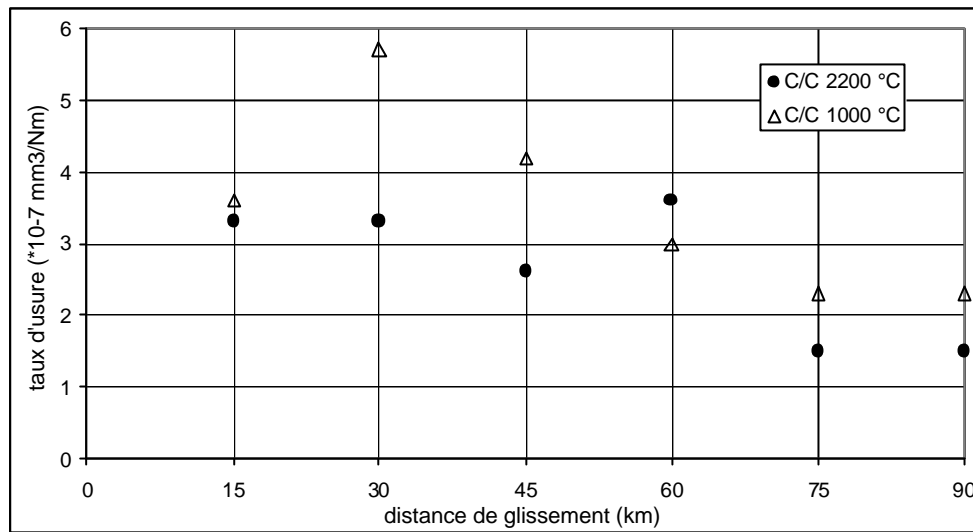


Fig. 36 : Taux d'usure en fonction de la distance de glissement pour 2 composites PAN/résine avec des traitements thermiques à 1000 °C et 2200 °C $P=1\text{ MPa}$; $v=0,18\text{ m/s}$ (Appleyard, Elliott et al. 1998)

S.P. Appleyard et al (Appleyard, Elliott et al. 1998) obtiennent un film de 3^{ème} corps moins épais pour l'échantillon C/C 1000°C (0,2 μm) que pour l'échantillon C/C 2200°C (0,48 μm). La formation de ce film est bien sûr conditionnée par la capacité des débris à être « aplatis », ce qui dépend de la composition des 1^{ers} corps dont sont issus ces débris d'usure. J.D. Chen et C.P. Ju ont trouvé à partir d'essais disque/disque et d'observations au MEB que les débris provenant de PAN/brai semblent former plus facilement le film de type III, et seraient donc plus compactables (Chen and Ju 1994) (Chen, Chern Lin et al. 1996).

6.3.2. Influence de la porosité de la matrice

Les trois types de matrice communément utilisées sont élaborées soit à partir d'imprégnation de résine phénolique ou de brai, soit à partir d'infiltration d'hydrocarbure (CVI, CVD). Cependant il paraît hasardeux, au vu de la littérature, de tirer des conclusions en ce qui concerne l'influence du précurseur de la matrice sur les propriétés tribologiques du composite C/C.

En revanche, pour une matrice donnée, la porosité peut avoir une influence significative. Comparons par exemple les résultats d'essais disque/disque pour trois composites PAN/brai 2D (Chen et Ju 1994). Ils sont élaborés à partir de préformes identiques et dans les mêmes conditions (pression, température). Seul le temps d'imprégnation du brai diffère pour obtenir une gamme de masse volumique ρ (Tableau 10).

	masse volumique (g/cm ³)	% de porosité débouchante
CC-Haut	1,81	5,7
CC-Int	1,72	8,5
CC-Bas	1,55	16,2

Tableau 10 : Masse volumique et porosité débouchante des matériaux composites C/C testés par J.D. Chen et C.P. Ju (Chen et Ju 1994)

Frottement bas : en frottement continu à 1,8 m/s avec une pression de 1,7 MPa, CC-Int et CC-Haut présentent un régime bas de frottement (coefficient de frottement inférieur à 0,2) pendant respectivement 8 et 11s, suivi d'une transition abrupte. En revanche pour CC-Bas on observe la transition dès le début de l'essai.

Frottement haut : après la transition le coefficient de frottement est le plus faible pour CC-Haut (<0,6), intermédiaire pour CC-Int (environ 0,65) et maximal pour CC-Bas (>0,8).

Usure : à la fin de l'essai (distance de glissement de 66 m), l'usure de CC-Bas et de CC-Haut, respectivement 300 mg et 180 mg, est nettement supérieure à celle de CC-Int (40 mg).

7. Conclusion

Du fait de la situation de concurrence entre les industriels, peu de travaux sont publiés sur la tribologie des matériaux composites C/C pour les applications de freinage. Le premier objectif de notre étude est d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement des matériaux composites C/C en freinage aéronautique.

L'analyse des travaux concernant le frottement du graphite et des composites C/C a montré que le rôle de la physico-chimie dans le comportement tribologique de ces matériaux n'est pas négligeable. Le deuxième objectif de notre étude est de déterminer la contribution des propriétés physico-chimiques aux comportements des matériaux composites C/C en freinage aéronautique.

CHAPITRE III

FROTTEMENT ET USURE DES MATERIAUX COMPOSITES C/C EN SOLLICITATION AERONAUTIQUE

CHAPITRE III : FROTTEMENT ET USURE DES MATERIAUX COMPOSITES C/C EN SOLLICITATION AERONAUTIQUE

1. INTRODUCTION	61
2. ANALYSE DU CYCLE COMPAGNIE	62
2.1. PROTOCOLE D'ESSAI ET PRINCIPAUX RESULTATS	62
2.2. REPARTITION DE L'USURE LORS D'UN CYCLE COMPAGNIE	62
2.2.1. <i>Protocoles d'essais</i>	62
2.2.2. <i>Résultats</i>	64
2.2.2.1. Protocoles Repart_Usure	64
2.2.2.2. Protocoles Repart_Usure_bis	65
2.2.3. <i>Synthèse des résultats</i>	66
2.2.4. <i>Influence de l'histoire tribologique</i>	68
2.2.4.1. Influence du cycle de taxiages à froid	68
2.2.4.2. Influence de l'atterrissage de service et des taxiages à chaud	70
2.2.4.3. Conclusion	72
2.3. CARACTERISATION DES SURFACES FROTTANTES ET DES DEBRIS D'USURE	72
2.4. CONCLUSION	75
3. ESSAIS SEQUENCES : APPROCHE DES MECANISMES D'USURE	76
3.1. PROTOCOLES D'ESSAI ET D'ANALYSE	76
3.2. CARACTERISATION DES SURFACES FROTTANTES	76
3.2.1. <i>Evolution des surfaces au cours du cycle</i>	76
3.2.2. <i>Polissage progressif des surfaces</i>	80
3.2.3. <i>Sites d'accumulation du 3^{ème} corps</i>	82
3.2.4. <i>Circulation du 3^{ème} corps</i>	85
3.2.5. <i>Conclusion</i>	90
3.3. CARACTERISATION DES DEBRIS D'USURE	91
3.4. CONCLUSION	96
4. CONCLUSION	97

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement en usure et en frottement des deux matériaux, M et Mth, lors de sollicitations représentatives de celles que subit un disque de frein d'avion en fonctionnement réel lors d'une opération complète de décollage-atterrissage. Nos essais ont été conduits sur le banc d'essai BETSI et sont basés sur un protocole industriel appelé Cycle Compagnie (voir Chapitre 1, « Problématique industrielle »).

Dans un premier temps nous nous intéresserons au Cycle Compagnie dans son ensemble. Nous présenterons les coefficients de frottement et l'usure des deux matériaux lors d'un cycle. Nous nous attacherons à déterminer la contribution de chaque type de freinage (taxiage à froid, atterrissage de service et taxiage à chaud) à l'usure totale d'un Cycle Compagnie.

Dans un deuxième temps, nous apporterons des éléments de compréhension des mécanismes d'usure et de frottement se intervenant lors d'un Cycle Compagnie. Pour ce faire une étude de l'évolution des débris d'usure et des surfaces frottantes a été menée à partir de Cycles Compagnie interrompus.

2. Analyse du Cycle Compagnie

2.1. Protocole d'essai et principaux résultats

Dans ce paragraphe nous rappelons brièvement le protocole et les résultats présentés dans le chapitre 1 (« Problématique industrielle »).

Un Cycle Compagnie est composé de **11 freinages**, réalisés à température ambiante (35 °C), pour lesquels on impose une inertie de 3.815 m².kg et une force de contact de 2 kN (soit une pression nominale de 0.315 MPa) ainsi qu'une hygrométrie de 20 %. **Le cycle de 11 freinages est répété 26 fois**. Les surfaces sont rôdées mécaniquement en effectuant une première série de 12 Cycles Compagnie.

Les deux matériaux présentent une réponse en frottement et en usure différente que l'on peut résumer en 4 points principaux :

- le coefficient moyen de frottement μ_{moy} du matériau **Mth** est toujours supérieur à celui de **M**,
- lors des taxiages à froid le matériau **M** présente un μ_{moy} très bas pour TF1 et TF2 ($\mu_{\text{moy TF1, TF2}} \gg 0.1$) suivi d'une augmentation importante à partir TF3 ($0.3 < \mu_{\text{moy TF3, TF4, TF5}} < 0.4$) ; cette transition n'existe pas pour le matériau **Mth** ($0.3 < \mu_{\text{moy TF1 à TF5}} < 0.4$),
- le matériau **Mth** présente une dispersion plus importante que le matériau **M**,
- Lors d'un essai Cycle Compagnie le matériau **Mth** présente une usure 3 fois plus élevée que le matériau **M**.

2.2. Répartition de l'usure lors d'un Cycle Compagnie

L'usure de chaque freinage lors du Cycle Compagnie n'est pas accessible directement en raison du niveau très faible de l'usure sur un seul freinage et de la dilatation thermique différente pour chaque freinage. Il est nécessaire d'utiliser des protocoles spécifiques.

2.2.1. Protocoles d'essais

Les protocoles d'essai sont dérivés du protocole Cycle Compagnie. Cependant pour conserver les températures relevées lors d'un Cycle Compagnie « classique » nous ne pouvons pas utiliser n'importe quel type de protocole. En particulier on ne peut pas réaliser un enchaînement de taxiages à chaud seuls car l'atterrissage de service est nécessaire pour chauffer préalablement les éprouvettes, comme lors du Cycle Compagnie.

Les protocoles utilisés sont appelés Repart_Usure et Repart_Usure_bis. Ils sont constitués de l'enchaînement de plusieurs cycles tronqués comportant un nombre variable de freinages : **a** (TF1 à TF5) suivis de **b** AS suivi de **c** (TC1 à TC5) avec $a=0$ ou $a=1$, $0 \leq b \leq 5$, $c=0$ ou $c=1$ (Tableau 1 à Tableau 4).

Suite à l'usure plus importante du matériau **Mth**, les protocoles pour les deux matériaux diffèrent légèrement.

Cycle	Nombre de TF	Nombre d'AS	Nombre de TC	Nombre de cycles
0	5	1	5	26
1	5	1	0	26
2	5	2	0	26
3	5	3	0	2
4	5	4	0	26
5	5	5	0	26

Tableau 1 : Protocole d'essai *Repart_Usure_M* pour le matériau *M*

Cycle	Nombre de TF	Nombre d'AS			Nombre de TC	Nombre de cycles
		P1	P2	P3		
0	5	1	1	1	5	26
1	5	1	1	1	0	26
2	5	2	3	2	0	26
3	5	3	4	3	0	26
4	5	4	5	5	0	26

Tableau 2 : Protocole d'essai *Repart_Usure_Mth P1, P2, P3* pour le matériau *Mth*

Cycle	Nombre de TF	Nombre d'AS	Nombre de TC	Nombre de cycles
0	5	1	5	26
1	5	0	0	26
2	5	1	0	26
3	5	2	0	26
4	5	3	0	26
5	5	4	0	26
6	5	5	0	26
7	0	1	5	26

Tableau 3 : Protocole d'essai *Repart_Usure_bis* pour le matériau *M*

Cycle	Nombre de TF	Nombre d'AS	Nombre de TC	Nombre de cycles
0	5	1	5	26
1	5	0	0	26
2	5	1	0	26
3	5	2	0	26
4	5	3	0	26
5	0	1	5	26

Tableau 4 : Protocole d'essai *Repart_Usure_bis* pour le matériau *Mth*

Le rodage des surfaces frottantes se fait mécaniquement lors de 12 Cycles Compagnie. Comme pour les Cycles Compagnie on attend que la température de masse des éprouvettes redescende à 50 °C avant chaque atterrissage de service et chaque premier taxiage à froid.

Chronologiquement, les essais utilisant les protocoles Repart_Usure ont été réalisés en premier. Avec ce protocole la contribution des 5 taxiages à froid est déterminée par extrapolation et non pas mesurée directement. Il nous est apparu nécessaire par la suite de réaliser les essais à partir de protocole Repart_Usure_bis nous permettant une mesure directe de la contribution des 5 taxiages à froid.

2.2.2. Résultats

Pour vérifier la reproductibilité de nos mesures nous avons réalisé 3 fois le protocole Repart_usure_M pour le matériaux M et 1 fois chacun des 3 protocoles (P1, P2, P3) Repart_usure_Mth pour le matériaux Mth.

2.2.2.1. Protocoles Repart_Usure

Pour déterminer la contribution de chaque phase à l'usure totale d'un Cycle Compagnie, nous calculons d'abord l'usure U_{5TF} des 5 taxiages à froid en l'extrapolant à partir de la courbe donnant l'usure de chaque cycle du protocole Repart_Usure.

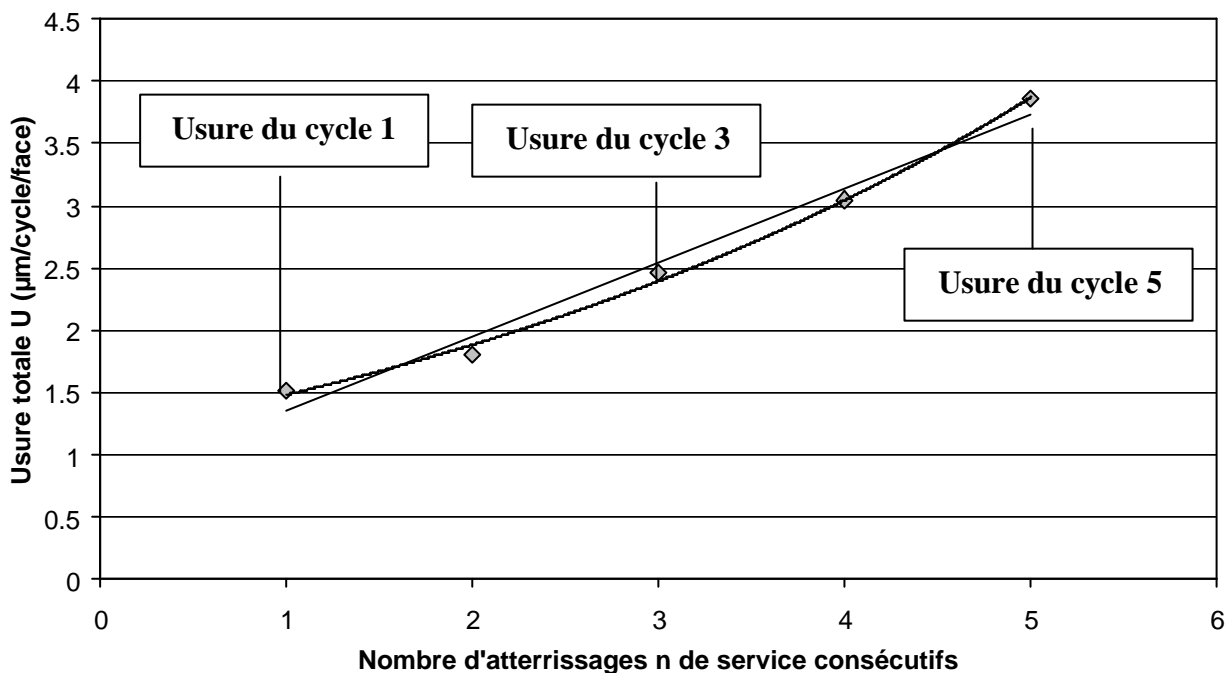


Fig. 1 : Usure des cycles 1 à 5 pour le matériau M à partir du protocole Repart_Usure_M

L'évolution de l'usure des 5 taxiages à froid suivis de n atterrissages de service en fonction de n sera approchée à partir d'une régression linéaire et d'une régression exponentielle (Fig. 1). On détermine ensuite l'usure U_{AS1} du 1^{er} atterrissage de service en soustrayant U_{5TF} à l'usure du cycle 1 (5 TF suivis de 1 AS) et l'usure des 5 taxiages à chaud est calculée en soustrayant $U_{AS1} + U_{5TF}$ à l'usure du cycle 0 (Cycle Compagnie).

Les résultats pour les deux matériaux sont regroupés dans le Tableau 3 et le Tableau 4.

Matériau M	Régression exponentielle		Régression linéaire	
	Usure $\mu\text{m}/\text{face}$	Contribution au Cycle Compagnie	Usure $\mu\text{m}/\text{face}$	Contribution au Cycle Compagnie
5 Taxiages à Froid	1.31	60 %	0.98	45 %
1 Atterrissage de Service	0.31	14 %	0.64	29 %
5 Taxiages à Chaud	0.56	26 %	0.56	26 %
1 Cycle Compagnie	2.19	100 %	2.19	100 %

Tableau 5 : Usure de chaque phase lors d'un Cycle Compagnie pour le matériau M déterminée à partir du protocole Repart_Usure

Matériau Mth	Régression expo nentielle		Régression linéaire	
	Usure $\mu\text{m}/\text{face}$	Contribution au Cycle Compagnie	Usure $\mu\text{m}/\text{face}$	Contribution au Cycle Compagnie
5 Taxiages à Froid	4.22	71 %	3.5	59 %
1 Atterrissage de Service	0.8	13 %	1.52	25 %
5 Taxiages à Chaud	0.96	16 %	0.96	16 %
1 Cycle Compagnie	5.99	100 %	5.99	100 %

Tableau 6 : Usure de chaque phase lors d'un Cycle Compagnie pour le matériau Mth déterminée à partir du protocole Repart_Usure

2.2.2.2. Protocoles Repart_Usure_bis

La différence avec les protocoles Repart_Usure est que nous avons ajouté 2 cycles : un cycle constitué uniquement des 5 taxiages à froid et un autre constitué d'un atterrissage de service suivi des 5 taxiages à chaud (Tableau 7). Ceux-ci nous permettront d'obtenir des mesures directes de la contribution de chaque type de freinage à l'usure totale d'un Cycle Compagnie. Comme les essais précédents présentaient une bonne répétabilité nous n'avons réalisé qu'un essai avec le protocole Repart_Usure_bis pour chacun des matériaux.

Cycle	Composition du cycle
C0 (Cycle Compagnie)	5TF + 1AS + 5TC
C1	5TF
C2	5TF + 1 AS
C3	5TF + 2 AS
C4	5TF + 3 AS
C5 (uniquement pour M)	5TF + 4 AS
C6 (uniquement pour M)	5TF + 5 AS
C7	1 AS + 5 TC

Tableau 7 : Cycles composant les protocoles Repart_Usure_bis

Ainsi l'usure de chaque phase du Cycle Compagnie s'obtient à partir des mesures d'usure Uci de ces cycles tronqués. Pour minimiser les calculs, et donc les sources d'imprécision, nous déterminons l'usure de chaque phase en prenant les méthodes les plus directes.

Usure U_{5TF} des taxiages à froid : $U_{5TF} = U_{c1}$

Usure U_{AS} de l'atterrissage de service : $U_{AS} = U_{c2} - U_{c1}$

Usure U_{5TC} des taxiages à chaud : $U_{5TC} = U_{c0} - U_{c1}$

Les résultats pour les deux matériaux sont regroupés dans le Tableau 8 et le Tableau 9, dans lesquels l'usure d'un Cycle Compagnie est la somme de l'usure de chaque phase déterminée avec ce protocole.

Matériau M	Usure $\mu\text{m}/\text{face}$	Contribution au Cycle Compagnie
5 Taxiages à Froid	1.70	71 %
1 Atterrissage de Service	0.55	23 %
5 Taxiages à Chaud	0.13	6 %
1 Cycle Compagnie	2.38	100 %

Tableau 8 : Usure de chaque type de freinage lors d'un Cycle Compagnie pour le matériau **M** déterminée à partir du protocole *Repart_Usure_bis*

Matériau Mth	Usure $\mu\text{m}/\text{face}$	Contribution au Cycle Compagnie
5 Taxiages à Froid	3.77	63 %
1 Atterrissage de Service	1.22	20 %
5 Taxiages à Chaud	1.05	17 %
1 Cycle Compagnie	6.04	100 %

Tableau 9 : Usure de chaque type de freinage lors d'un Cycle Compagnie pour le matériau **Mth** déterminée à partir du protocole *Repart_Usure_bis*

2.2.3. Synthèse des résultats

Les contributions des 5 taxiages à froid, de l'atterrissage de service et des 5 taxiages à chaud déterminées à partir des protocoles *Repart_Usure* et *Repart_Usure_bis* sont résumées dans les deux figures suivantes (Fig. 2 et Fig. 3).

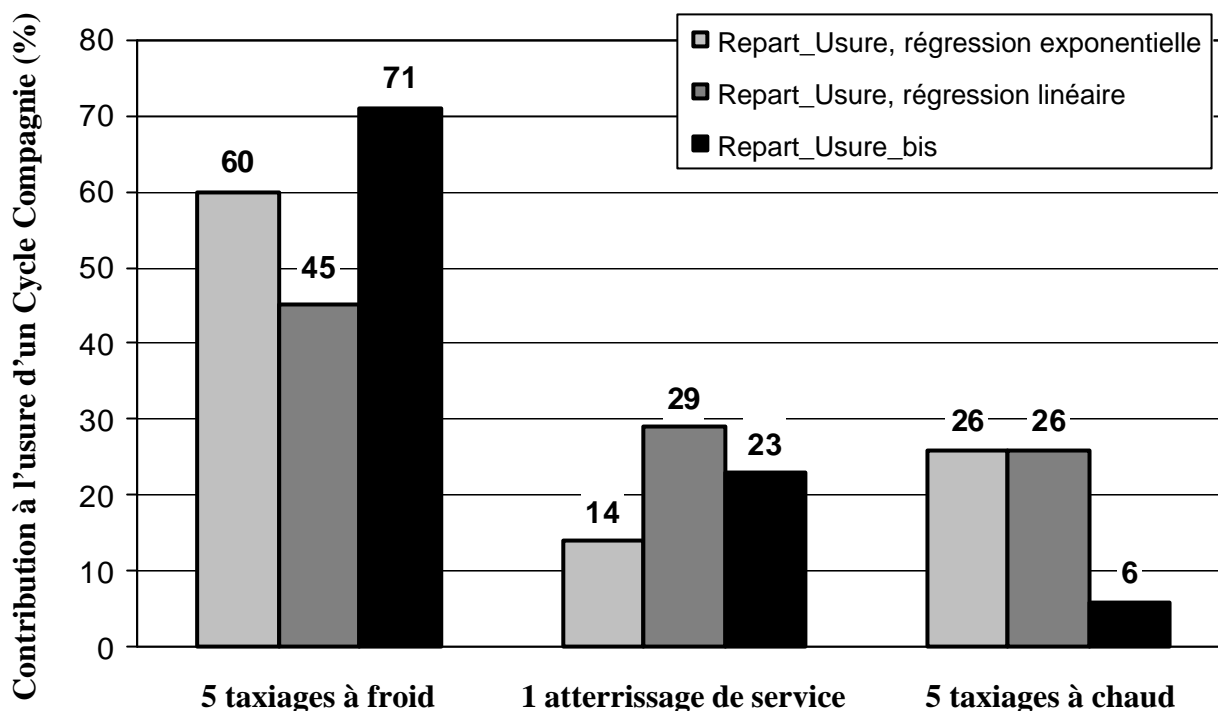


Fig. 2 : Contribution de chaque type de freinage à l'usure totale d'un Cycle Compagnie pour le matériau M

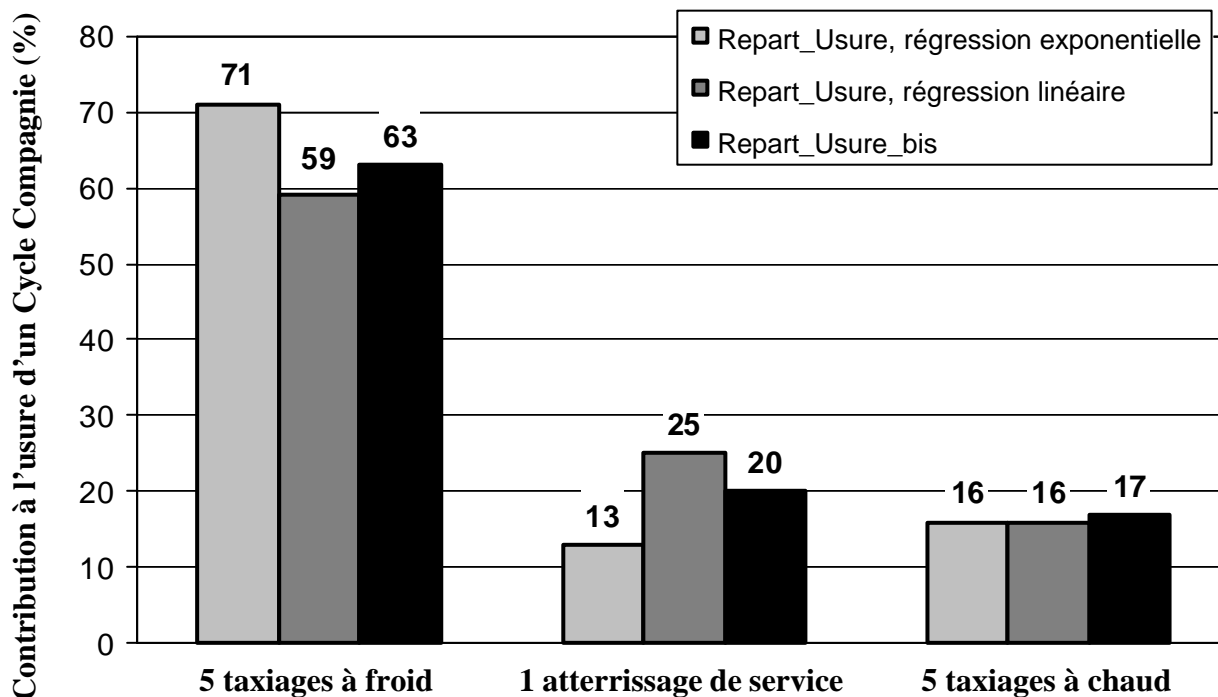


Fig. 3 : Contribution de chaque type de freinage à l'usure totale d'un Cycle Compagnie ; calculs effectués à partir des protocoles Repart_Usure

Quelles que soient les méthodes utilisées pour obtenir les contributions à l'usure totale d'un Cycle Compagnie, plusieurs constatations peuvent être faites.

Lors d'un Cycle Compagnie ce sont les **5 taxiages à froid qui sont à l'origine de la majorité de l'usure**.

Lors des taxiages à froid la température ne dépasse jamais **140 °C** alors que lors des taxiages à chaud elle ne descend jamais en dessous de **250 °C**. **La température est l'un des paramètres clefs conditionnant les régimes d'usure** : lors des taxiages plus la température est élevée, plus l'usure est faible. Cependant si l'on comprend bien que l'élévation de température est engendrée par le travail des forces de frottement (à travers notamment le détachement de particules des 1^{ers} corps et la déformation plastique du 3^{me} corps), les mécanismes au niveau de l'usure et du frottement qui en résultent ne sont pas encore bien compris. C'est l'un des points que nous aborderons dans les chapitres 4 et 5.

La contribution à l'usure totale d'un Cycle Compagnie de l'**atterrissage de service**, en se basant sur la même méthode de calcul, est sensiblement identique pour les deux matériaux. Globalement elle est du même ordre de grandeur que celle des 5 taxiages à chaud.

Cependant certaines valeurs obtenues avec les deux protocoles diffèrent significativement pour le matériau M Ceci traduit une sensibilité différente des deux matériaux à l'histoire tribologique. C'est ce que nous allons montrer dans le paragraphe suivant.

2.2.4. Influence de l'histoire tribologique

2.2.4.1. Influence du cycle de taxiages à froid

Les deux protocoles utilisés sont composés de l'enchaînement de différents cycles répétés chacun 26 fois. Cet enchaînement n'est pas identique pour les deux protocoles. Le cycle 0 est toujours un Cycle Compagnie, en revanche le cycle (5TF + 1 AS) n'est que le 3^{ème} cycle pour le protocole Repart_Usure_bis alors qu'il est en 2^{ème} position pour le protocole Repart_Usure. Dans le protocole Repart_Usure_bis le 2^{ème} cycle est le cycle (5TF).

Pour le matériau M la présence de ce cycle (5TF) a pour conséquence d'augmenter l'usure du cycle suivant (5TF + 1 AS) (Tableau 10).

Repart_Usure - matériau M			Repart_Usure_bis - matériau M		
Cycle	Composition du cycle	Usure en $\mu\text{m}/\text{face}$ ^(a)	Cycle	Composition du cycle	Usure en $\mu\text{m}/\text{face}$
0	CyCie	2.19	0	CyCie	2.37
			1	5TF	1.70
1	5TF + 1AS	1.62	2	5TF + 1AS	2.24

Tableau 10 : Usure du Cycle Compagnie et du cycle (5TF + 1 AS) pour les protocoles Repart_Usure et Repart_Usure_bis pour le **matériau M** ; (a) *moyenne sur 3 essais*

On peut imaginer que le cycle (5TF) modifie les propriétés de surface liées aux mécanismes d'usure de telle sorte que les mécanismes ayant lieu lors des sollicitations du cycle suivant (5TF +1 AS) sont affectés. Si l'on examine l'évolution de l'usure au cours de l'enchaînement des 26 cycles (5TF + 1 AS), soit 156 freinages, pour les deux protocoles on observe que l'usure lors du protocole Repart_Usure_bis tend à se rapprocher lentement de celle du protocole Repart_Usure (Fig. 4). Si on approxime l'usure lors du protocole Repart_Usure_bis

par une fonction puissance on retrouve l'usure du protocole *Repart_Usure* après la répétition de plus de 1000 cycles (5TF + 1 AS), soit 6000 freinages.

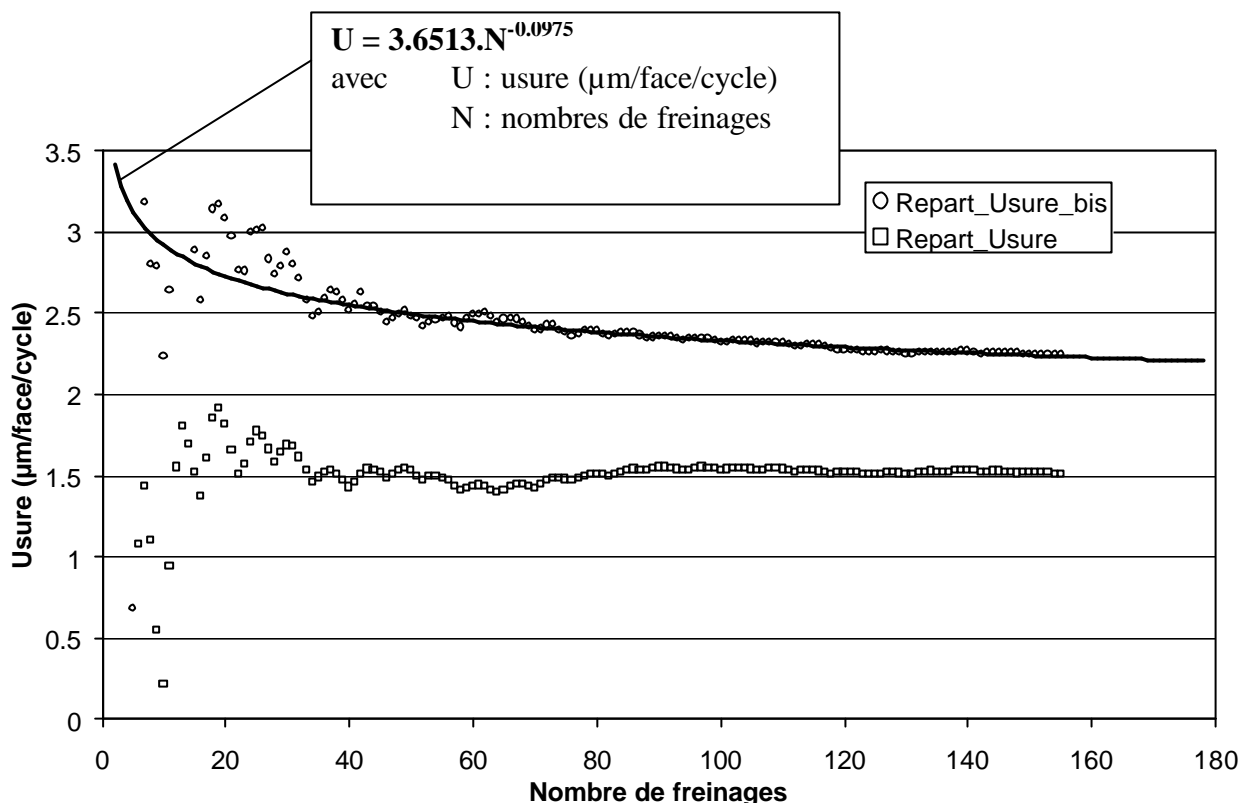


Fig. 4 : Usure du Cycle Compagnie et du cycle (5TF + 1 AS) pour les protocoles *Repart_Usure* et *Repart_Usure_bis* pour le **matériau M**

Comme l'usure des 5 taxiages à chaud est calculée en retranchant l'usure du cycle (5TF + 1 AS) à celle d'un Cycle Compagnie complet, cela explique qu'avec le protocole *Repart_Usure_bis* pour le matériau M on trouve une usure très faible pour les 5 taxiages à chaud.

En revanche **pour le matériau Mth l'influence du cycle (5TF) sur l'usure des cycles suivants est inexistante**. L'usure du cycle (5TF + 1AS) est la même qu'il y ait un cycle (5TF) avant ou pas (Tableau 11).

Repart_Usure – matériau Mth			Repart_Usure_bis – matériau Mth		
Cycle	Composition du cycle	Usure en µm/face ^(a)	Cycle	Composition du cycle	Usure en µm/face
0	CyCie	5.99	0	CyCie	6.04
1	5TF + 1AS	5.03	1	5TF	3.77
			2	5TF + 1AS	4.99

Tableau 11 : Usure du Cycle Compagnie et du cycle (5TF + 1 AS) pour les protocoles *Repart_Usure* et *Repart_Usure_bis* pour le **matériau Mth** ; (a) moyenne sur 3 essais

L'évolution de l'usure au cours de l'enchaînement des 26 cycles (5TF + 1 AS) pour les deux protocoles nous montre que l'usure lors du protocole *Repart_Usure_bis* se rapproche très

rapidement de celle du protocole *Repart_Usure* (Fig. 5). Après environ 12 cycles, soit 72 freinages, elles sont quasiment confondues.

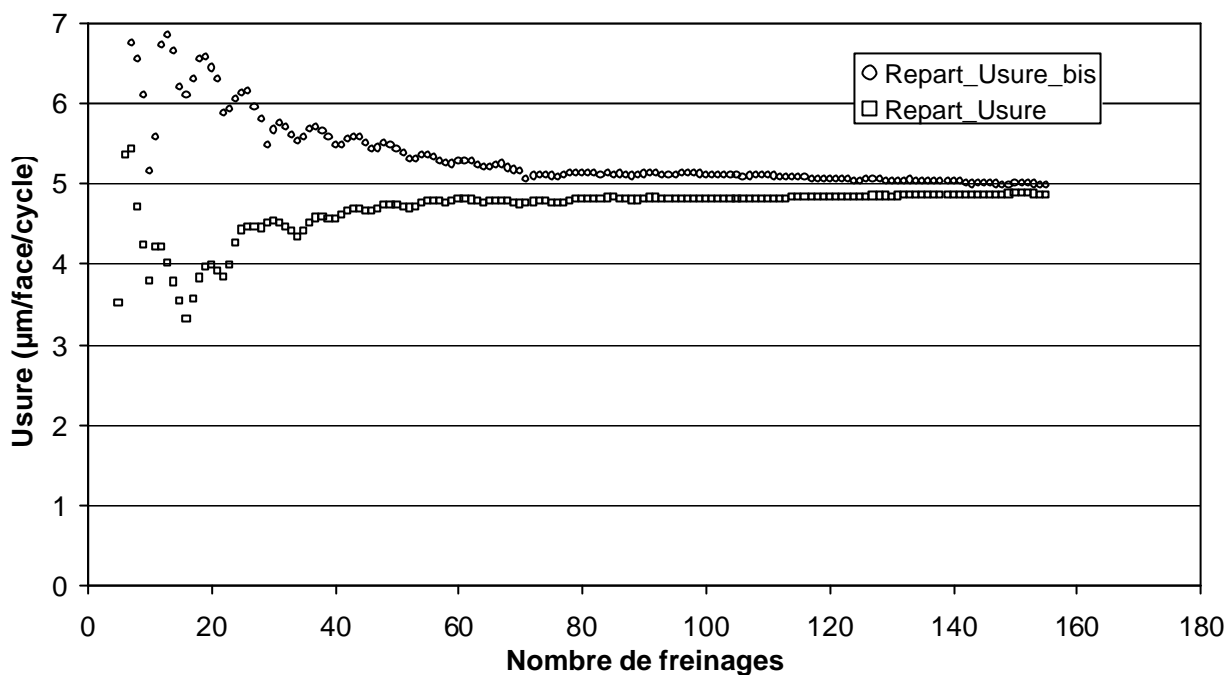


Fig. 5 : Usure du Cycle Compagnie et du cycle (5TF + 1 AS) pour les protocoles *Repart_Usure* et *Repart_Usure_bis* pour le *matériau Mth*

2.2.4.2. Influence de l'atterrissage de service et des taxiages à chaud

Nous allons examiner plus en détail les coefficients de frottement des différents cycles obtenus à partir du protocole *Repart_Usure_bis*.

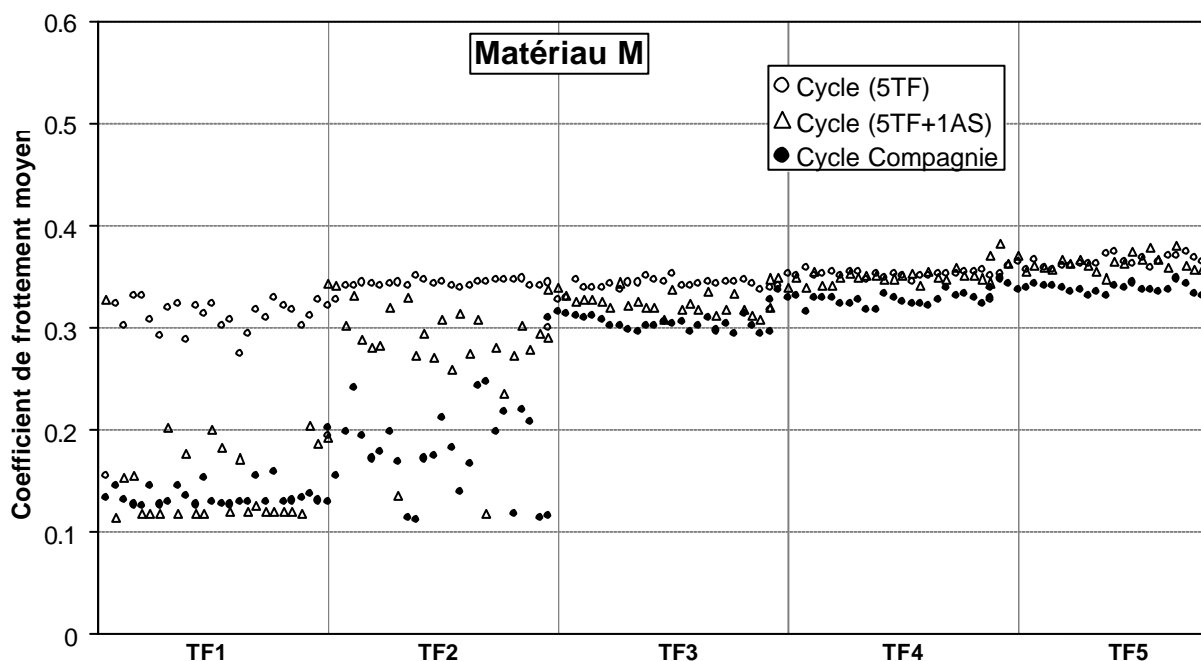


Fig. 6 : Coefficient de frottement des taxiages à froid lors des cycles (5TF), (5TF+1AS) et compagnie pour le *matériau M*

Pour le matériau M, l'atterrissage de service et les 5 taxiages à chaud sont nécessaires pour avoir un frottement bas lors du premier taxiage à froid du Cycle Compagnie suivant. Cependant pour avoir le frottement bas lors du deuxième taxiage à froid il est nécessaire que les surfaces aient connu la sollicitation des 5 taxiages à chaud. Les 5 taxiages à chaud semblent continuer le travail de transformation des propriétés de frottement des surfaces amorcé par l'atterrissage de service.

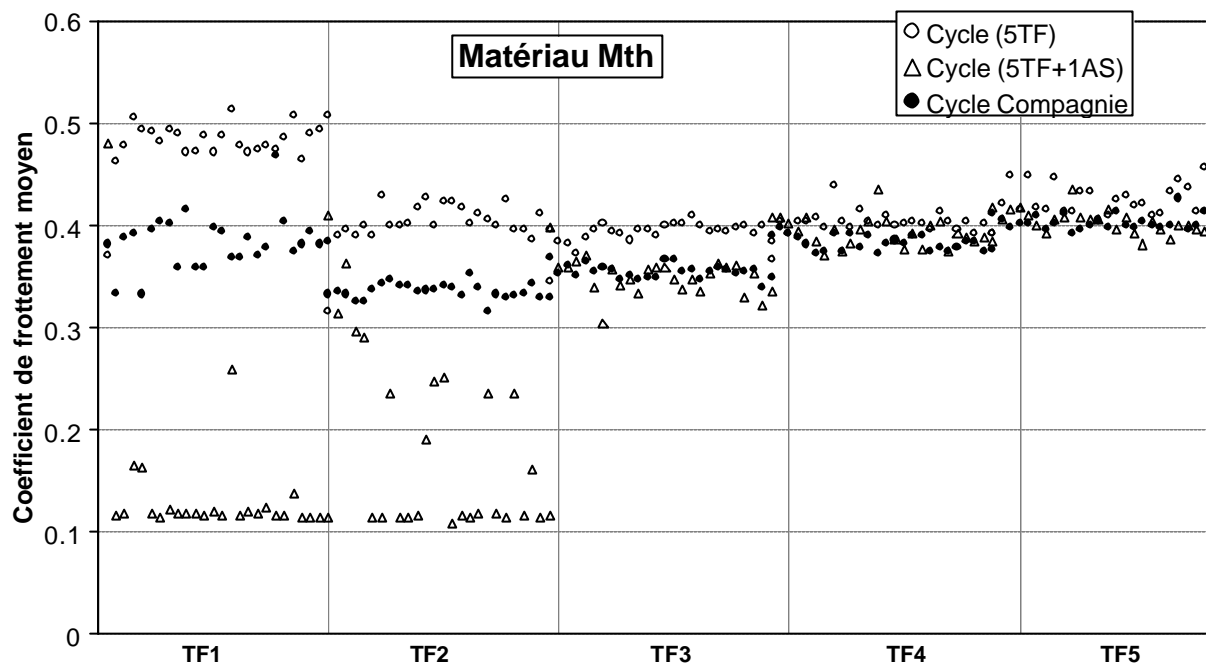


Fig. 7 : Coefficient de frottement des taxiages à froid lors des cycles (5TF), (5TF+1AS) et compagnie

Pour le matériau Mth l'atterrissage de service est à l'origine d'un frottement bas pour les deux premiers taxiages à froid. **Pour le matériau Mth les 5 taxiages à chaud sont à l'origine du frottement haut pendant les taxiages à froid du Cycle Compagnie suivant.** Contrairement au matériau M, les 5 taxiages à chaud semblent détruire les mécanismes, mis en place par l'atterrissage de service, conduisant au frottement bas des taxiages à froid.

Lors des taxiages à froid, les deux matériaux présentent une grande sensibilité à l'atterrissage de service précédent qui est à l'origine d'une chute très importante du coefficient de frottement lors du premier taxiage à froid pour le matériau M et lors des deux premiers taxiages à froid pour le matériau Mth.

En revanche les taxiages à chaud sont à l'origine d'un comportement totalement différent pour les 2 matériaux. Pour le matériau M ils confortent la tendance amorcée par l'atterrissage de service, alors que pour le matériau Mth ils sont à l'origine d'une remontée très importante du coefficient de frottement.

Cela laisse à penser que la sévérité très importante du contact lors de l'atterrissage de service (vitesse initiale de 16 m/s) et la température élevée (température finale de 300 – 325 °C) ont un impact identique sur les deux matériaux au niveau des mécanismes de frottement. En revanche lorsque la sévérité de contact est moindre (la vitesse initiale lors des taxiages à chaud varie de 1.6 à 4.8 m/s) une température élevée seule ne permet plus de « gommer » les différences de comportement des deux matériaux.

Lors de l'atterrissage de service les surfaces frottantes sont sollicitées si sévèrement que les taxiages à chaud n'influent pas sur le coefficient de frottement observé lors de l'atterrissage (Tableau 12).

Cycle	μ moyen de l'AS matériau M	μ moyen de l'AS matériau Mth
Cycle Compagnie	0.4	0.52
5TF + 1AS	0.4	0.53

Tableau 12 : Coefficient de frottement de l'atterrissage de service lors des cycles (5TF+1AS) et compagnie

En outre le coefficient de frottement des atterrissages de service enchaînés après le premier (cycles 5TF + 1AS, 5TF + 2AS etc...) restent identiques à celui du premier. On obtient les mêmes courbes de frottement instantané du premier au cinquième atterrissage enchaînés.

2.2.4.3. Conclusion

Les propriétés en usure et en frottement des deux matériaux ne sont pas modifiées de la même façon par l'histoire tribologique des surfaces frottantes

Pour le matériau M, les 5 taxiages à froid influencent de manière notable l'usure des freinages suivants.

En revanche, pour le matériau Mth, les 5 taxiages à chaud modifient fortement les coefficients de frottement des taxiages à froid du Cycle Compagnie suivant.

L'étude des surfaces frottantes et des débris d'usure peut apporter des éléments d'explication aux conséquences différentes de l'histoire tribologique sur le comportement des deux matériaux.

2.3. Caractérisation des surfaces frottantes et des débris d'usure

Après l'enchaînement de Cycles Compagnie les surfaces frottantes sont observées par microscopie optique avec un analyseur et un polariseur croisés. **Les deux matériaux présentent le même type de surface frottante après les Cycles Compagnie.**

Une vue globale (Fig. 8 et Fig. 9) fait apparaître une surface «brouillée » où l'on reconnaît des **fibres normales, obliques et parallèles plus ou moins polies et des zones d'accumulation de 3^{ème} corps noir pulvérulent ou gris clair compacté.**

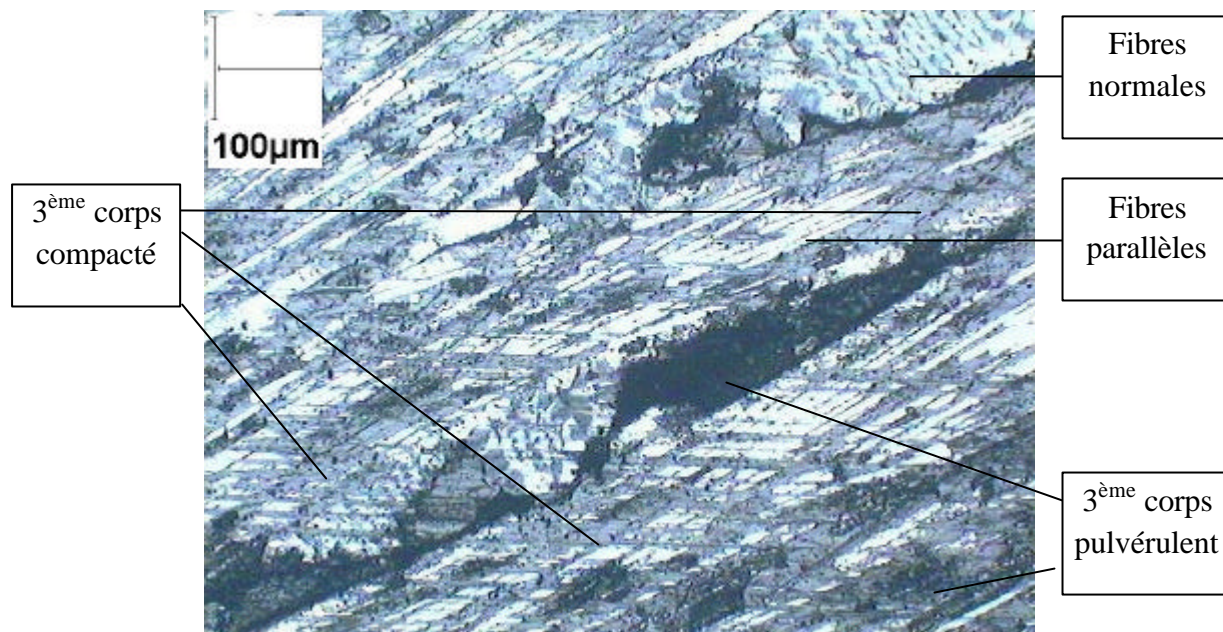


Fig. 8 : Observation au microscope optique avec analyseur et polariseur croisés de la surface de frottement du **matériau M** après l'enchaînement de Cycles Compagnie

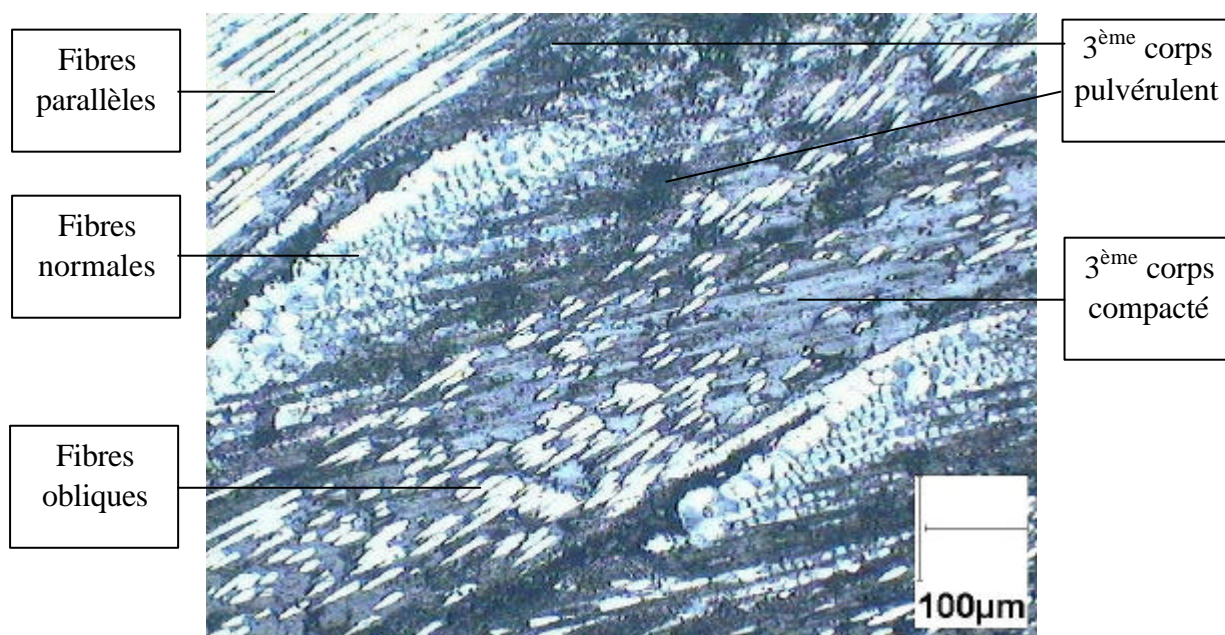


Fig. 9 : Observation au microscope optique avec analyseur et polariseur croisés de la surface de frottement du **matériau Mth** après l'enchaînement de Cycles Compagnie

Les fibres sont polies, avec de nombreuses stries dues au frottement. On observe des décohésions entre fibre et matrice (Fig. 10).

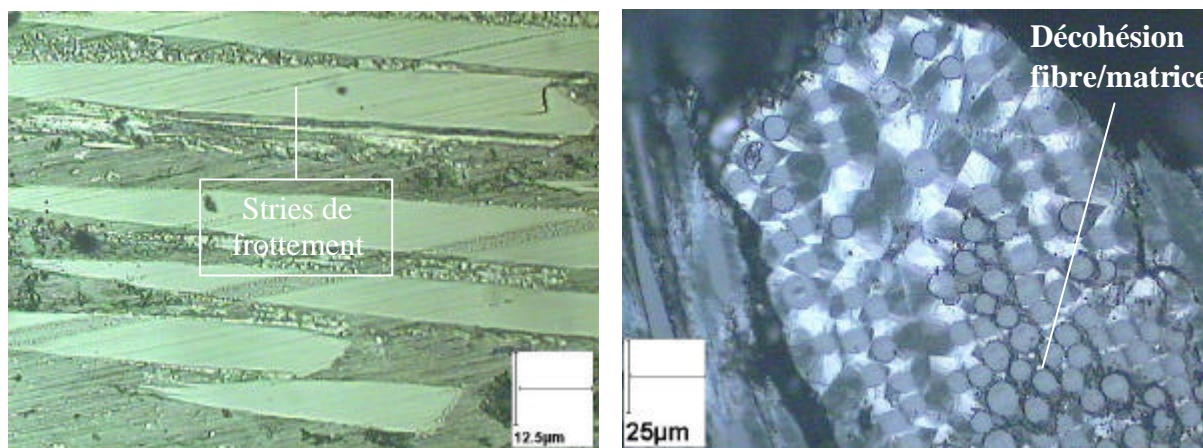


Fig. 10 : Observation au microscope optique avec analyseur et polariseur croisés de la surface de frottement après l'enchaînement de Cycles Compagnie – Fibres polies

Les surfaces des deux matériaux présentent des zones d'accumulation de 3^{ème} corps noir pulvérulent et gris clair compacté (Fig. 11).

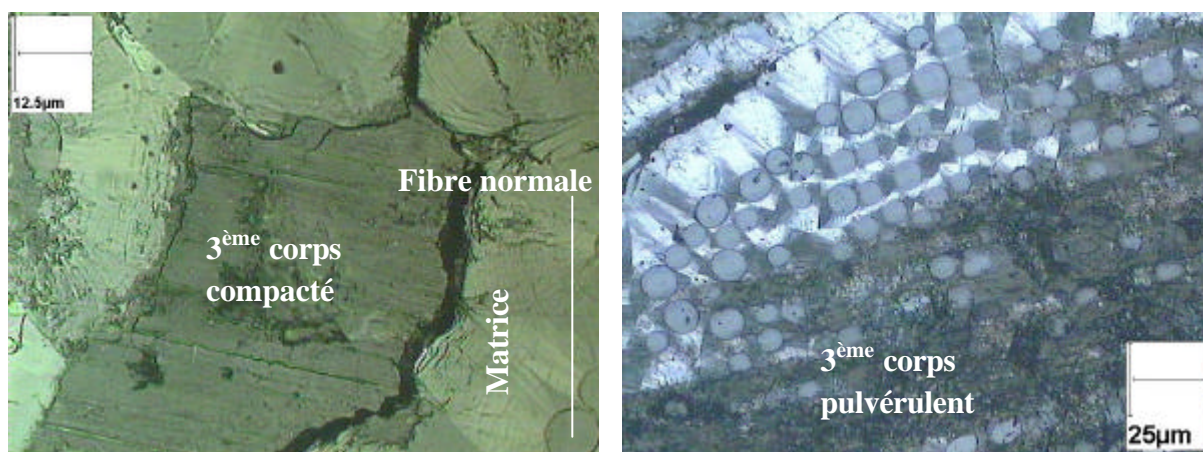


Fig. 11 : Observation au microscope optique avec analyseur et polariseur croisés de la surface de frottement après l'enchaînement de Cycles Compagnie – 3^{ème} corps

Après avoir observé le 3^{ème} corps présent sur les surfaces, nous avons aussi observé les débris d'usure générés lors des Cycles Compagnie récupérés dans l'enceinte après l'essai. Au microscope électronique à balayage les deux matériaux présentent les mêmes débris d'usure (Fig. 12). Ils sont constitués de deux populations : **des débris pulvérulents de taille micrométrique et des plaquettes pouvant avoir des dimensions millimétriques.**

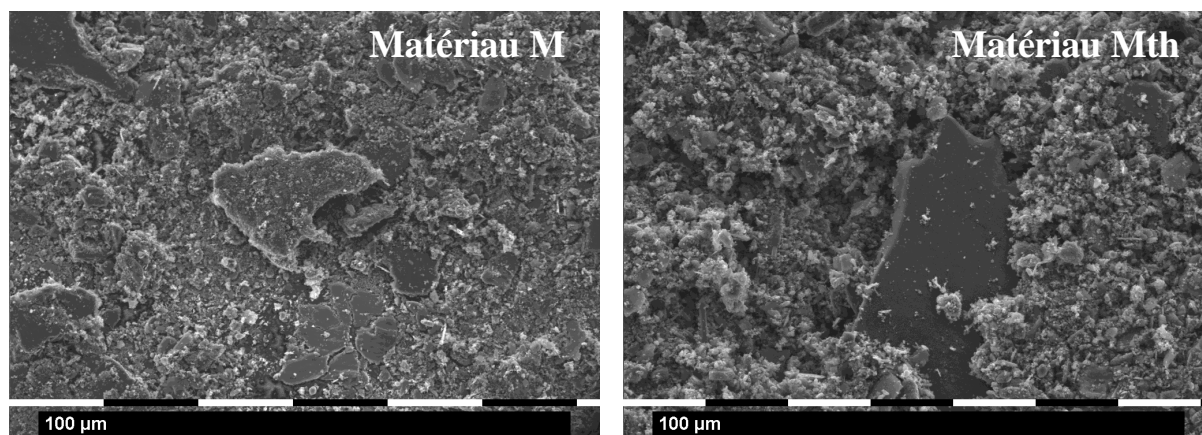


Fig. 12 : Observation MEB des débris d'usure après l'enchaînement des Cycles Compagnie

2.4. Conclusion

Les Cycles compagnies génèrent les mêmes surfaces frottantes et débris d'usure pour les deux matériaux. Or le comportement en usure et frottement de ces matériaux diffèrent notablement. Il apparaît nécessaire d'étudier l'évolution de ces surfaces et débris au cours d'un Cycle Compagnie.

3. Essais séquencés : approche des mécanismes d'usure

3.1. Protocoles d'essai et d'analyse

Les essais sont interrompus à différents moments du Cycle Compagnie : après le deuxième taxiage à froid, après le cinquième taxiage à froid et à différents instants de l'atterrissage de service. A chaque interruption, plusieurs caractérisations sont effectuées. Nous prélevons les débris d'usure et nous suivons l'évolution de zones repérées à l'aide des techniques classiques de microscopie.

Ces protocoles constitués de Cycle Compagnie séquencés sont appelés CyCie_Interrompu (Fig. 13).

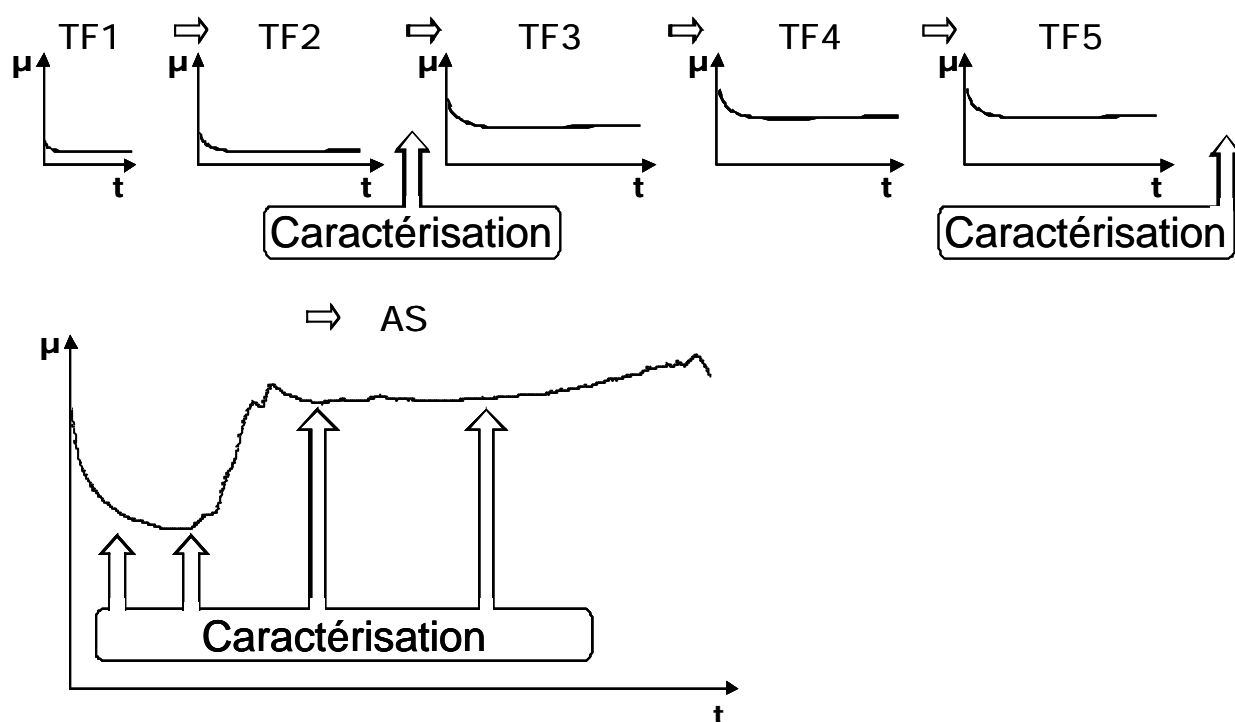


Fig. 13 : Protocole CyCie_Interrompu

Avant de réaliser les cycles interrompus un rodage des surfaces est effectué en enchaînant 12 Cycles Compagnie afin d'accommoder les surfaces frottantes.

3.2. Caractérisation des surfaces frottantes

3.2.1. Evolution des surfaces au cours du cycle

Les observations montrent que les surfaces frottantes des deux matériaux présentent la même évolution lors du Cycle Compagnie.

Sur les surfaces vierges la texture du matériau est aisément identifiable (Fig. 14a). Après le rodage (12 Cycles Compagnie), la surface est plus « brouillée » mais la texture reste identifiable (Fig. 14b).

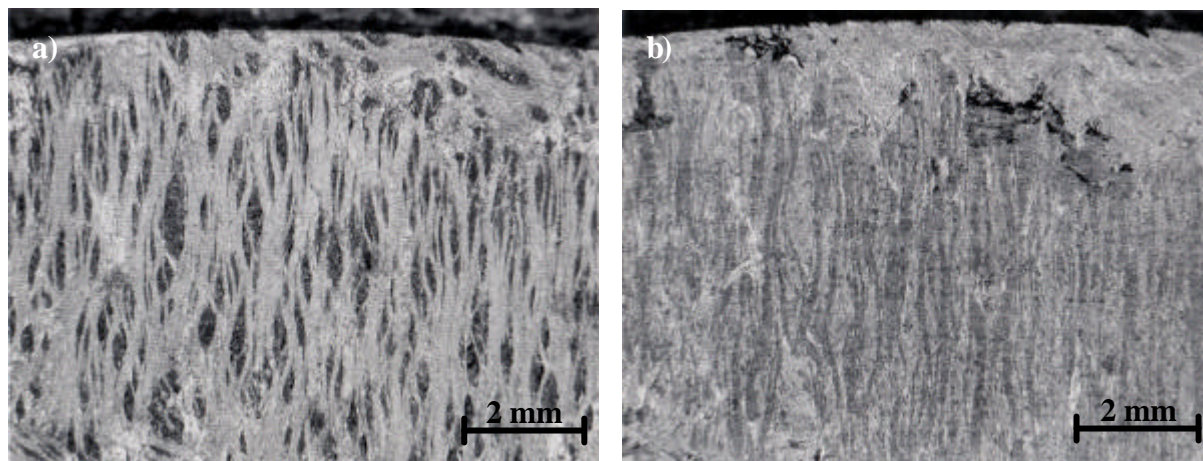


Fig. 14 : Observation à la binoculaire ; a) *surface vierge*, b) *surface après rodage (12 Cycles Compagnie)*

En outre des observations au MEB montrent une présence importante de particules sur les surfaces. Les 12 Cycles Compagnies complets ont certainement modifiés les surfaces, néanmoins on constate une évolution des surfaces au cours d'un Cycle Compagnie.

Les taxiages à froid modifient complètement l'aspect de la surface de frottement. La surface devient « brouillée » et la texture du 1^{er} corps n'est plus identifiable (Fig. 15a et Fig. 15b).

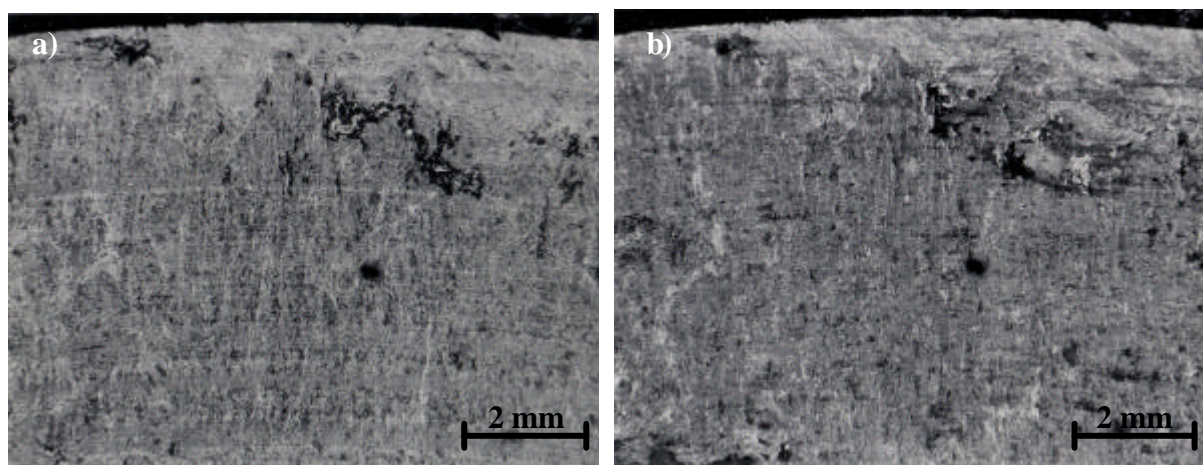


Fig. 15 : Observation à la binoculaire ; a) *surface après les 2 1^{ers} taxiages à froid*, b) *surface après les 5 taxiages à froid*

Lors de l'atterrissage de service la surface frottante se modifie au cours du freinage.

Le coefficient de frottement évolue lors de l'atterrissage. Au début il est de l'ordre de 0.3 et au bout de quelques secondes on assiste à une transition brutale vers un frottement haut (μ de l'ordre de 0.5 – 0.6). Avant la transition, c'est-à-dire tant que le coefficient de frottement est similaire à celui des derniers taxiages à froid, la surface présente le même aspect « brouillé » que celui des taxiages à froid (Fig. 16).

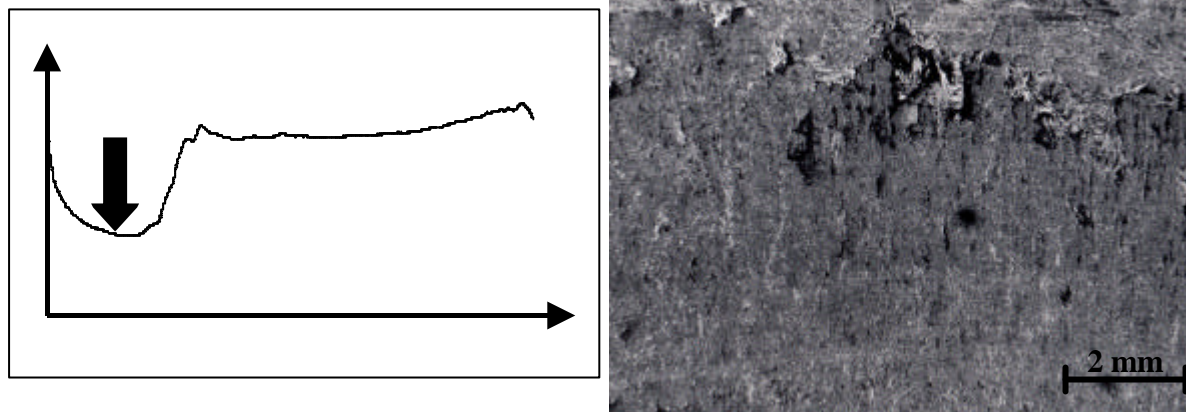


Fig. 16 : Observation à la binoculaire, surface obtenue *après les premières secondes de l'atterrissage de service*, avant la transition du coefficient de frottement ; $\mu \gg 0.3$

En revanche dès que la transition du coefficient de frottement est passée, la texture du 1^{er} corps devient immédiatement identifiable (Fig. 17a). Ensuite cette tendance s'accroît jusqu'à la fin de l'atterrissage de service (Fig. 17b).

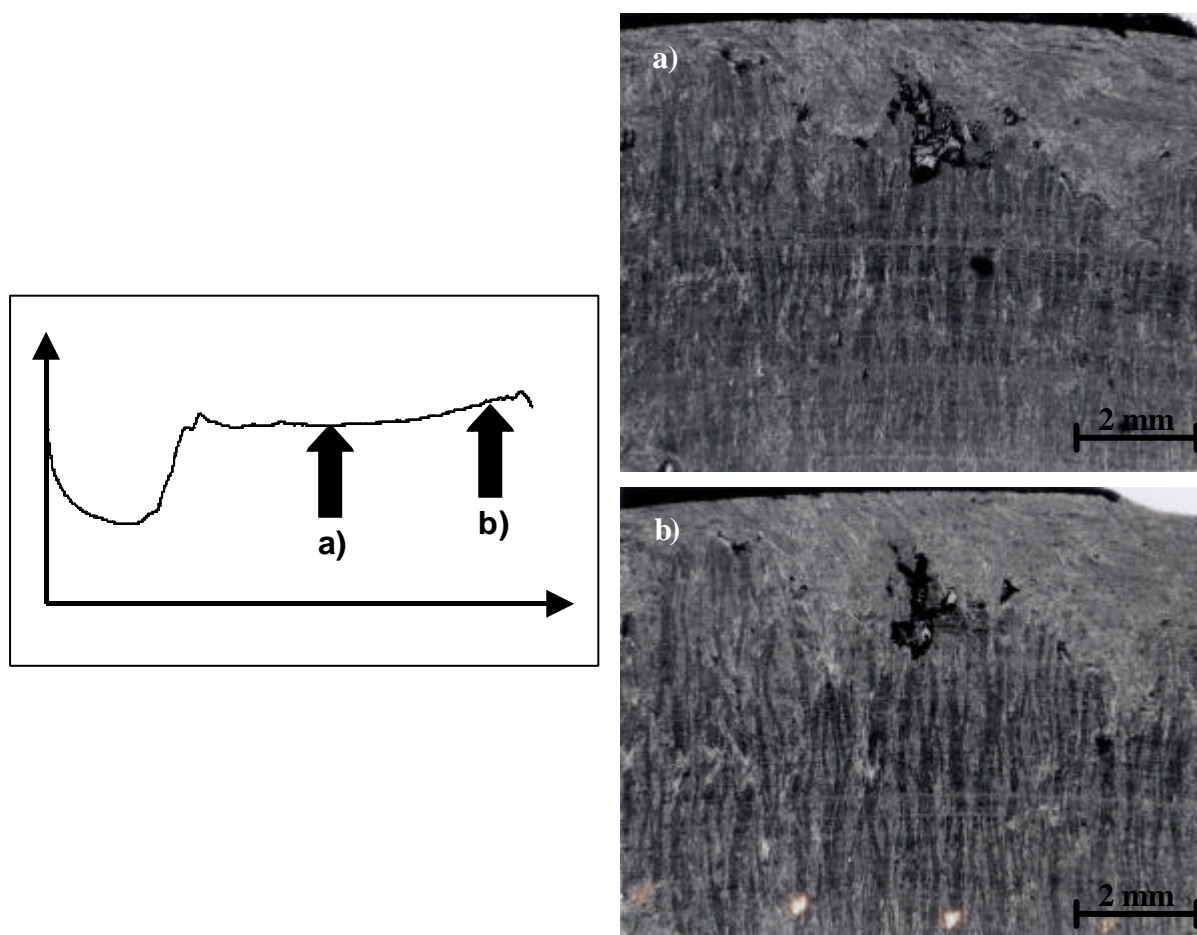


Fig. 17 : Observation à la binoculaire, surface obtenue *après transition du coefficient de frottement lors de l'atterrissage de service*, a) quelques secondes après la transition, b) en fin d'atterrissage ; $\mu \gg 0.5$

Pour mieux comprendre ce qu'il se passe au niveau des surfaces, des observations au microscope électronique à balayage ont été menées (Fig. 19).

Comme les éprouvettes ne pouvaient pas être découpées car elles étaient utilisées pour le cycle interrompu suivant, des répliques ont été réalisées pour garder une trace de l'évolution des surfaces. Pour réaliser ces répliques on utilise un polymère que l'on ramollit avec un solvant avant de le plaquer sur la surface. Le solvant s'évapore et le polymère se rigidifie. On enlève ensuite la bande de polymère (Fig. 18). Ces répliques fournissent **un négatif de la surface**.

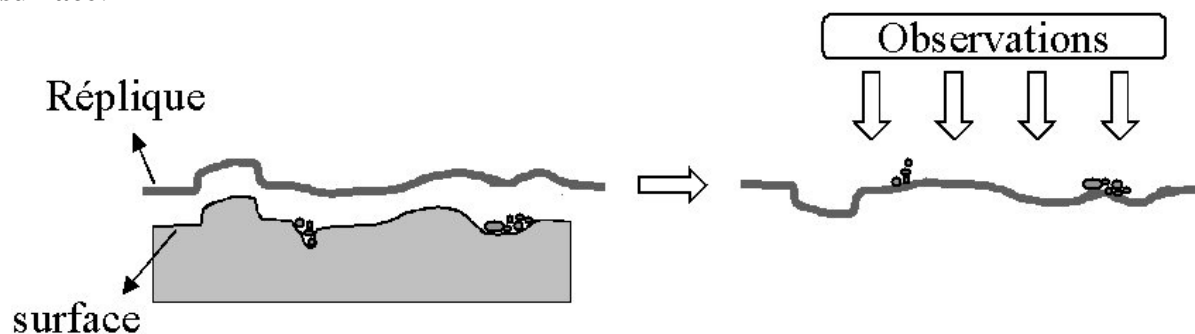


Fig. 18 : Obtention et observation des répliques de surfaces

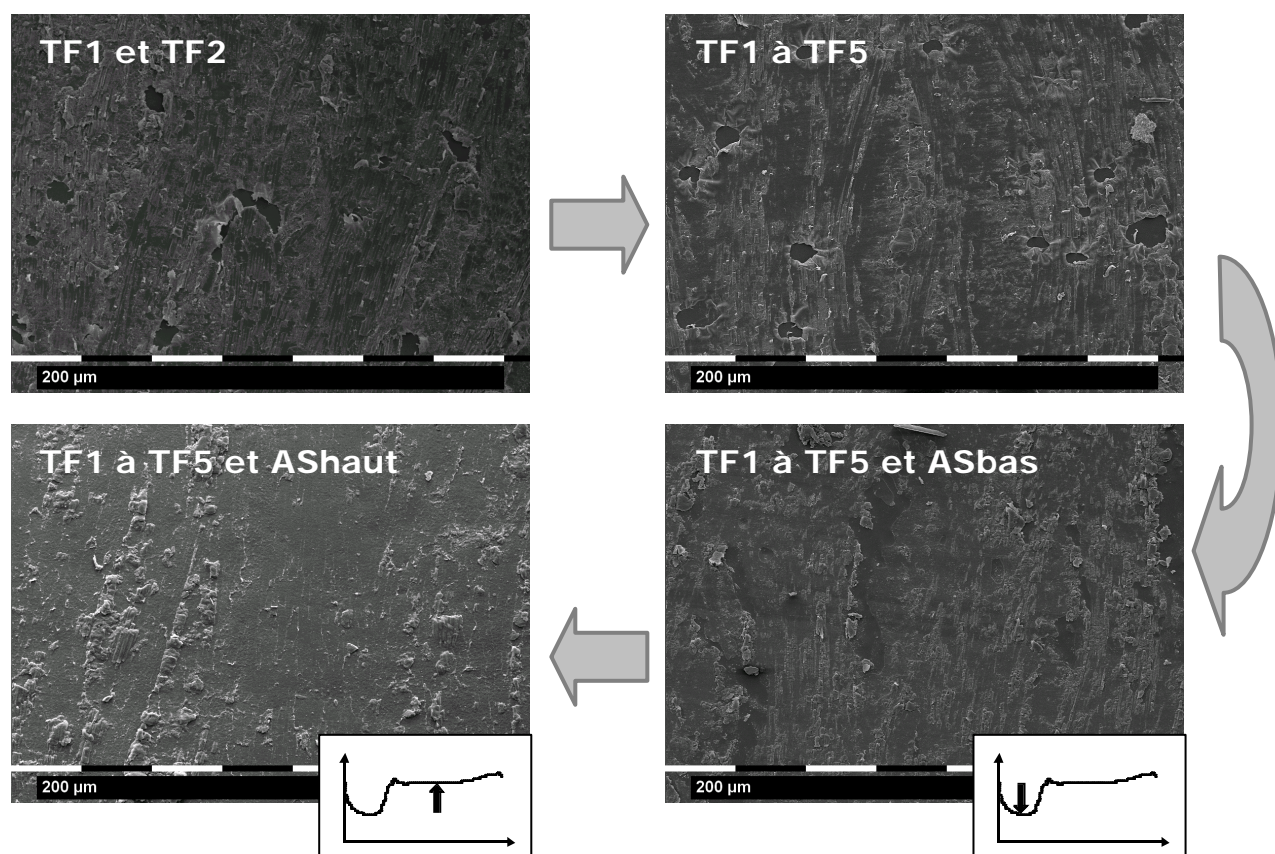


Fig. 19 : Observations au MEB des répliques de surface, évolution des surfaces frottantes lors du cycle

Deux observations majeures peuvent être faites :

1. On constate un polissage progressif des surfaces
2. Quel que soit l'essai, on obtient une quantité importante de particules agglomérées qui sont réparties sur des sites privilégiés en rapport avec la texture du 1^{er} corps

3.2.2. Polissage progressif des surfaces

Le phénomène de polissage est en étroite relation avec la sévérité de contact et le coefficient de frottement.

En effet lors des taxiages à froid, les 2 premiers taxiages engendrent la formation de surfaces « brouillées » sur lesquelles on observe une quantité importante de particules réparties sur toute la surface. Cependant on remarque aussi des zones où il y a un début de polissage (Fig. 20)

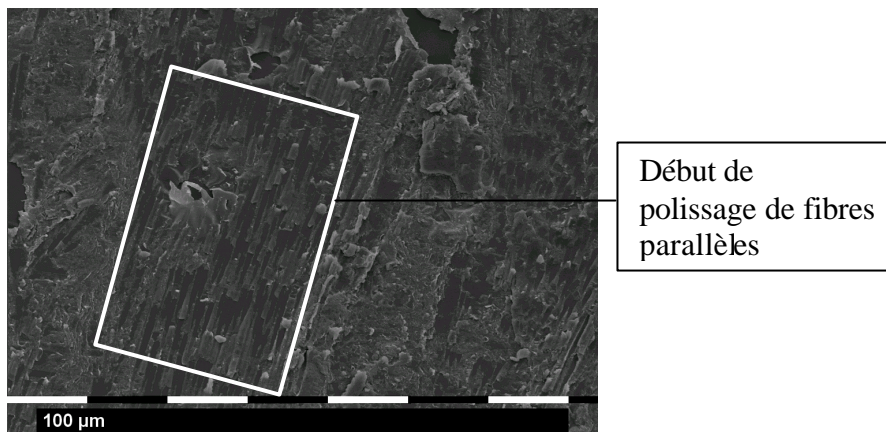


Fig. 20 : Observations au MEB de la réplique de surface après les 2 premiers taxiages à froid

Les taxiages à froid suivants, dont la sévérité de contact et le coefficient de frottement sont plus importants, produisent toujours des particules au niveau de la surface mais sont aussi à l'origine d'un polissage plus accentué (Fig. 21).

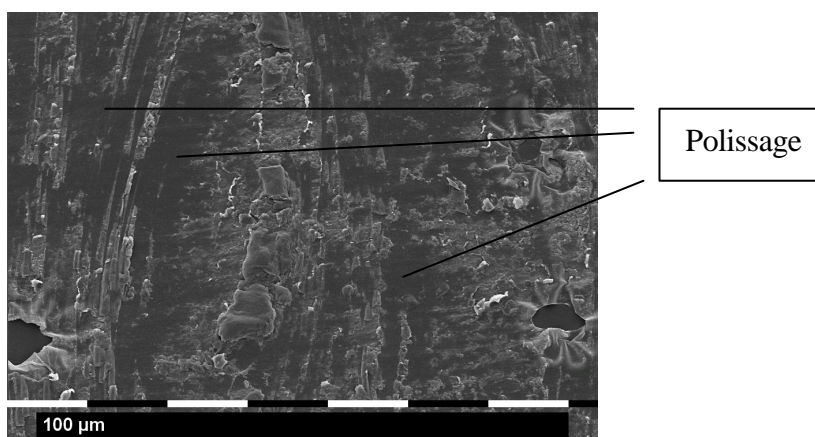


Fig. 21 : Observations au MEB de la réplique de surface après les 5 premiers taxiages à froid

Lors des tout premiers instants de l'**atterrissage de service**, le frottement est « bas » ($\mu \approx 0.3$). Il se forme une surface très proche de celle des 5 taxiages à froid. Or après la transition du coefficient de frottement ($\mu \approx 0.5$), le polissage est beaucoup plus accentué (Fig. 22).

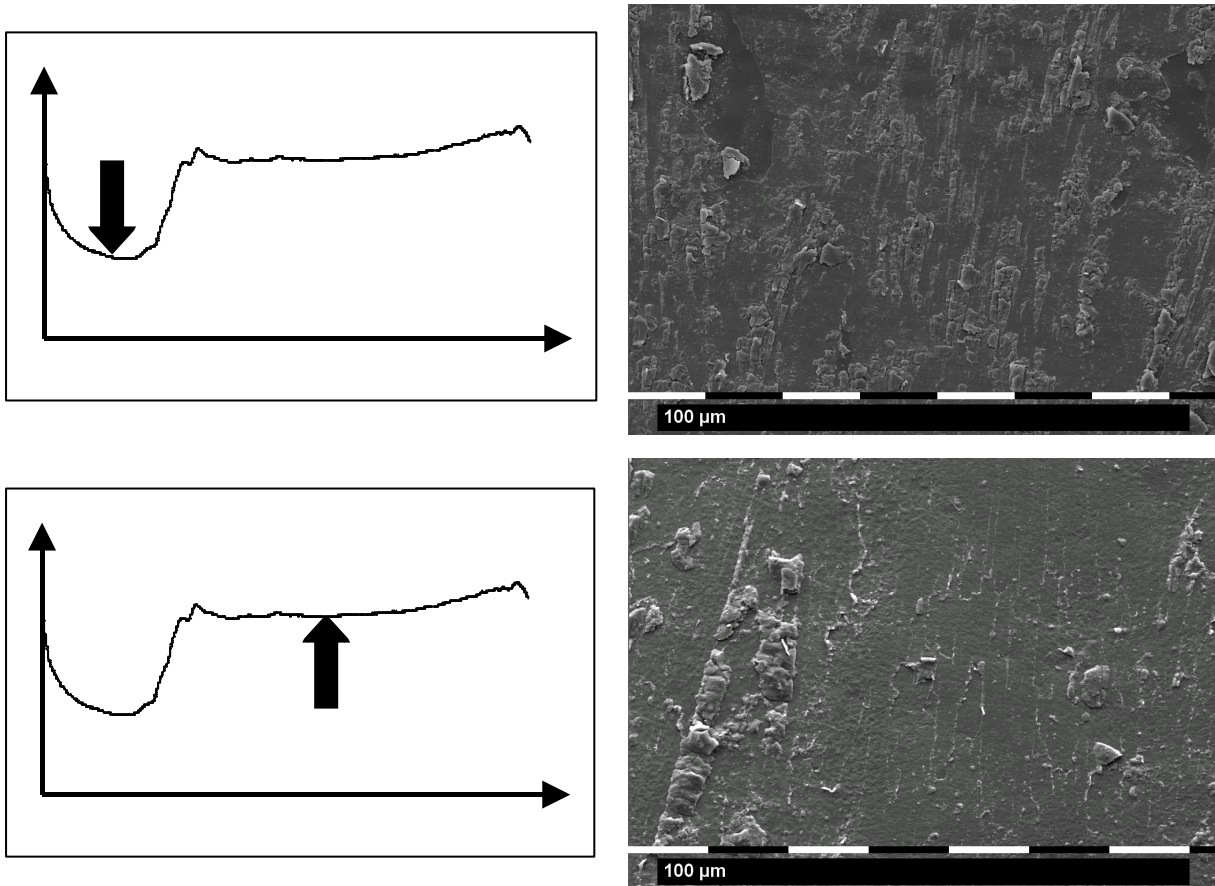


Fig. 22 : Observations au MEB des répliques de surface avant et après la transition du coefficient de frottement lors de l'atterrissage de service

Les observations au microscope optique réalisées à la fin de l'atterrissage de service révèlent bien le polissage des fibres (Fig. 23).

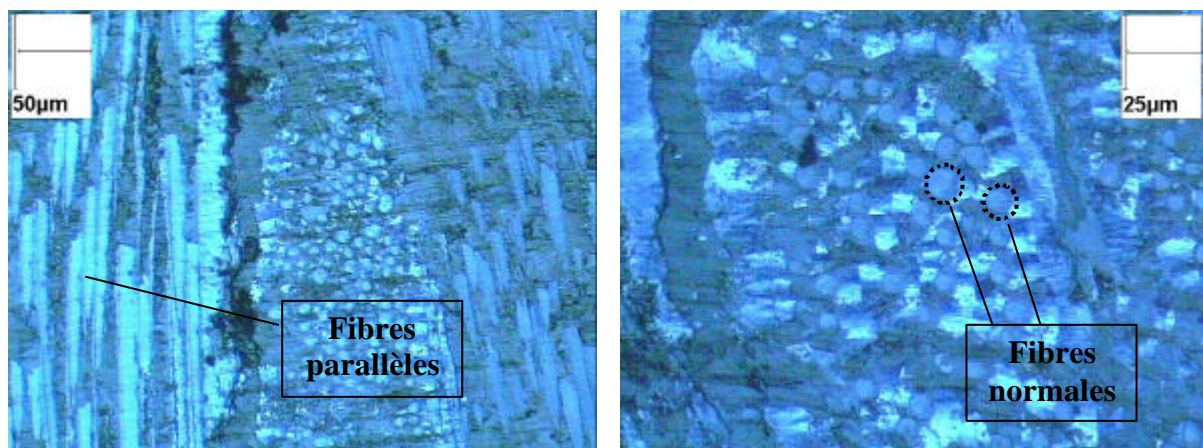


Fig. 23 : Observation au microscope optique des surfaces avec polariseur et analyseur croisés après l'atterrissage de service ; fibres normales et parallèles polies

3.2.3. Sites d'accumulation du 3^{ème} corps

Les répliques des surfaces nous montrent une présence importante de 3^{ème} corps sur les surfaces. Or on remarque que plus on avance dans le Cycle Compagnie plus le 3^{ème} corps s'accumule sur des sites en rapport avec la texture du matériau.

En effet, les surfaces des matériaux vierges présentent des macro-porosités au niveau des frontières entre faisceaux de fibres normales et parallèles et des frontières entre nappes de fibres parallèles de direction différente (Fig. 24).

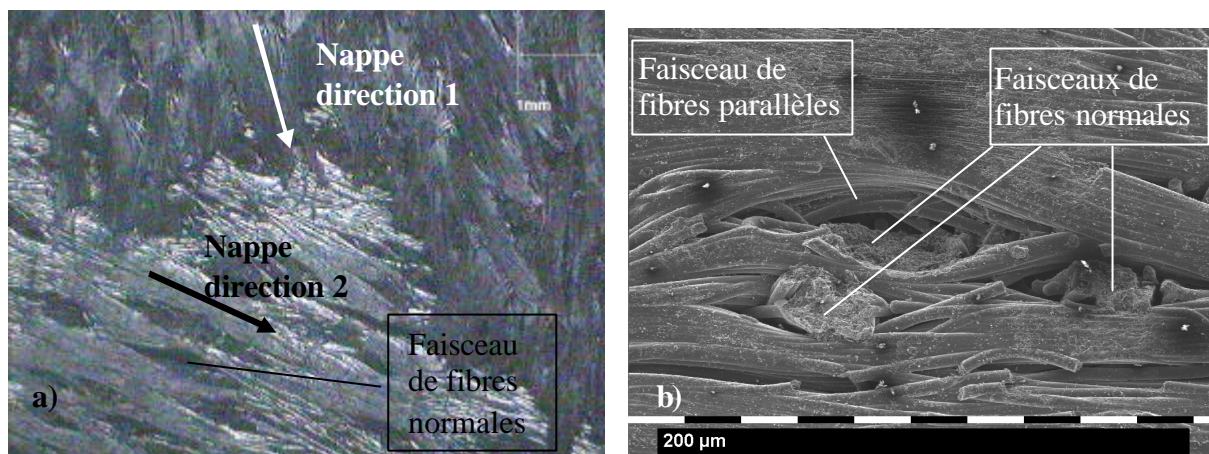


Fig. 24 : Observations au microscope optique (a) et au MEB (b) des surfaces vierges

Lors du frottement l'agglomération des particules se fait de manière privilégiée au niveau de ces deux sites (Fig. 25 et Fig. 26) Cependant, les particules de 3^{ème} corps peuvent aussi s'agglomérer dans des «cavités» créées par la rupture de bouts de fibres parallèles (Fig. 27).

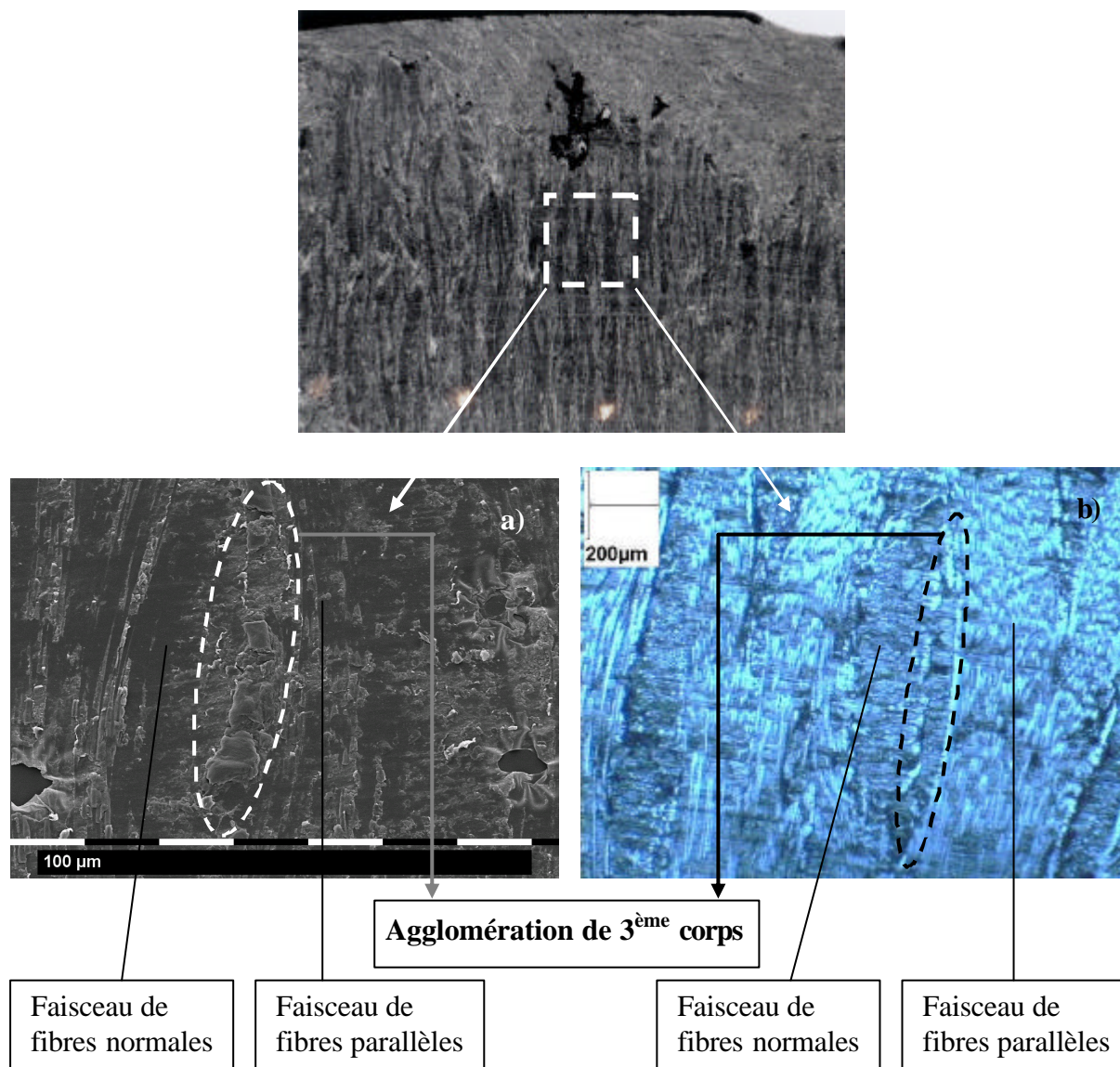


Fig. 25 : Observations de la réplique de surface au MEB (a) et de la surface au microscope optique (b) après frottement, agglomération du 3^{ème} corps à la frontière entre faisceaux de fibres normales et de fibres parallèles

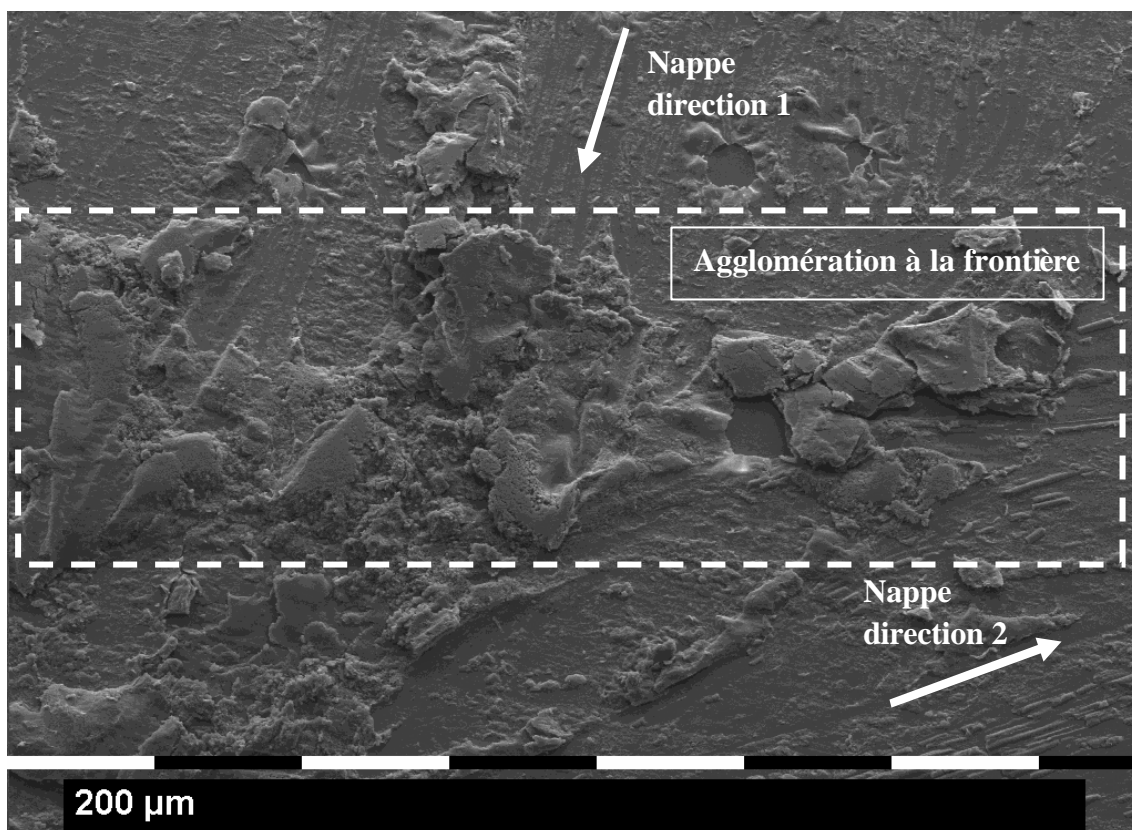


Fig. 26 : Observation de la réplique de surface au MEB après frottement, agglomération du 3^{ème} corps à la frontière entre nappes de fibres parallèles de direction différente

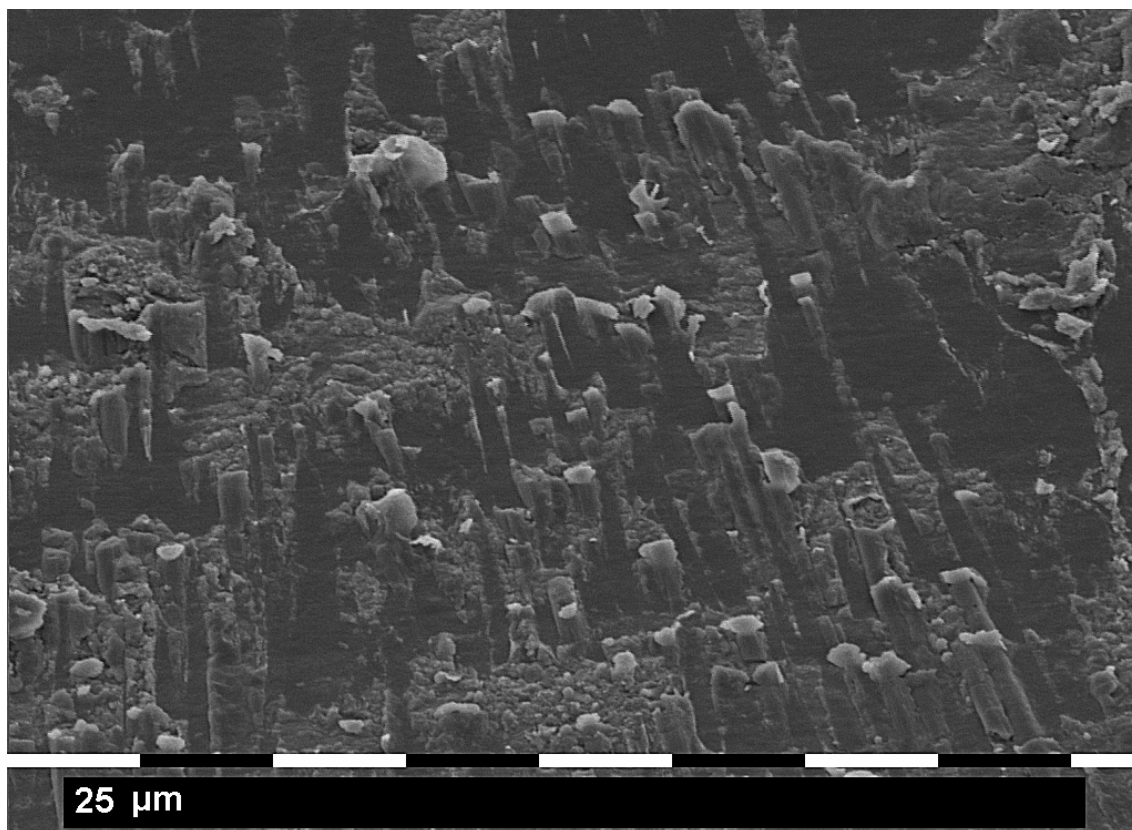


Fig. 27 : Observation de la réplique de surface au MEB après frottement, agglomération du 3^{ème} corps dans les « cavités » laissées par les bouts de fibres parallèles arrachés

Plus on avance dans le Cycle Compagnie, plus le 3^{ème} corps s'accumule sur des sites en relation avec la texture du 1^{er} corps et ces phénomènes atteignent leur maximum lors de l'atterrissage de service. En effet les surfaces se polissent au cours du cycle, et ne sont plus assez rugueuses pour piéger les particules de 3^{ème} corps qui s'accumulent naturellement dans les macro-porosités ou dans les cavités apparaissant après les ruptures de fibres.

3.2.4. Circulation du 3^{ème} corps

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, lors du frottement les macro-porosités (dont les dimensions caractéristiques vont de 0.1 à 2 mm) ont une influence non négligeable sur la « vie » des particules piégées dans le contact (3^{ème} corps).

Cependant le remplissage des macro-porosités ne semble pas être en relation directe avec la sollicitation que subissent les surfaces frottantes. En effet à tout moment du Cycle Compagnie les macro-porosités peuvent ne rien contenir (les fibres du 1^{er} corps, avec leur gaine de pyrocarbone, sous la surface frottante sont apparentes) et/ou contenir du 3^{ème} corps noir pulvérulent et/ou du 3^{ème} corps gris clair compacté (Fig. 28 et Fig. 29).

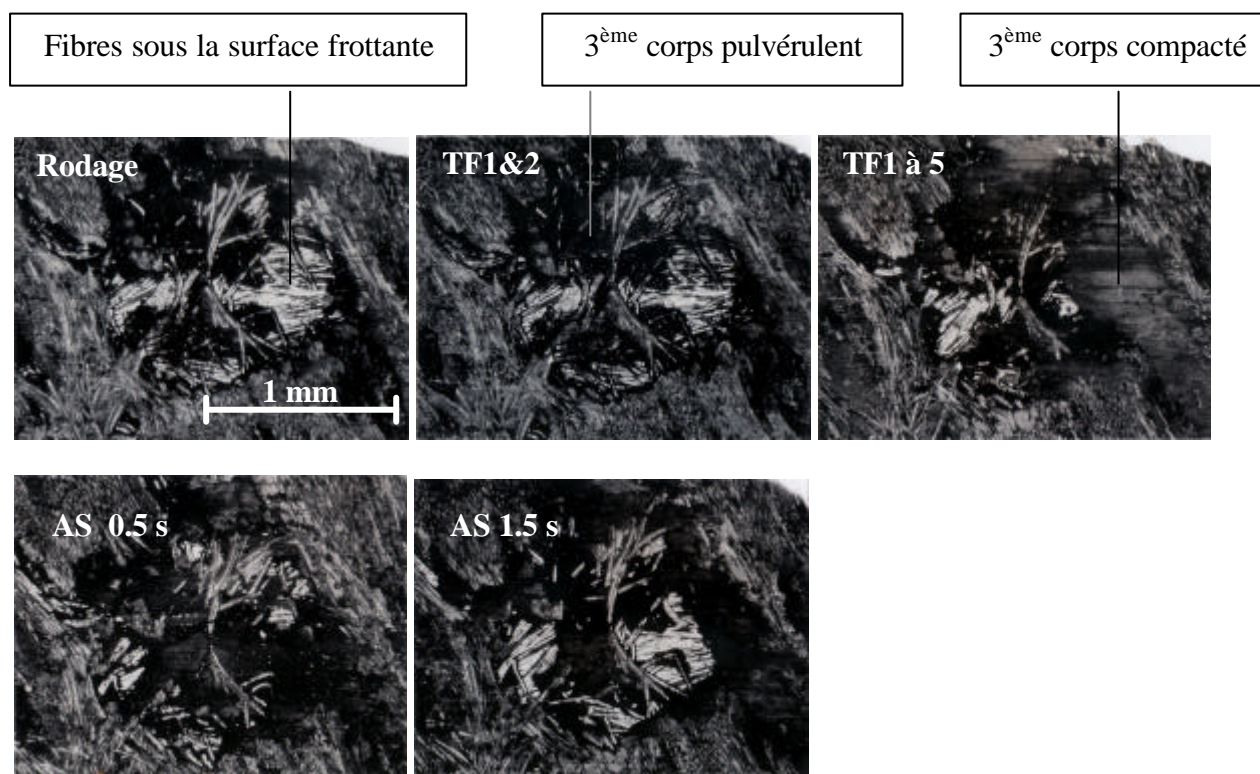


Fig. 28 : Observation à la binoculaire d'une macro-porosité après rodage (12 Cycle Compagnie) et à divers instants du Cycle Compagnie pour le **matériau M**

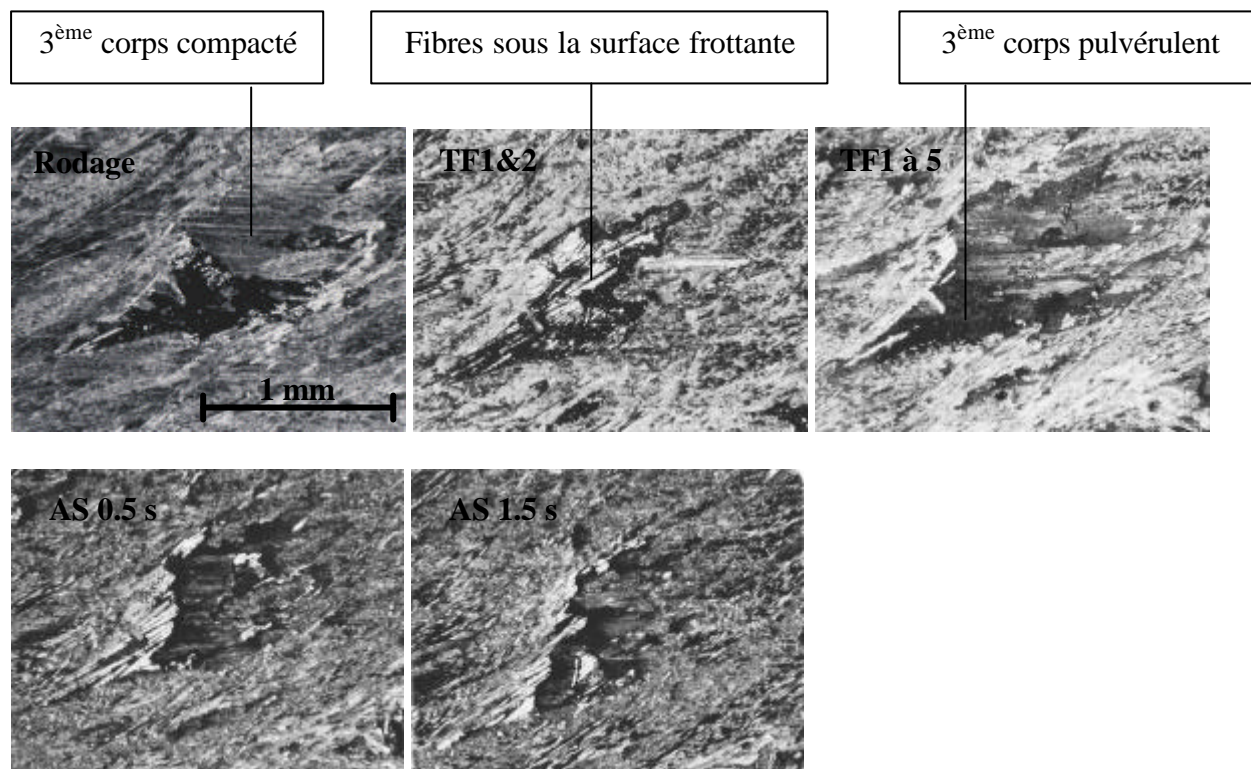


Fig. 29 : Observation à la binoculaire d'une macro-porosité après rodage (12 Cycle Compagnie) et à divers instants du Cycle Compagnie pour le *matériau Mth*

Les macro-porosités jouent plusieurs rôles. Tout d'abord elles piègent les particules et forment ainsi des « réservoirs » de particules pouvant atteindre des tailles conséquentes (Fig. 30).

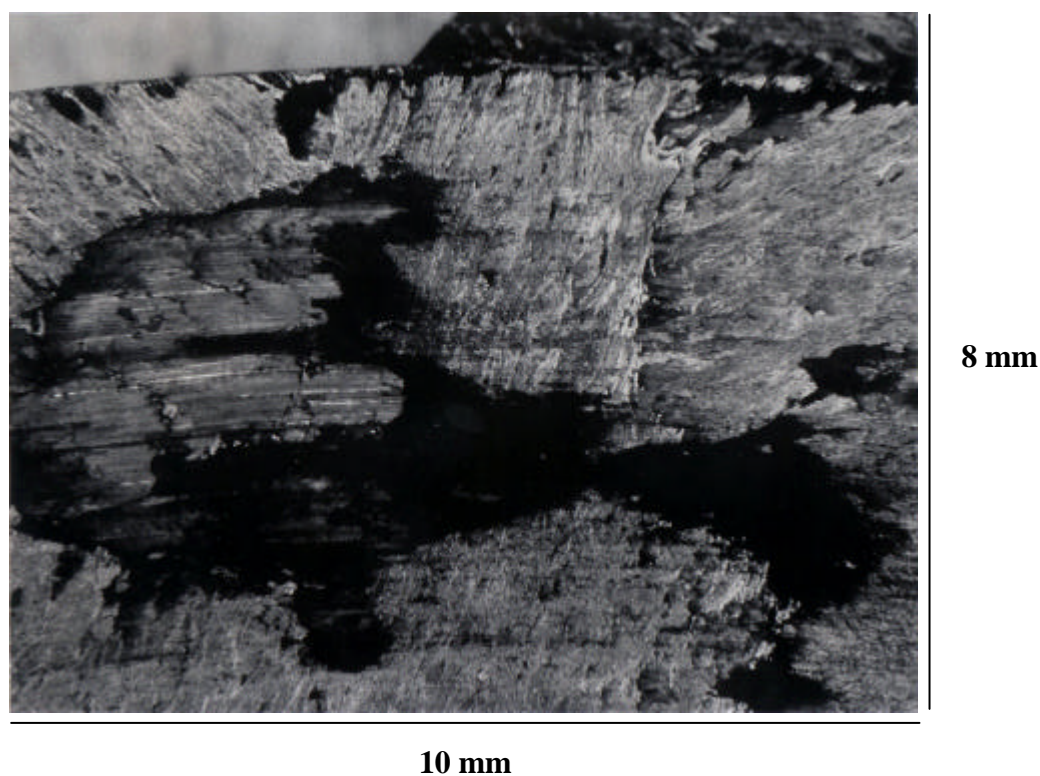


Fig. 30 : Observation à la binoculaire d'un « réservoir » de particules

Ces particules sous forme de poudre noire emplissent peu à peu les macro-porosités. Lorsqu'elles atteignent la surface frottante elles sont compactées et forment un **film composé de strates** (Fig. 31).

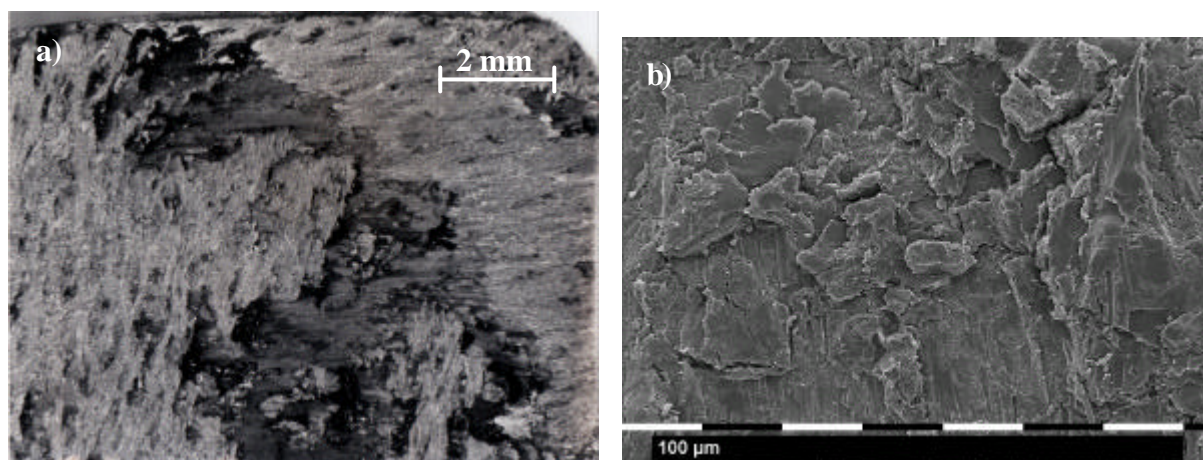


Fig. 31 : Compactage en forme de strate des particules piégées dans une macro-porosité ; observation à la binoculaire (a), observation au MEB d'une réplique de surface au niveau d'une macro-porosité(b)

Après avoir atteint la surface frottante une partie des particules peut être éjectée de la macro-porosité et remise en circulation dans le contact (Fig. 32).

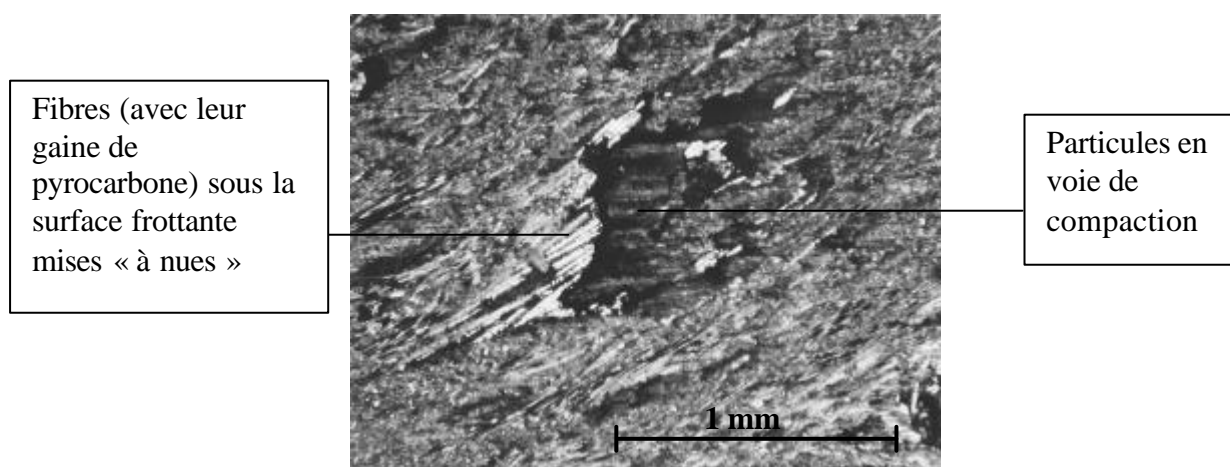


Fig. 32 : Observation à la binoculaire, rôle des macro-porosité dans la circulation du 3^{ème} corps

En revanche le comportement du 3^{ème} corps hors des macro-porosités diffère notablement pour les deux matériaux. Pour le **matériau Mth** ces particules remises en circulation dans le contact peuvent avoir des **trajectoires privilégiées entre deux macro-porosités** (Fig. 33). Pour le matériau M on n'observe quasiment pas ce phénomène.

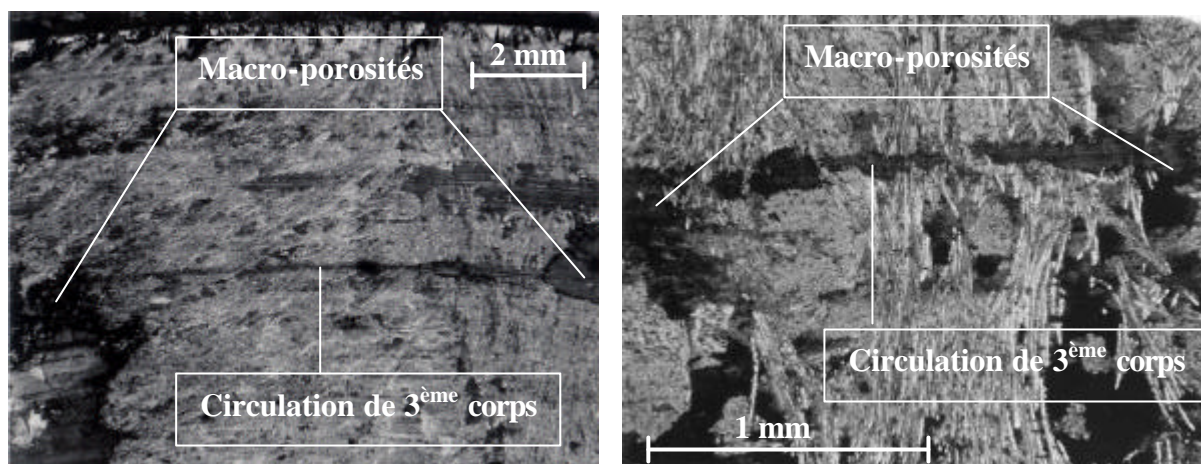


Fig. 33 : Observation à la binoculaire, voie privilégiée de circulation du 3^{ème} corps entre porosités pour le matériau Mth

En outre sur ces trajectoires privilégiées, le 3^{ème} corps du matériau Mth présente une adhérence importante au 1^{er} corps. Une réplique de surface laisse un grand nombre de particules sur ces trajectoires (Fig. 34).

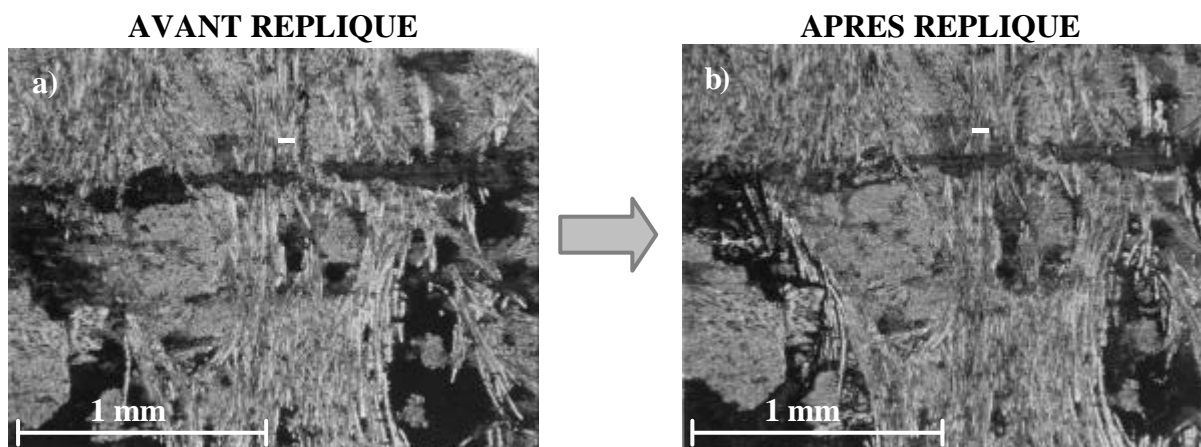


Fig. 34 : Observation à la binoculaire, voie privilégiée de circulation du 3^{ème} corps entre porosités pour le matériau Mth ; avant réplique de surface (a) ; après réplique de surface (b)

Les répliques de surface fournissent des informations qualitatives sur l'« adhérence » des particules formant le 3^{ème} corps au 1^{er} corps. Elles permettent d'établir une hiérarchie en fonction du type de 3^{ème} corps. En allant **du moins adhérent au plus adhérent** on obtient :

1. 3^{ème} corps noir pulvérulent (Fig. 35),
2. 3^{ème} corps compacté lors des taxiages à froid et du début de l'atterrissage de service avant la transition du coefficient de frottement (Fig. 36),
3. 3^{ème} corps compacté lors de l'atterrissage de service après la transition du coefficient de frottement (Fig. 37).

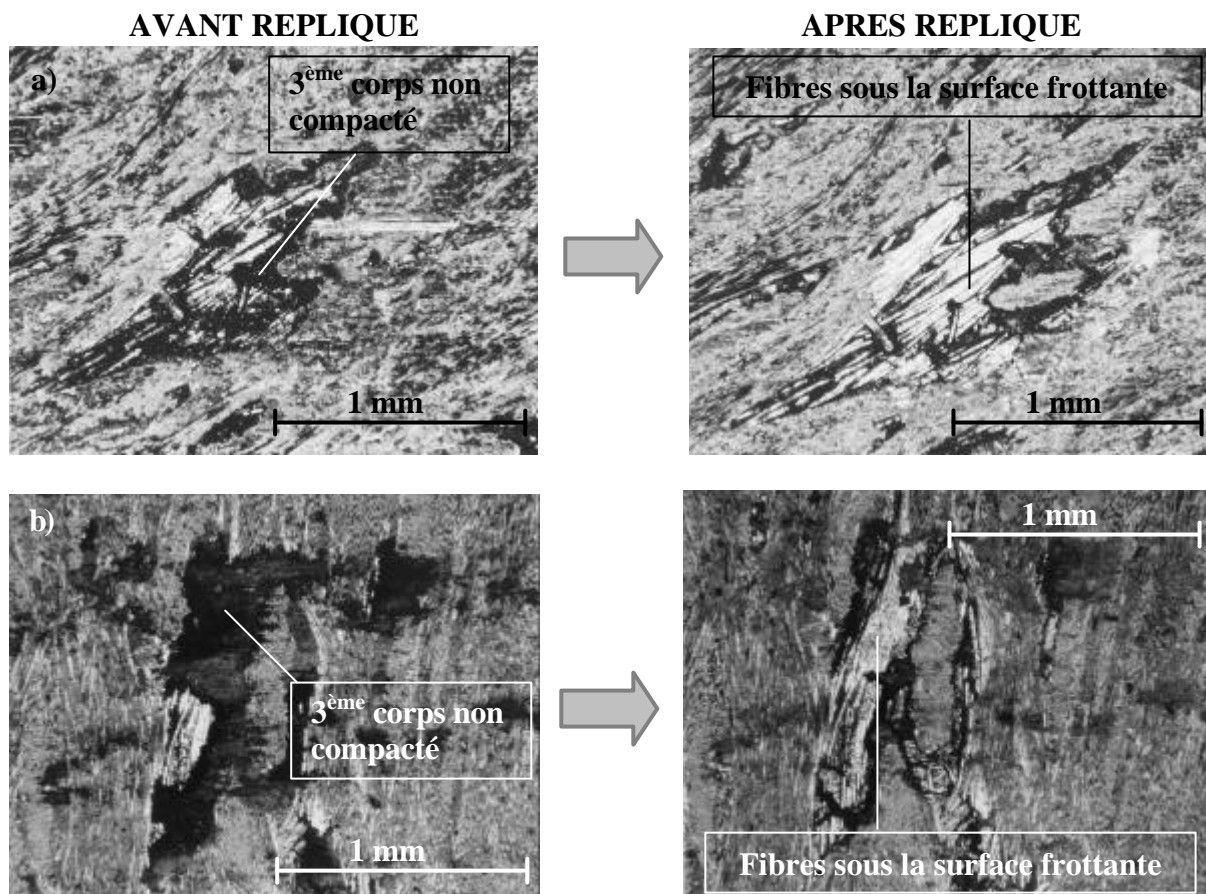


Fig. 35 : Observation à la binoculaire des surfaces de frottement avant et après réplique ; adhérence du 3^{ème} corps non compacté après les 2 1ers taxiages à froid (a) et après le début de l'atterrissage de service avant la transition du coefficient de frottement (b)

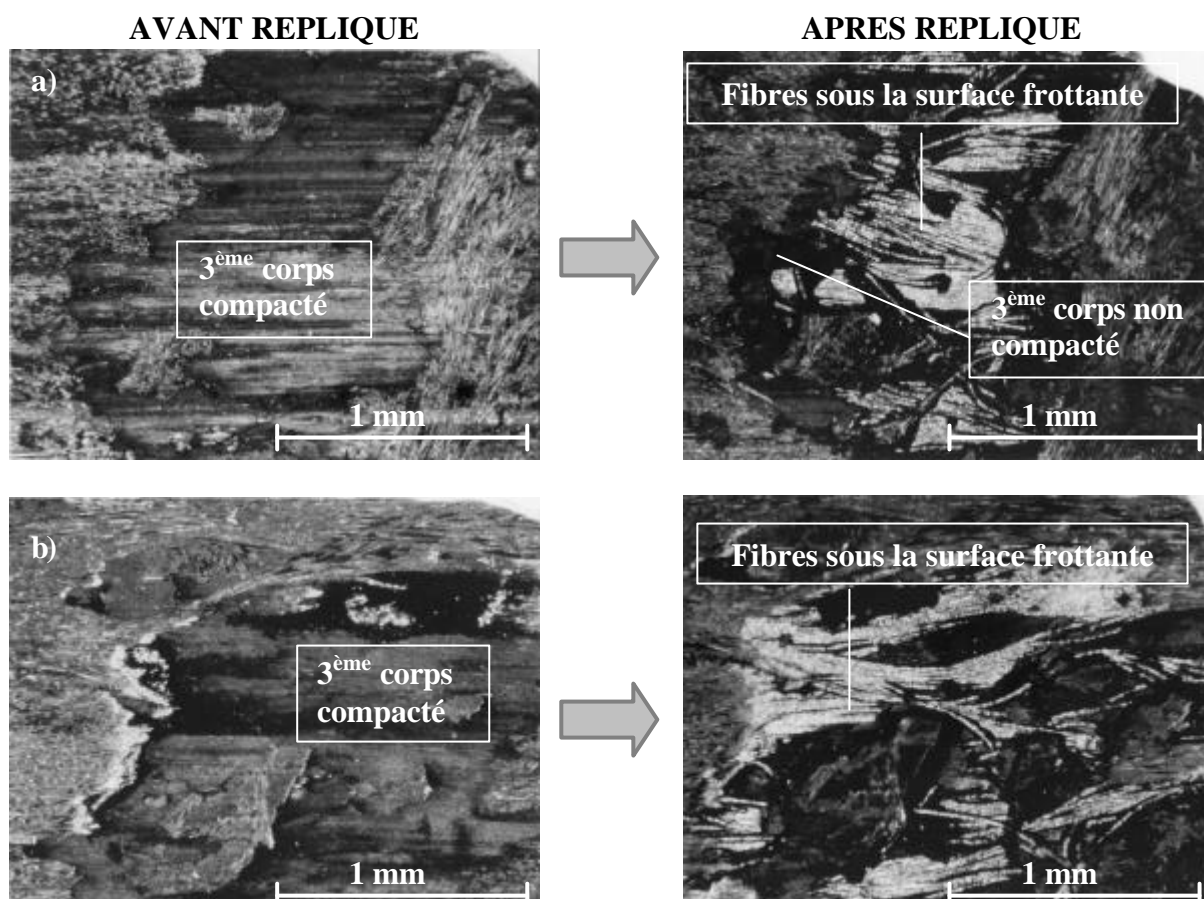


Fig. 36 : Observation à la binoculaire des surfaces de frottement avant et après réplique ; adhérence du **3^{ème} corps compacté** après les 5 taxiages à froid (a) et après le début de l'atterrissage de service avant la transition du coefficient de frottement (b)

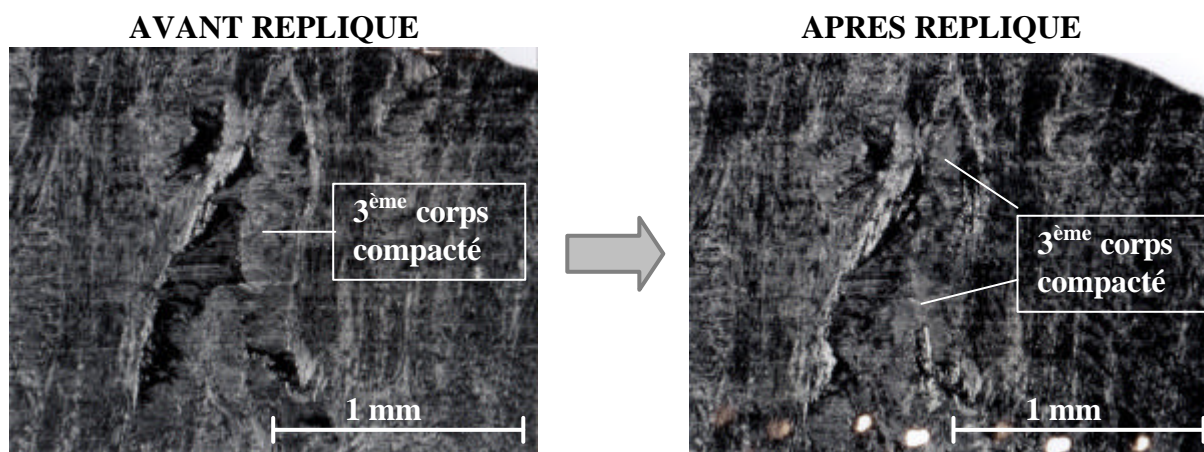


Fig. 37 : Observation à la binoculaire des surfaces de frottement avant et après réplique ; adhérence du **3^{ème} corps compacté** après la transition du coefficient de frottement lors l'atterrissage de service

3.2.5. Conclusion

Les surfaces frottantes des deux matériaux présentent la même évolution lors du Cycle Compagnie.

Tous les freinages du Cycle Compagnie polissent les surfaces frottantes. Cependant ce polissage s'accroît progressivement au cours du cycle pour atteindre son maximum lors de la phase de frottement haut de l'atterrissage de service.

Des particules sont présentes sur les surfaces et forment un 3^{ème} corps qui, selon qu'il soit pulvérulent ou compacté, n'a pas la même adhérence au 1^{er} corps. En allant du moins adhérent au plus adhérent on observe :

1. 3^{ème} corps noir pulvérulent,
2. 3^{ème} corps compacté lors des taxiages à froid et du début de l'atterrissage de service avant la transition du coefficient de frottement,
3. 3^{ème} corps compacté lors de l'atterrissage de service après la transition du coefficient de frottement.

Plus on avance dans le Cycle Compagnie, plus le 3^{ème} corps s'accumule sur des sites en relation avec la texture du 1^{er} corps et ce phénomène atteint son maximum lors de l'atterrissage de service. En effet, les surfaces se polissent au cours du cycle, et ne sont plus assez rugueuses pour piéger les particules de 3^{ème} corps qui s'accumulent naturellement dans les cavités apparaissant après les ruptures de fibres et dans les macro-porosités. Ces dernières forment des « réservoirs » importants de particules dans lesquels le 3^{ème} corps pulvérulent emplit peu à peu les macro-porosités. Lorsqu'il atteint la surface frottante il est compacté et forme un film composé de strates et peut être éjecté de la macro-porosité et remis en circulation dans le contact. Cependant le remplissage des macro-porosités n'est pas en relation directe avec la sollicitation que subissent les surfaces frottantes.

Pour le matériau Mth ces particules remises en circulation peuvent avoir des trajectoires privilégiées entre deux macro-porosités et former des traînées.

3.3. Caractérisation des débris d'usure

Les débris d'usure sont récupérés dans l'enceinte immédiatement après l'essai et sont stockés dans des tubes à essais fermés hermétiquement.

Les débris d'usure obtenus présentent deux populations : des particules pulvérulentes sans forme caractéristique de dimensions micrométriques (voire sub-micrométriques) et des plaquettes de dimensions très variées.

Au cours des cycles interrompus nous observons la même évolution pour les deux matériaux M et Mth (Fig. 38).

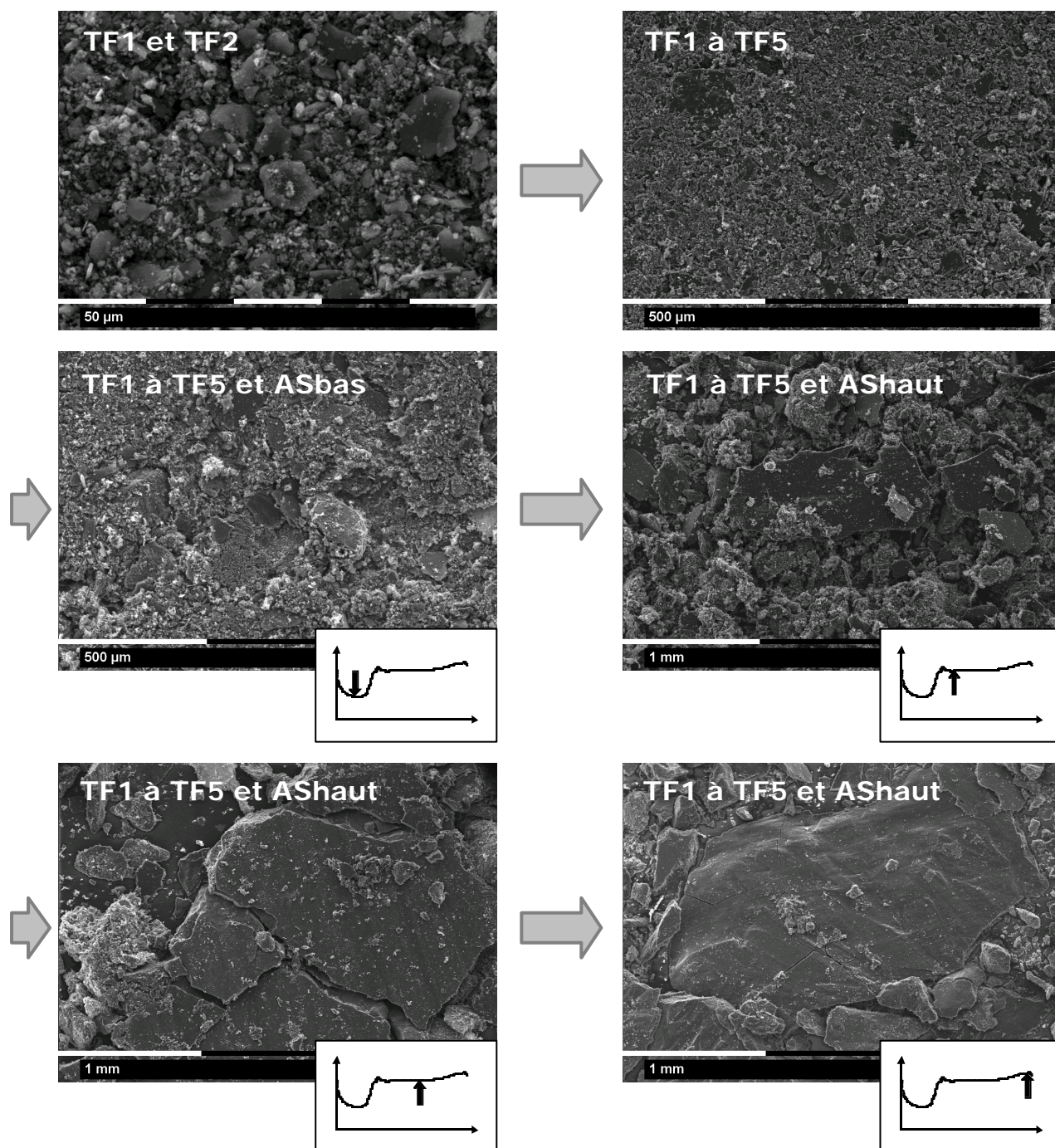


Fig. 38 : Observations au MEB des débris d'usure, évolution lors du Cycle Compagnie

Au début du cycle les débris sont presque exclusivement composés de particules pulvérulentes dans lesquelles on retrouve quelques plaquettes ayant des dimensions allant de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Plus on avance dans le cycle plus les dimensions des plaquettes augmentent et plus la proportion de particules pulvérulentes diminue. A la fin de l'atterrissage de service ces plaquettes atteignent des dimensions millimétriques et deviennent la population majoritaire dans les débris d'usure (Fig. 39).

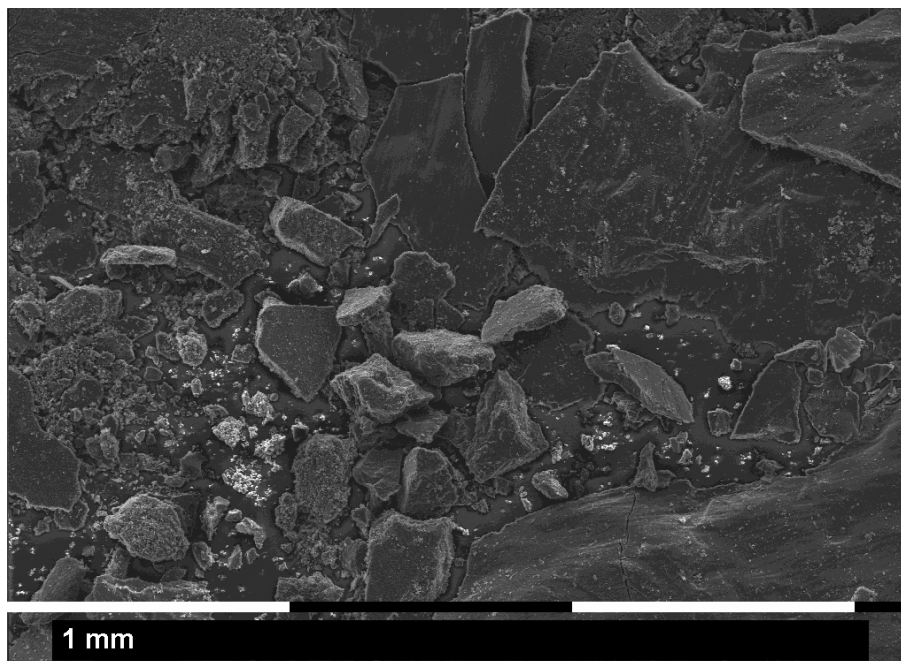


Fig. 39 : Observation MEB des débris d'usure après l'atterrissage de service ; prédominance des plaquettes

Lorsqu'on examine les plaquettes, on retrouve une similitude frappante avec les observations MEB sur les répliques de surfaces au niveau des macro-porosités (Fig. 31b). On constate en effet que l'on a le même phénomène de stratification (Fig. 40). En outre on observe aussi des stries dues au frottement. Ces observations suggèrent que les débris d'usure en forme de plaquette sont formés dans les macro-porosités.

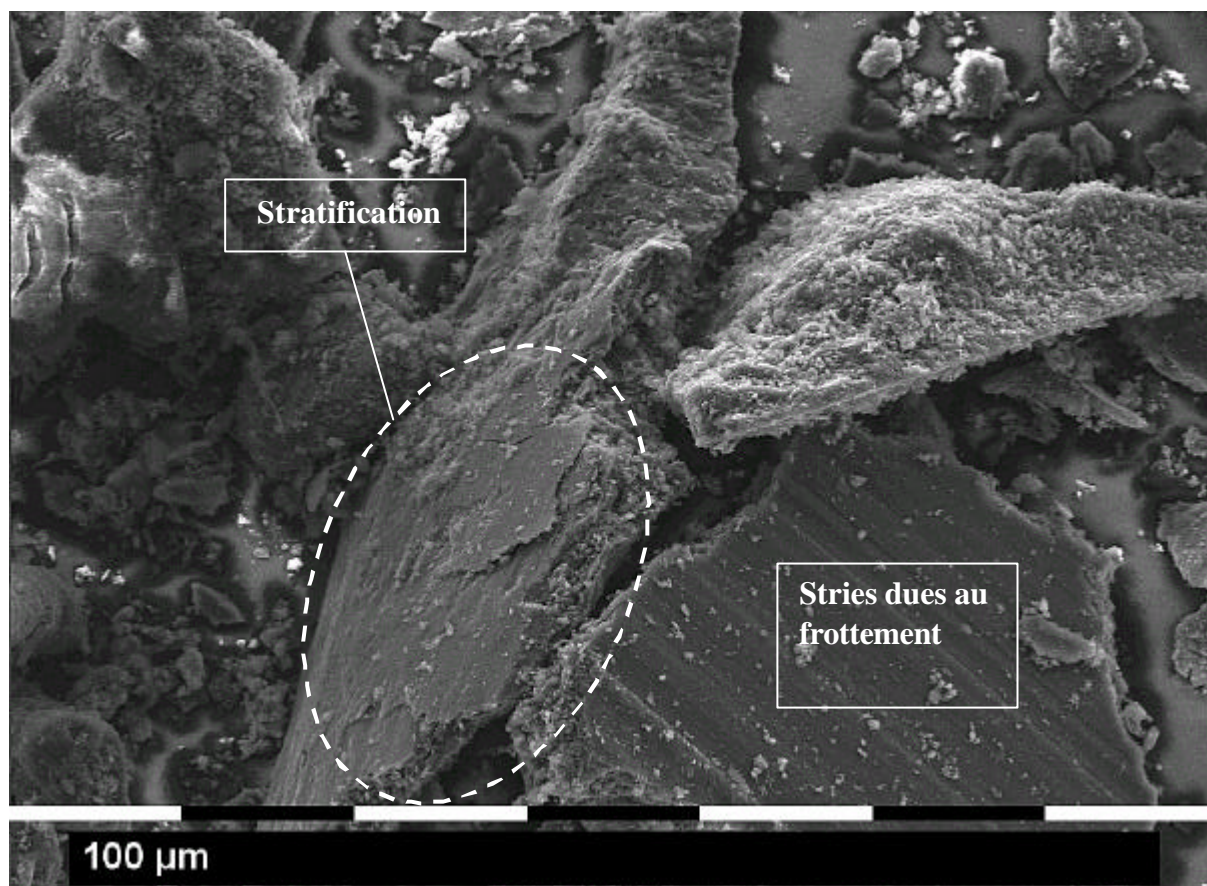


Fig. 40 : Observation MEB de débris d'usure en forme de plaquette

L'hypothèse de la formation des débris d'usure en forme de plaquette dans les macro-porosités est confortée par l'observation d'empreintes de fibres (entourées de leur gaine de pyrocarbone) sur certaines plaquettes (Fig. 41). Ces empreintes ne peuvent provenir que des fibres du 1^{ers} corps lors d'un séjour prolongé dans une macro-porosité.

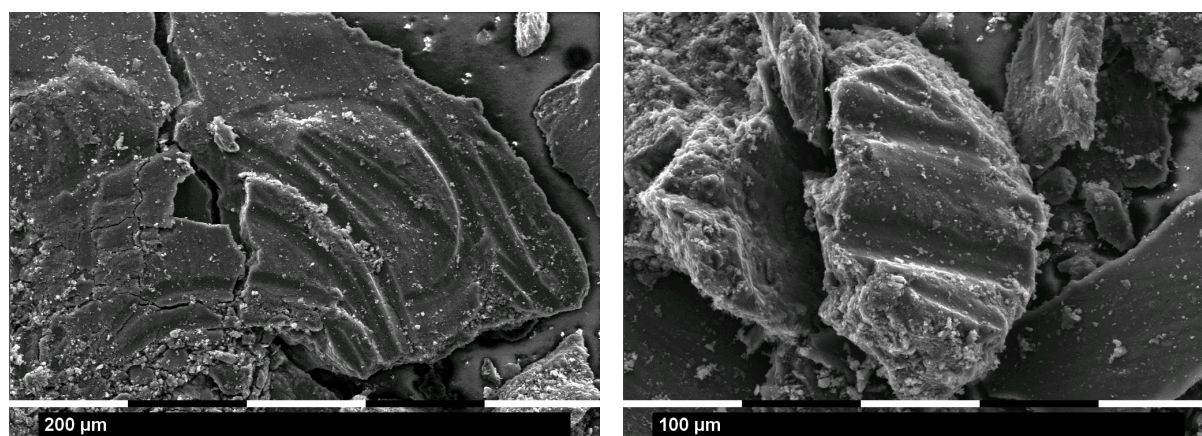


Fig. 41 : Observation MEB de débris d'usure en forme de plaquette présentant des empreintes de fibres (entourées de leur gaine de pyrocarbone)

D'après nos observations on peut dire que **les débris d'usure en forme de plaquette, ou tout du moins une partie, sont formés dans les macro-porosités**. La présence de quelques plaquettes au début du Cycle Compagnie proviendrait du rodage.

Enfin on peut aussi rapporter l'existence d'une troisième population marginale de débris : des bouts de fibres (Fig. 42).

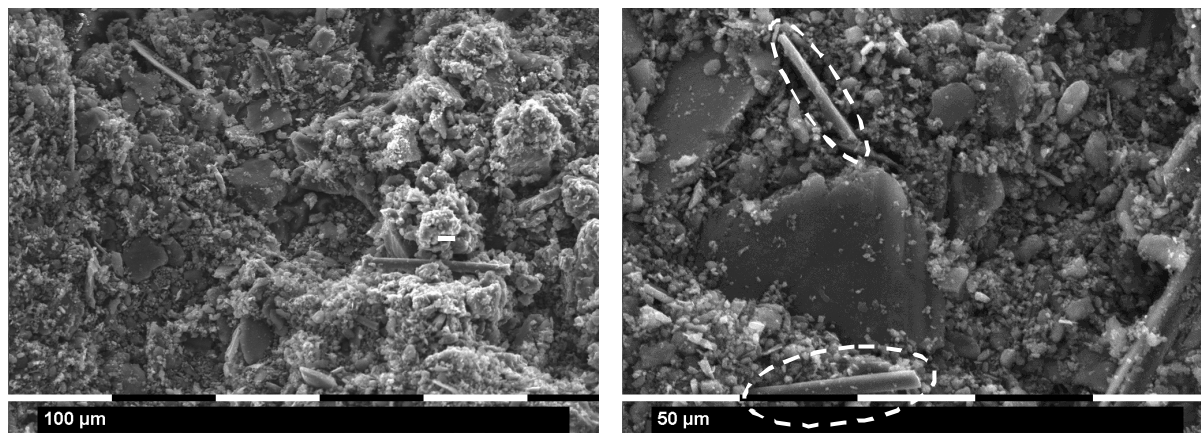


Fig. 42 : Observation MEB de débris d'usure avec présence de bouts de fibres

L'étude de la répartition de ces bouts de fibres dans les débris d'usure au cours des cycles interrompus est hasardeuse car ce type de débris est extrêmement minoritaire donc difficilement repérable. Une constatation peut tout de même être faite. **Ces bouts de fibres sont beaucoup plus présents dans les débris d'usure du matériau M que dans ceux du matériau Mth.**

Pour expliquer ce phénomène on peut s'appuyer sur les travaux de *Pascal Diss* (Diss 2000) effectués dans le cadre du CPR Freinage concernant la nanoindentation des deux matériaux M et Mth. L'auteur a réalisé des cartographies des modules d'élasticité des deux matériaux en effectuant de multiples nanoindentations à intervalles réguliers sur des lignes croisant des porosités, de la matrice et des fibres normales, parallèles et obliques à la surface. Ces mesures ont été menées sur des échantillons polis et après ablation de débris. Lors de l'indentation, le volume déformé est très supérieur à la profondeur de pénétration de l'indenteur (quelques microns). Le module d'élasticité mesuré est celui de tout le volume déformé. En partant de l'hypothèse que les zones ayant les modules les plus élevés subissent les contraintes les plus importantes l'auteur avance que ce sont ces zones qui seront endommagées en premier. Il présente ainsi une chronologie de l'endommagement à partir de l'évolution des modules lors de l'ablation de débris (Tableau 13).

Etape d'endommagement	matériau M	matériau Mth
1	Fibres normales	Fibres normales
2	Fibres parallèles et obliques	Matrice
3	Matrice	Fibres parallèles et obliques

Tableau 13 : Chronologie dans l'endommagement des matériaux M et Mth à partir de mesures de nanoindentation

On constate que pour le matériau M ce sont les fibres qui forment préférentiellement les débris d'usure, contrairement au matériau Mth. Ceci expliquerait la proportion plus importante de bouts fibres dans les débris d'usure du matériau M.

En résumé au début du Cycle Compagnie les débris d'usure sont pulvérulents et de dimensions micrométriques. Au cours du cycle les particules de 3^{ème} corps sont compactés dans les macro-porosités et forment les plaquettes de dimensions millimétriques que l'on retrouve dans les débris d'usure. Mise à part la proportion plus importante de bout de fibres pour le matériau M, en rapport avec les propriétés mécaniques différentes des deux matériaux, **les débris d'usure des matériaux M et Mth sont très semblables au cours du Cycle Compagnie.**

3.4. Conclusion

Le fait d'avoir séquencé le Cycle Compagnie n'a pas perturbé les phénomènes décrits dans le paragraphe 2. Les taxiages à chaud ne doivent pas bouleverser fondamentalement les mécanismes de frottement et d'usure car lors des cycles interrompus ils sont de même nature et présentent la même évolution continue que lors des cycles entiers. Néanmoins les essais avec le protocole CyCie_interrompu apportent des précisions sur ces différents mécanismes.

Après l'enchaînement de plusieurs cycles, les surfaces présentent des zones polies. Ce polissage est un phénomène commun à tous les freinages du cycle. Cependant il s'accroît progressivement au cours du cycle pour atteindre son maximum lors de la phase de frottement haut de l'atterrissage de service.

On observe également sur les surfaces des zones d'agglomération de 3^{ème} corps pulvérulent et compacté. En effet le polissage progressif des surfaces a pour conséquence d'accumuler les particules de 3^{ème} corps dans les cavités laissées par la rupture de fibres parallèles et surtout dans les macro-porosités. Ces dernières, qui sont caractéristiques de la texture du 1^{er} corps, sont les sites privilégiés d'accumulation. Le 3^{ème} corps remplit peu à peu les macro-porosités et lorsqu'il atteint la surface frottante il est compacté sous forme de film stratifié. Il peut ensuite être éjecté à tout moment de la macro-porosité et remis en circulation dans le contact.

L'enchaînement de plusieurs cycles génère des débris d'usure composés de particules pulvérulentes de taille micrométrique et de plaquettes de tailles millimétrique. Ce sont les premiers freinages du Cycle Compagnie qui génèrent les particules pulvérulentes. Les freinages suivants sont à l'origine de la compaction de ces particules dans les macro-porosités aboutissant à la formation des plaquettes que l'on retrouve dans les débris d'usure. On observe par ailleurs la présence, très minoritaire, de bouts de fibres dans les débris d'usure.

Les matériaux M et Mth présentent tout deux les mêmes évolutions morphologiques des surfaces et des débris d'usure, avec cependant trois différences notables :

1. la quantité de 3^{ème} corps présent sur les surfaces frottante est plus importante pour le matériau Mth,
2. pour le matériau Mth le 3^{ème} corps remis en circulation dans le contact après un séjour dans les macro-porosités peut avoir des trajectoires privilégiées entre deux macro-porosités et former des traînées,
3. la quantité de bouts de fibres dans les débris d'usure est plus importante pour le matériau M en raison de ses propriétés mécaniques de surface différentes de celle du matériau Mth.

4. Conclusion

Lors d'un Cycle Compagnie, le coefficient de frottement peut connaître une ou plusieurs transitions. En effet le matériau M a un coefficient de frottement bas lors des deux premiers taxiages à froid ($\mu = 0.1$) et haut pour les trois suivants ($\mu = 0.3 - 0.4$), alors que le matériau Mth présente un coefficient constant ($0.3 - 0.4$). Par ailleurs les deux matériaux présentent une transition lors de l'atterrissage de service. Après quelques secondes, le coefficient de frottement passe de 0.3 à 0.5 pour le matériau M et de 0.4 à 0.6 pour le matériau Mth.

Des essais spécifiques ont aussi montré que le taux d'usure varie beaucoup au cours des différentes phases du Cycle Compagnie. Les taxiages à froid contribuent, en effet, pour plus de la moitié à l'usure totale du Cycle.

Les différents régimes de frottement et d'usure identifiés ne sont pourtant pas associés à des surfaces frottantes et des débris d'usure spécifiques.

En effet, tous les freinages du Cycle Compagnie produisent un polissage des surfaces frottantes qui s'accroît au cours du cycle. Les premiers freinages génèrent des particules pulvérulentes micrométriques. Les freinages suivants sont à l'origine de la compaction de ces particules dans les macro-porosités conduisant à la formation de plaquettes stratifiées.

Les deux matériaux présentent ces mêmes évolutions. Cependant, pour le matériau Mth le 3^{ème} corps est présent en plus grande quantité sur les surfaces frottantes. On observe également qu'il forme des traînées entre macro-porosités. En outre les débris d'usure du matériau M se différencient par une présence plus importante de bouts de fibres. Cette observation est cohérente avec le scénario d'endommagement des matériaux proposé à partir de mesures de nanoindentation.

Il apparaît que l'enchaînement de freinages très différents lors du Cycle Compagnie ne permet pas d'appréhender facilement l'impact de chaque régime de frottement et d'usure sur les surfaces frottantes.

Il est donc nécessaire de réaliser des séries de freinages identiques, à régimes stabilisés, choisis parmi les freinages du Cycle. C'est l'analyse de ces essais d'iso-freinages que nous présentons dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

REGIMES BAS ET HAUT

USURE ET FROTTEMENT

CHAPITRE IV : REGIMES BAS ET HAUT – USURE ET FROTTEMENT

1. INTRODUCTION	99
2. PROTOCOLES D’ESSAI	100
3. RESULTATS DES ESSAIS	100
3.1. COEFFICIENT DE FROTTEMENT	100
3.2. USURE	103
3.3. CONCLUSION	109
4. ANALYSE DES MECANISMES D’USURE	110
4.1. SURFACES FROTTANTES	110
4.1.1. Régime bas à basse température – TF1	110
4.1.2. Régime haut à haute température – TC5	119
4.1.3. Régime haut à basse température – TF3	124
4.1.4. Discussion	128
4.2. DEBRIS D’USURE	129
4.2.1. Morphologie – populations	129
4.2.2. Unités élémentaires constituant les débris d’usure	134
4.2.3. Discussion	137
5. CONCLUSION	138

1. Introduction

Le chapitre précédent nous a permis de mettre en évidence les différents régimes de frottement et d'usure caractéristiques lors d'une sollicitation du type aéronautique (Cycles Compagnie). Cependant l'impact de ces régimes sur les surfaces frottantes restent difficile à appréhender en raison de la complexité de la sollicitation. Des séries de freinages identiques ont donc été réalisées pour isoler ces régimes de frottement et identifier les mécanismes associés.

2. Protocoles d'essai

Nous avons choisi trois freinages avec un coefficient de frottement stabilisé: le premier et le troisième taxiage à froid (**TF1** et **TF3**) et le cinquième, et dernier, taxiage à chaud (**TC5**). Dans ce dernier cas l'élévation de température provient uniquement de l'enchaînement des freinages sans réalisation préalable d'un atterrissage de service. Lors d'un Cycle Compagnie la pression nominale, la vitesse de glissement initiale et la température de masse initiale des éprouvettes sont rapportés dans Tableau 1.

	TF1		TF3		TC5	
	M	Mth	M	Mth	M	Mth
Pression nominale (MPa)	0.315	0.315	0.315	0.315	0.315	0.315
Vitesse initiale (m/s)	1.6	1.6	4.8	4.8	4.8	4.8
Température initiale des éprouvettes (°C) ^(a)	48	48	60	65	214	222
Refroidissement des éprouvettes avant le freinage	oui	oui	non	non	non	non

Tableau 1 : Taxiage à froid 1, taxiage à froid 3 et taxiage à chaud 5 lors d'un Cycle Compagnie ; (a) température mesurée par thermocouples à environ 1 mm de la surface frottante

Pour reproduire les 3 freinages choisis nous utilisons les protocoles nommés Iso-TF1, Iso-TF3 et Iso-TC5 (Tableau 2). Ils sont constitués de l'enchaînement de nombreux freinages dans les mêmes conditions de pression, vitesse et température de masse initiale que lors d'un Cycle Compagnie.

	Iso-TF1	Iso-TF3	Iso-TC5
Pression nominale (MPa)	0.315	0.315	0.315
Vitesse initiale (m/s)	1.6	4.8	4.8
Refroidissement des éprouvettes avant le freinage	oui 50 °C	oui 60 °C pour M 65 °C pour Mth	non
Nombre de freinages	100 à 15 000	200 à 900	3000 à 7000

Tableau 2 : Protocoles d'essai des iso-freinages

3. Résultats des essais

3.1. Coefficient de frottement

Après les premiers freinages permettant l'accommodation des surfaces frottantes, le coefficient de frottement moyen se stabilise pour le reste de l'essai (Fig. 1).

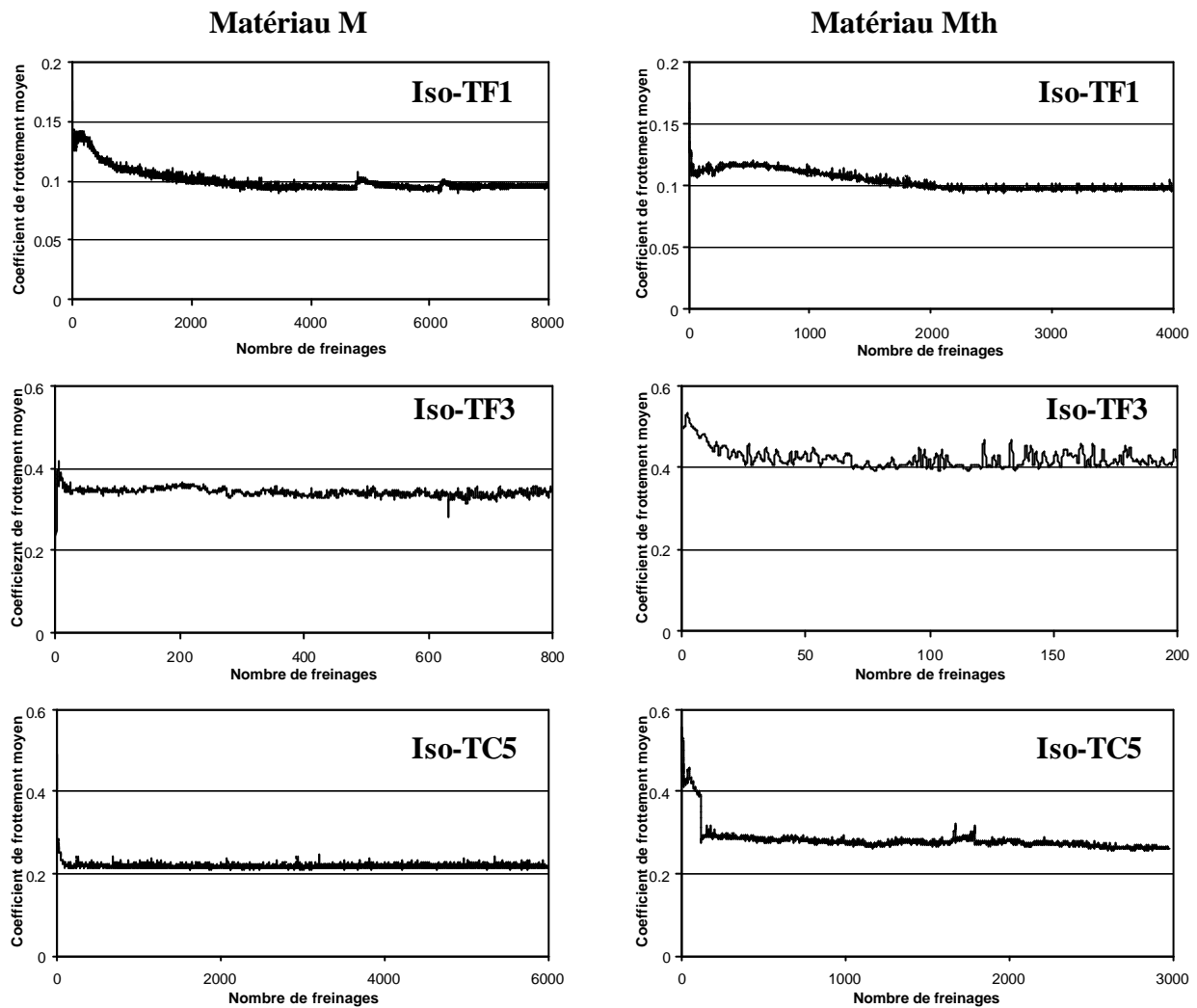


Fig. 1 : Coefficient de frottement moyen au cours des iso-freinages

Lors de chaque freinage les coefficients de frottement instantanés sont quasiment constants, ils ne présentent aucune transition (Fig. 2, Fig. 3 et Fig. 4). **Les iso-freinages présentent des régimes de frottement stabilisés.**

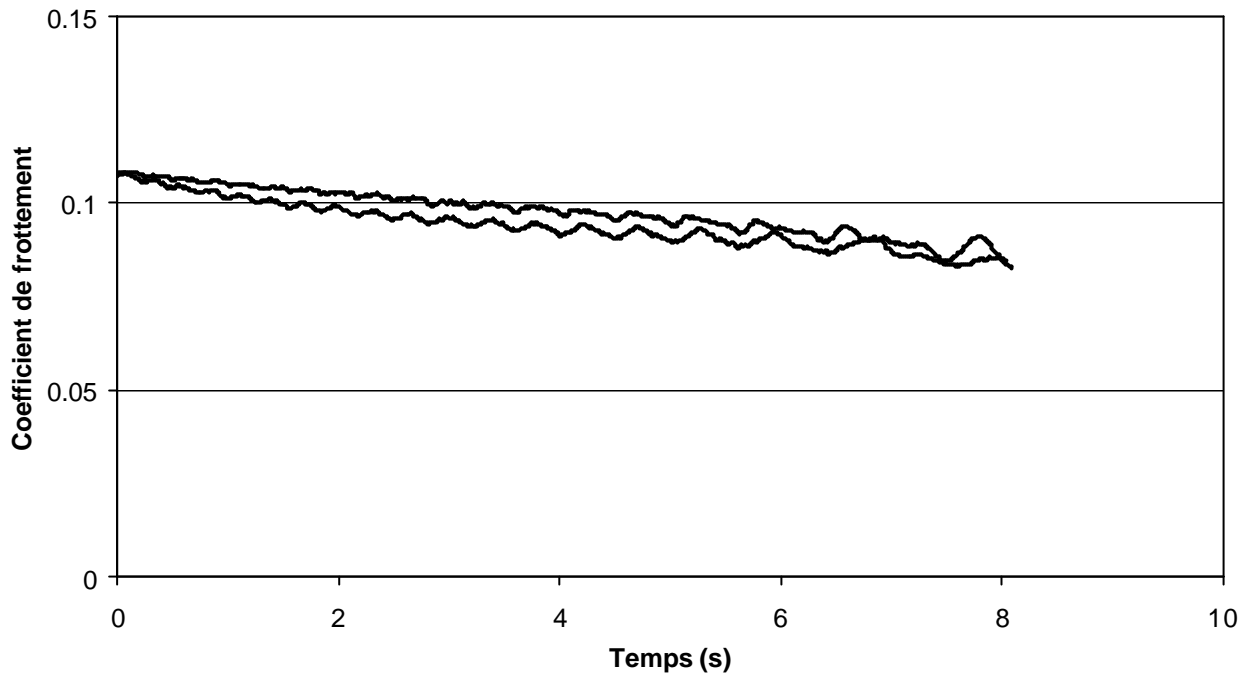


Fig. 2 : Coefficient de frottement lors d'un freinage TF1 pour les matériaux M et Mth

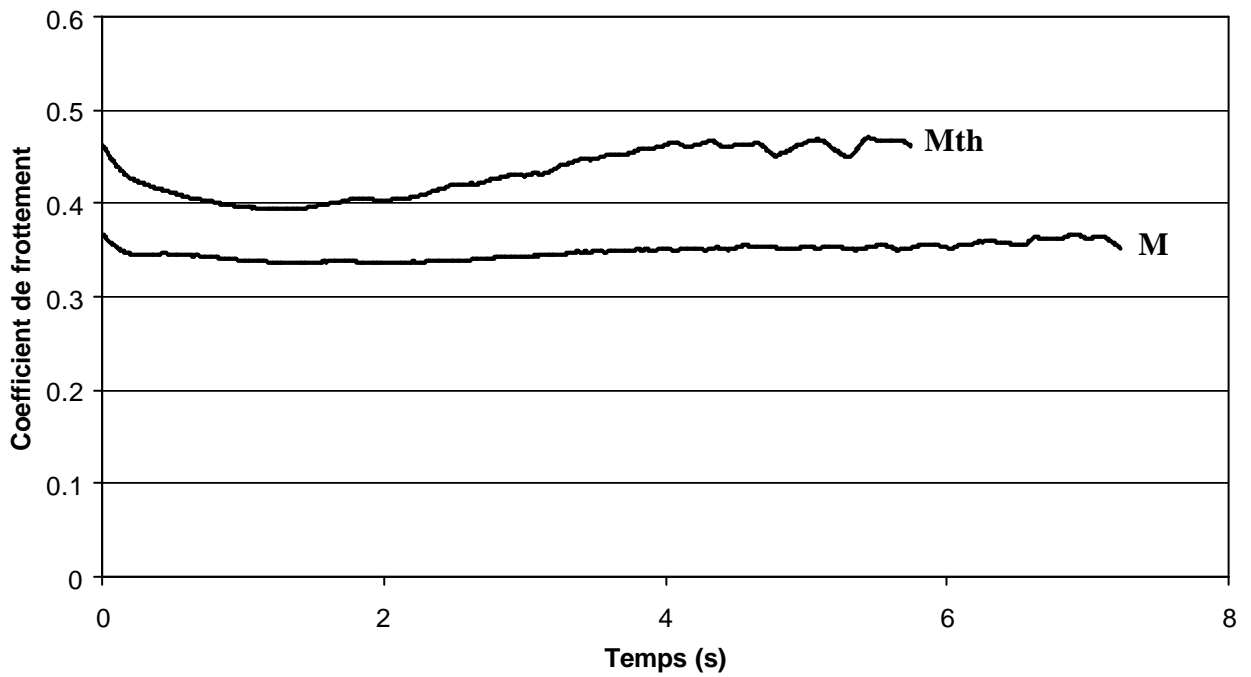


Fig. 3 : Coefficient de frottement lors d'un freinage TF3 pour les matériaux M et Mth

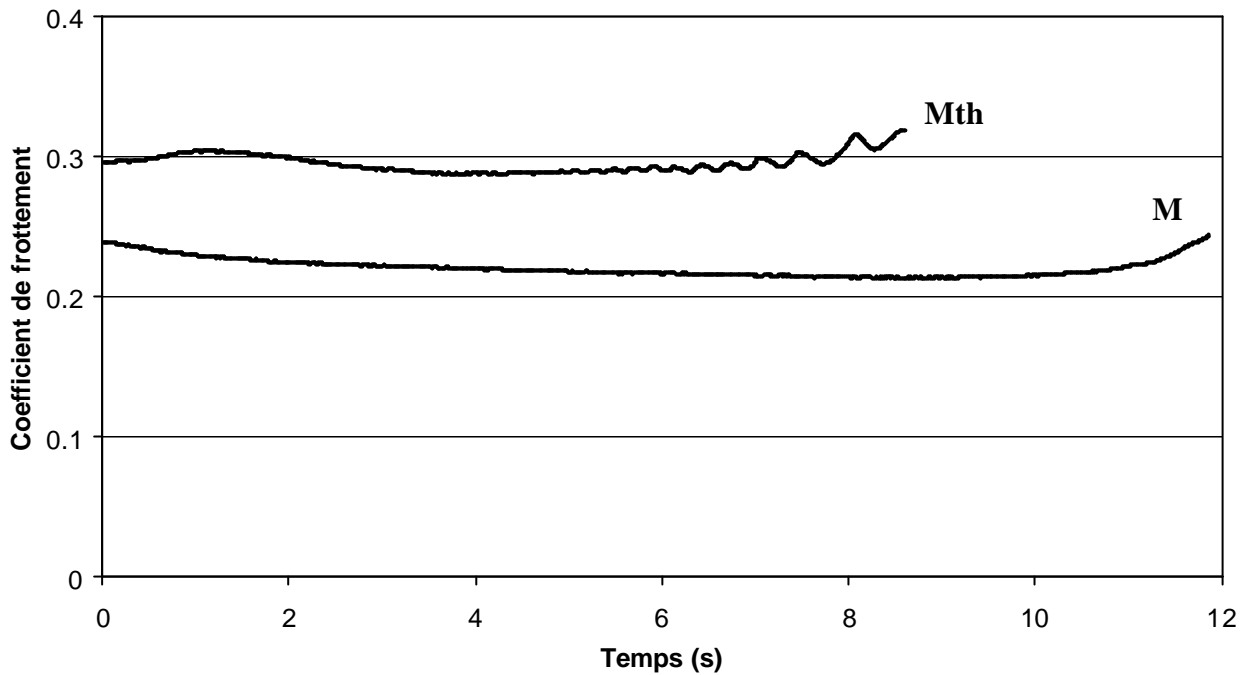


Fig. 4 : Coefficient de frottement lors d'un freinage TC5 pour les matériaux M et Mth

Nous pouvons donc utiliser les coefficients de frottement moyens de chaque iso-freinages. Les coefficients de frottement moyens lors de l'enchaînement des iso-freinages sont reportés dans le Tableau 3.

	TF1		TF3		TC5	
	M	Mth	M	Mth	M	Mth
Coefficient de frottement moyen	0.10	0.12	0.36	0.42	0.22	0.28

Tableau 3 : Coefficients de frottement moyens lors des iso-freinages pour les matériaux M et Mth

Pour les trois iso-freinages les coefficients de frottement moyens des deux matériaux sont très proches. Le matériau Mth présente cependant un coefficient toujours supérieur au matériau M.

Les matériaux présentent **deux régimes de frottement** : frottement bas pour les iso-freinages TF1 ($\mu = 0.1$ et 0.12) et frottement haut pour les iso-freinages TF3 et TC5 ($\mu = 0.22$ à 0.42). Pour le régime haut, il faut souligner que le coefficient de frottement est plus élevé lorsque la température de masse des éprouvettes est basse.

3.2. Usure

Les mesures de pertes de cote des éprouvettes fournies par le capteur de déplacement nous apprennent que **chaque iso-freinage a un régime d'usure stable** (Fig. 5).

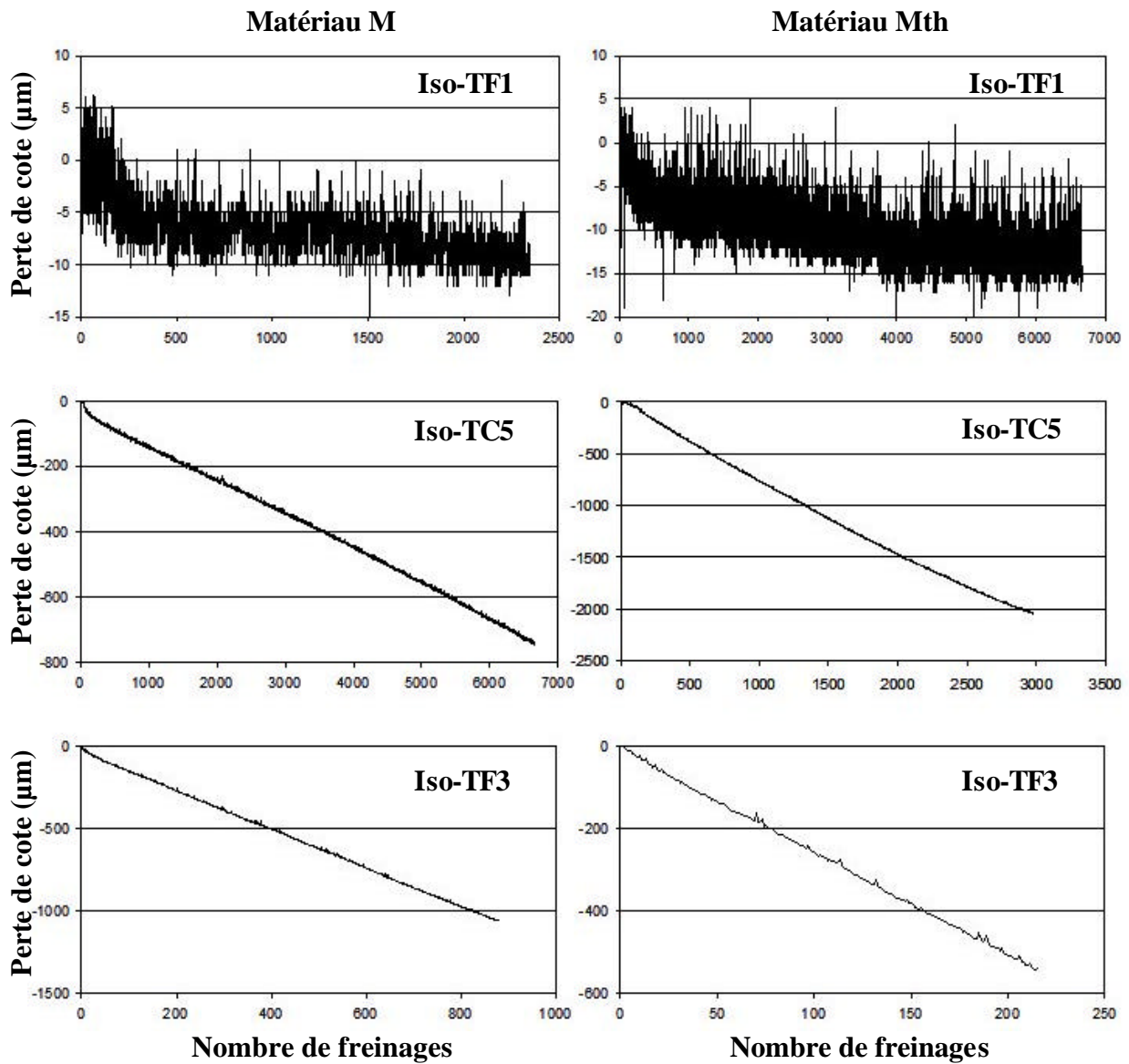


Fig. 5 : Pertes de cote des éprouvettes fournies par le capteur de déplacement lors des iso-freinages

On remarque que les courbes de pertes de cote des iso-freinages TF1 sont très bruitées. L'usure de ces freinages est extrêmement faible et la dispersion des mesures de pertes de cotes provient de la chaîne de mesure.

Le taux d'usure est rapporté à une face frottante (à une éprouvette). L'usure d'un iso-freinage en μm est donnée par les mesures du capteur de déplacement. Cependant les premiers essais d'iso-freinages TF1, composés de quelques centaines de freinages, ont montré qu'une partie seulement des surfaces des deux disques avait participé au frottement. Le nombre de freinages n'était pas suffisant pour accommoder les deux faces frottantes. De plus pour réduire au maximum l'incertitude sur l'usure d'un freinage TF1 il est nécessaire de réaliser un très grand nombre de freinages. Ainsi, l'usure en micromètres par face d'un freinage TF1 a été déterminée à partir de d'essais constitués de plusieurs milliers de freinages.

L'usure d'un iso-freinage en milligrammes est déterminée à partir de la pesée des éprouvettes avant et après essai, divisée par le nombre total de freinages.

Finalement on obtient les résultats suivants (Tableau 4).

	TF1		TF3		TC5	
	M	Mth	M	Mth	M	Mth
Usure (mg/freinage/face)	0.0040	0.0037	6.73	13.42	0.70	3.88
Usure (μm /freinage/face)	0.001	0.001	0.60	1.25	0.05	0.34

Tableau 4 : Taux d'usure lors des iso-freinages pour les matériaux M et Mth

Les matériaux présentent **deux régimes d'usure** : **usure basse pour les iso-freinages TF1** (0.004 et 0.0037 mg/freinage/face) et **usure haute pour les iso-freinages TF3 et TC5** (de 0.7 à 13.42 mg/freinage/face). Cependant en régime haut ce sont les iso-freinages TF3 qui ont l'usure la plus importante. Une température de masse des éprouvettes basse est plus pénalisante pour l'usure du matériau qu'une température élevée. Pour fixer les idées le Tableau 5 donne le nombre d'iso-freinages à réaliser pour que les éprouvettes perdent 16 g, soit environ 10 % de leur masse initiale.

	Nombre d'iso-freinages TF1	Nombre d'iso-freinages TF3	Nombre d'iso-freinages TC5
16 g d'usure Matériau M	4 000 000	2400	23 000
16 g d'usure Matériau Mth	4 000 000	1200	4000

Tableau 5 : Nombre d'iso-freinages à enchaîner pour perdre 16 g en usure

En **régime d'usure basse les deux matériaux ont une usure identique**, extrêmement faible, et inférieure de plusieurs décades à celle du régime d'usure haute.

En revanche en régime d'usure haute le matériau Mth a une usure 2 fois plus élevée pour les iso-freinages TF3 et 6 fois plus élevée pour les iso-freinages TC5. Les propriétés d'usure des surfaces des deux matériaux n'ont pas la même sensibilité à l'augmentation de la sévérité de contact et à l'élévation de température (Fig. 6).

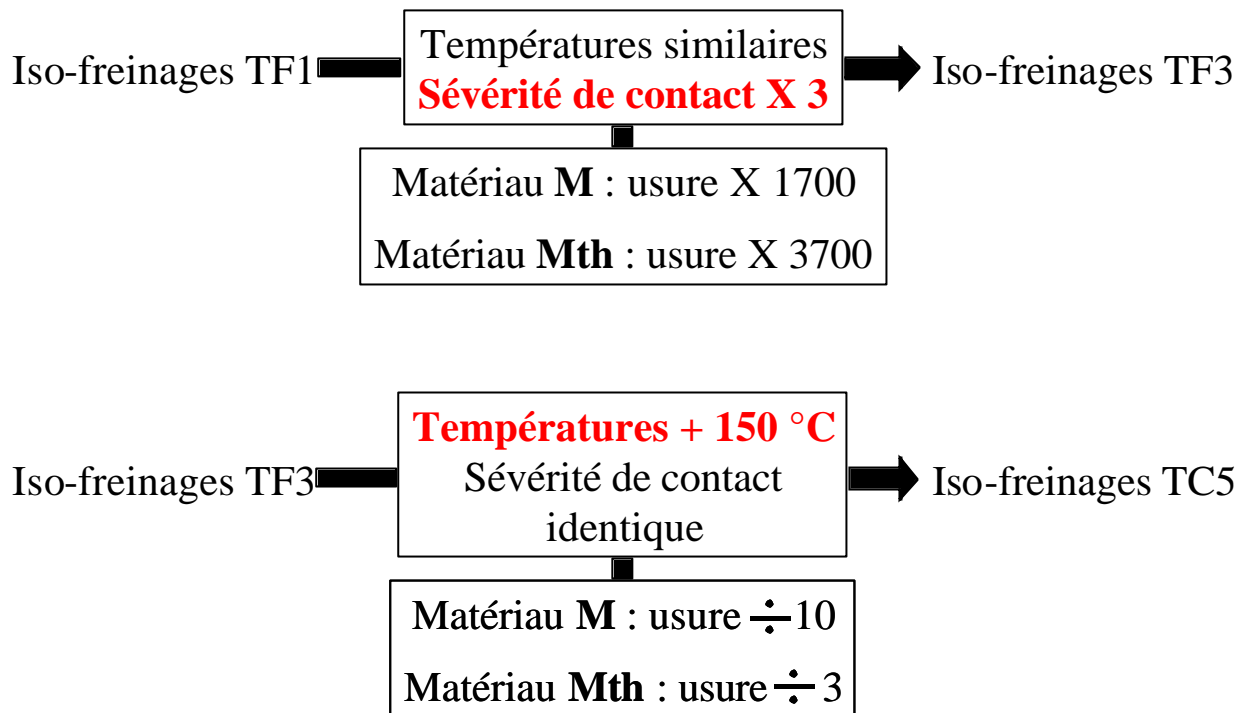


Fig. 6 : Evolution de l'usure en fonction de la sévérité de contact et de la température de masse

Le comportement en usure du matériau M présente une sensibilité accrue à la température et celui du matériau Mth à la sévérité de contact.

Une autre façon d'apprécier ces résultats est d'avoir une approche énergétique. L'énergie fournie au système, à travers le frottement, lors d'un freinage est accessible par la connaissance de la vitesse de glissement V et du coefficient de frottement μ à chaque instant du freinage. De même la force normale appliquée F_N , la durée du freinage t_F et la masse de débris d'usure M_U sont connues. Avec M_U en milligramme, on peut déterminer l'énergie E_U nécessaire pour obtenir un milligramme de débris d'usure pour chaque iso-freinage :

$$E_U = \frac{1}{M_U} \int_0^{t_F} \mu \cdot F_N \cdot V \cdot \partial t$$

Connaissant par ailleurs la masse $M_{\text{éprouvette}}$ des éprouvettes, les températures initiale T_i et finale T_f des éprouvettes ainsi que la capacité thermique massique C_p des matériaux en fonction de la température, nous pouvons corriger cette énergie avec l'énergie dissipée dans l'augmentation de la température des éprouvettes et obtenir l'énergie E nécessaire pour générer un milligramme de débris d'usure hors énergie dissipée dans l'élévation de température des éprouvettes :

$$E = \frac{1}{M_U} \left(\int_0^{t_F} \mu \cdot F_N \cdot V \cdot \partial t - M_{\text{éprouvette}} C_p (T_f - T_i) \right)$$

Les masses de débris d'usure M_U sont regroupées dans le Tableau 4, $M_{\text{éprouvette}} \approx 160$ g et les valeurs T_i , T_f , C_p pour chaque iso-freinage et matériaux sont répertoriées dans le Tableau 6.

	T _i (°C)		T _f (°C)		C _p (J/(K.g))		t _F (s)	
	M	Mth	M	Mth	M	Mth	M	Mth
Iso-freinage TF1	49	48.5	53	53.5	0.97	0.97	8.3	8.6
Iso-freinage TF3	58	63	97.5	98.5	1.09	1.09	7.5	6.6
Iso-freinage TC5	217	234	241	255	1.37	1.38	12.5	9.6

Tableau 6 : Températures initiales et finales des éprouvettes lors iso-freinages, capacité calorifique des matériaux et durés des iso-freinages

Finalement on obtient les énergies nécessaires pour générer un milligramme de débris d'usure suivantes (Tableau 7).

	Iso-freinage TF1	Iso-freinage TF3	Iso-freinage TC5
Energie (kJ/mg/freinage) Matériau M	177	0.9	11.4
Energie (kJ/mg/freinage) Matériau Mth	236	0.5	2.1

Tableau 7 : Energie nécessaire pour générer 1 mg de débris d'usure par éprouvette lors d'un freinage hors énergie dissipée dans l'élévation de température des éprouvettes

L'énergie nécessaire pour générer 1 milligramme de débris d'usure pour un freinage est extrêmement variable selon les iso-freinage. Si on considère cette énergie comme représentative du détachement de particules, la différence très importante entre les iso-freinages TF1 et TF3 traduirait l'existence de mécanismes d'usure très différents pour ces deux sollicitations. Or cela est contraire avec toutes les caractérisations de surfaces faites dans le chapitre précédent. Ces différences d'énergie peuvent être interprétées de deux manières :

1. la quantité de particules générée lors du frottement par rapport à la quantité de débris d'usure récupérée varie fortement selon l'iso-freinage,
2. il existe des mécanismes ou phénomènes consommateurs d'énergie de nature et/ou d'amplitude différentes lors des trois iso-freinages.

Comment peut-on confirmer ou infirmer ces deux points ?

Pour le **premier point** l'analyse des phénomènes d'usure, et notamment l'étude des faciès d'usure, présentée dans le paragraphe suivant (**Paragraphe 4, « Analyse des phénomènes d'usure »**) nous apportera des éléments de réponse. Le problème serait alors déplacé vers la compréhension des paramètres conditionnant le maintien ou non des particules dans le contact, aussi bien pendant le frottement que lors de l'ouverture du contact entre les freinages. Si l'on considère que lors des iso-freinages TF3 toutes les particules arrachées aux 1^{ers} corps se retrouvent dans les débris d'usure, l'énergie déterminée pour ce freinage correspond non plus à l'énergie nécessaire à la production d'un milligramme de débris d'usure mais au détachement des 1^{ers} corps d'un milligramme de matière. En prenant l'énergie des iso-

freinages TF3 (0.5 et 0.9 kJ/freinage/face) le Tableau 8 donne la quantité de particules détachées des 1^{ers} corps pour les iso-freinages TF1 et TC5.

	Matériau M	Matériau Mth
TF1 – Usure mesurée (mg/freinage/face)	0.004	0.0037
TF1 – Particules détachées (mg/freinage/face)	0.79	1.75
Rapport particules détachées/particules d'usure	196	473
TC5 – Usure mesurée (mg/freinage/face)	0.7	3.88
TC5 – Particules détachées (mg/freinage/face)	8.84	16.56
Rapport particules détachées/particules d'usure	12.6	4.3

Tableau 8 : Quantité de particules détachées des 1^{ers} corps (calculée à partir de l'énergie nécessaire pour générer 1 mg de débris d'usure lors des iso-freinages TF3) comparée à la quantité de débris d'usure mesurée ; iso-freinages TF1 et TC5

Ainsi en partant de l'hypothèse que toutes les particules générées lors du frottement des iso-freinages TF3 sont expulsées hors du contact, obtenir des énergies de détachement de particules équivalentes pour les trois iso-freinages conduiraient à avoir **200 à 500 fois plus de particules sur les surfaces frottantes que dans les débris d'usure pour les iso-freinages TF1 et 4 à 13 fois plus pour les iso-freinages TC5.**

Pour le **deuxième point** il semble approprié de considérer des mécanismes consommateurs d'énergie d'ordre mécanique et physico-chimique. Par exemple l'analyse des propriétés physico-chimiques des débris d'usure présentée dans le chapitre suivant (**Chapitre 5, « Régimes bas et haut – Physico-chimie »**) nous apportera des éléments de réponse à travers les énergies mises en jeu lors des phénomènes d'adsorption, désorption et combustion.

Il est intéressant de noter qu'à sévérité de contact identique (iso-freinages TF3 et TC5), l'élévation de température semble jouer un rôle protecteur vis-à-vis de l'usure, rôle accentué pour le matériau M. **Elle activerait des mécanismes consommateurs d'énergie autres que le détachement de matière des 1^{ers} corps, comme le maintien du 3^{ème} corps dans le contact.**

3.3. Conclusion

La Fig. 7 synthétise les résultats obtenus pour les trois iso-freinages.

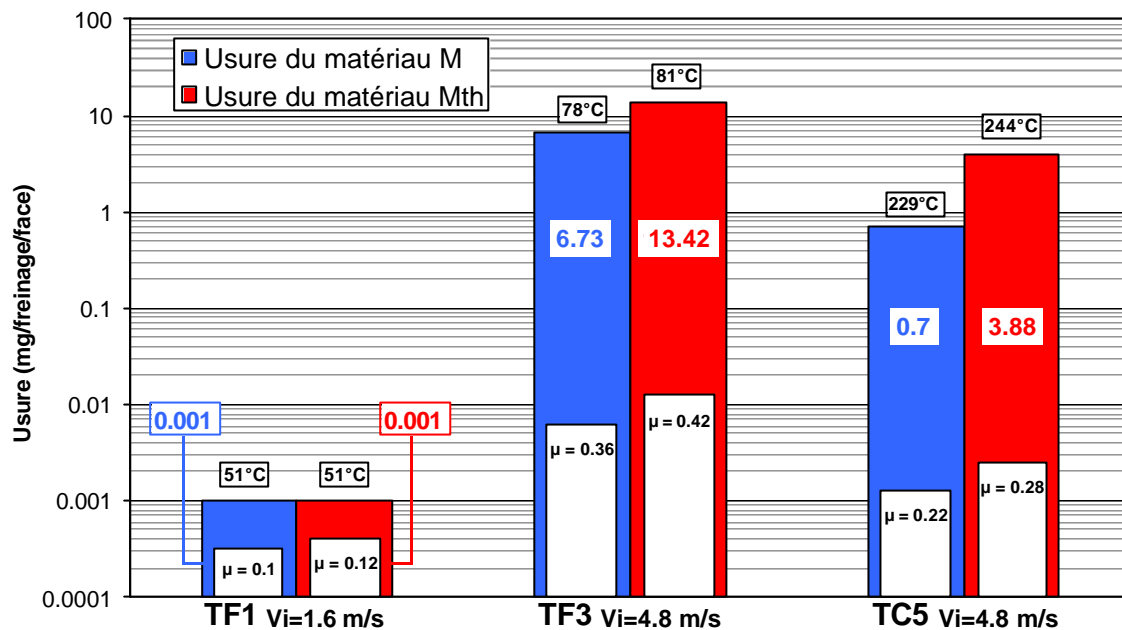


Fig. 7 : Usure, coefficient de frottement moyen et température moyenne de masse lors des iso-freinages

Les iso-freinages présentent tous un régime de frottement et d'usure stable. Grâce à des sollicitations uniques et plus simples que celles des Cycles Compagnie, ils permettent d'aborder de manière plus accessible les propriétés tribologiques des différents freinages :

1. **Régimes bas** de frottement et d'usure à **basse température**
2. **Régimes hauts** de frottement et d'usure à **basse température**
3. **Régimes hauts** de frottement et d'usure à **haute température**

Les iso-freinages permettent de comparer la réponse en frottement et usure des deux matériaux :

1. lorsque la sévérité de contact et la température sont basses, les deux matériaux ont exactement le même comportement en usure et en frottement,
2. lors des freinages à sévérité de contact élevée, l'usure et le frottement du matériau Mth sont toujours supérieurs à ceux du matériau M,
3. Les taxiages à chaud présentent les différences d'usure et de frottement les plus importantes entre les deux matériaux,
4. les propriétés en usure du matériau M sont plus sensibles à la température, alors que celles du matériau Mth sont plus sensibles à la sévérité de contact.

Cependant, l'étude des surfaces frottantes et des débris d'usure est indispensable pour déterminer si les différents régimes identifiés correspondent à des mécanismes spécifiques.

4. Analyse des mécanismes d'usure

4.1. Surfaces frottantes

Nous avons vu au paragraphe précédent que les trois types de sollicitation subis par les éprouvettes conduisent à trois comportements tribologiques différents.

Les surfaces frottantes sont examinées après les essais. Des observations à la binoculaire, au microscope optique et au MEB sont réalisées ainsi que des mesures de profilométrie.

4.1.1. Régime bas à basse température – TF1

Les deux matériaux M et Mth présentent les mêmes caractérisations pour les surfaces frottantes. A l'œil on observe **une succession de deux types de bandes parfaitement concentriques**, des **bandes noires réfléchissantes** et des **bandes grises mates**. Le deuxième point caractéristique est que les deux surfaces antagonistes ayant frottées l'une sur l'autre présentent un **faciès complémentaire**. A une bande noire correspond exactement une bande grise mate et réciproquement (Fig. 8).

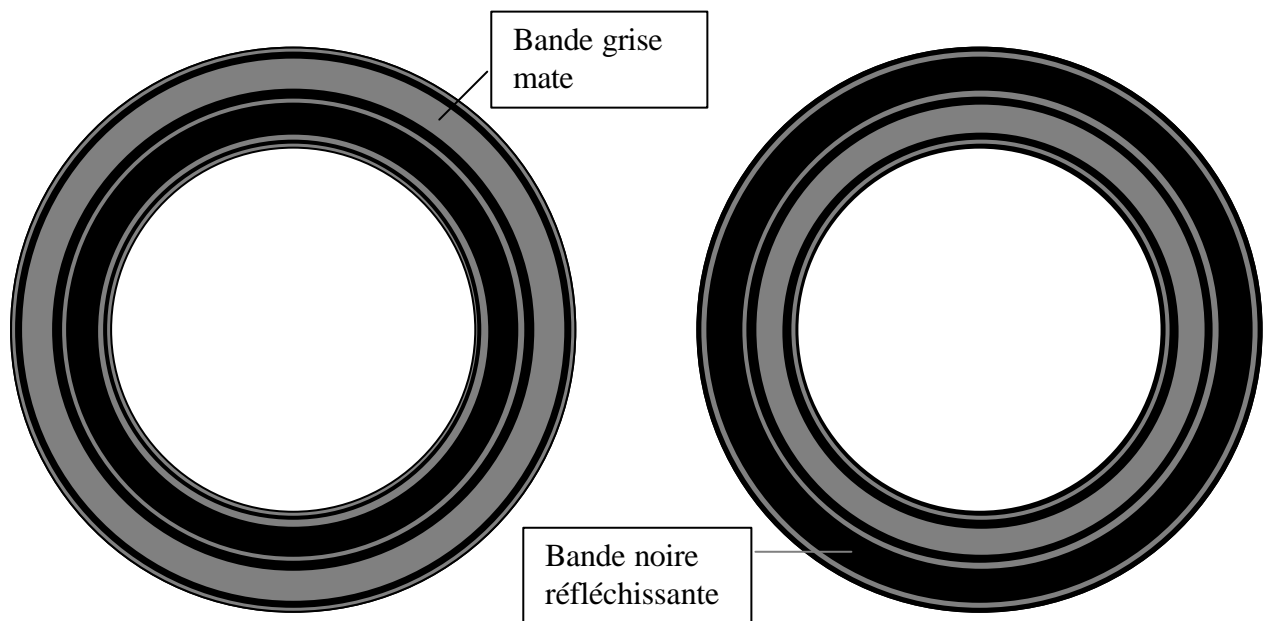


Fig. 8 : Représentation schématique de l'aspect des deux surfaces frottantes antagonistes après les iso-freinages TF1

Ces bandes se retrouvent sur les observations à la binoculaire d'une portion des éprouvettes (Fig. 9 et Fig. 10).

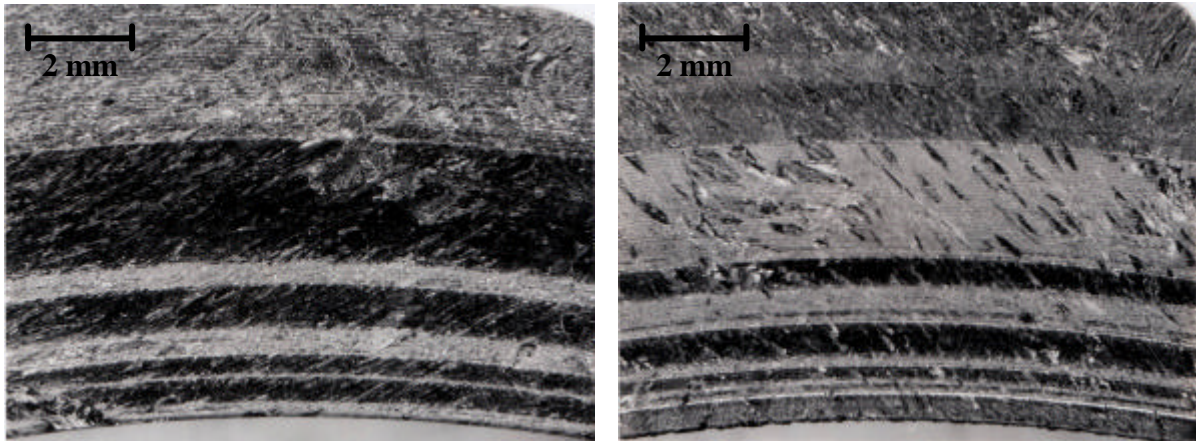


Fig. 9 : Clichés binoculaires des deux faces frottantes antagonistes après les iso-freinages TF1 pour le matériau M

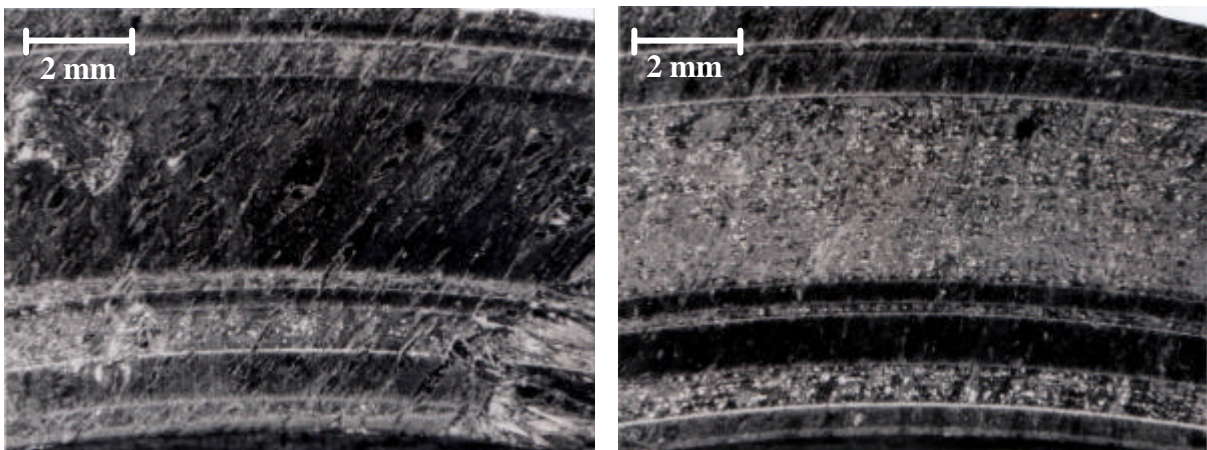


Fig. 10 : Clichés binoculaires des deux faces frottantes antagonistes après les iso-freinages TF1 pour le matériau Mth

Les mesures de profilométrie nous apprennent que cette structure en bandes est en relation directe avec le relief de la surface. Les profilométries nous montrent un relief cannelé où les bandes noires réfléchissantes forment les creux et les bandes grises mates les plateaux (Fig. 11).

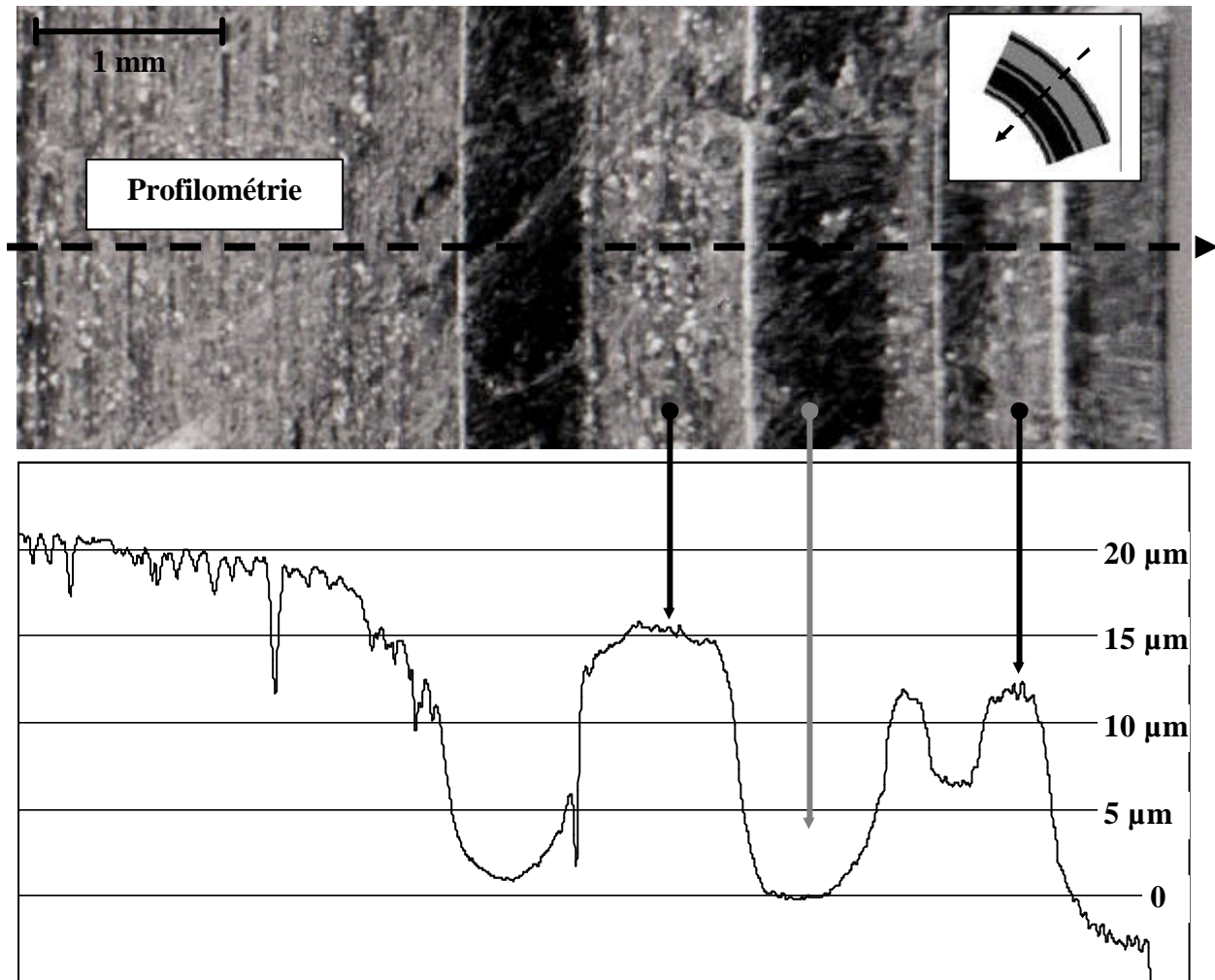


Fig. 11 : Profilométrie des surfaces frottantes après les iso-freinages TF1

La complémentarité des faces frottantes antagonistes observée à l'œil et à la binoculaire est corroborée par les profilométries. Les deux surfaces sont parfaitement «encastrables» (Fig. 12 et Fig. 13).

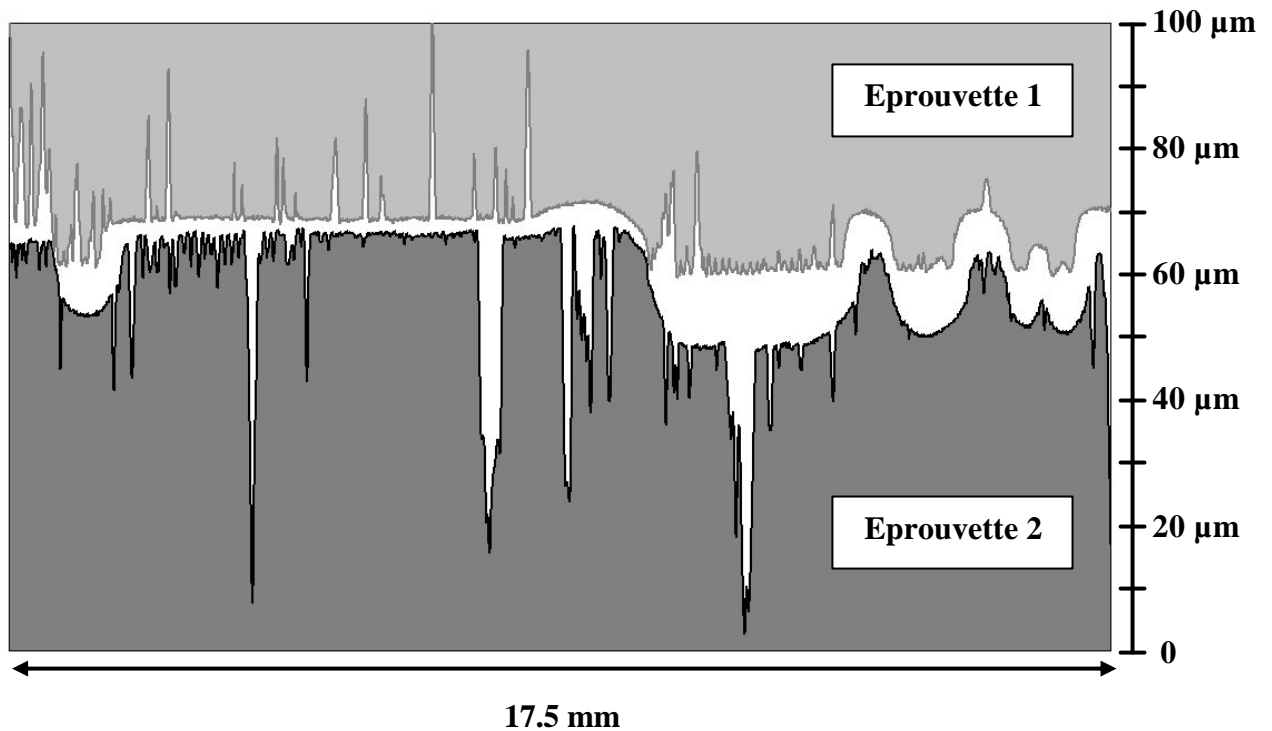


Fig. 12 : Profilométrie des deux faces frottantes antagonistes après les iso-freinages TF1 – Matériau M

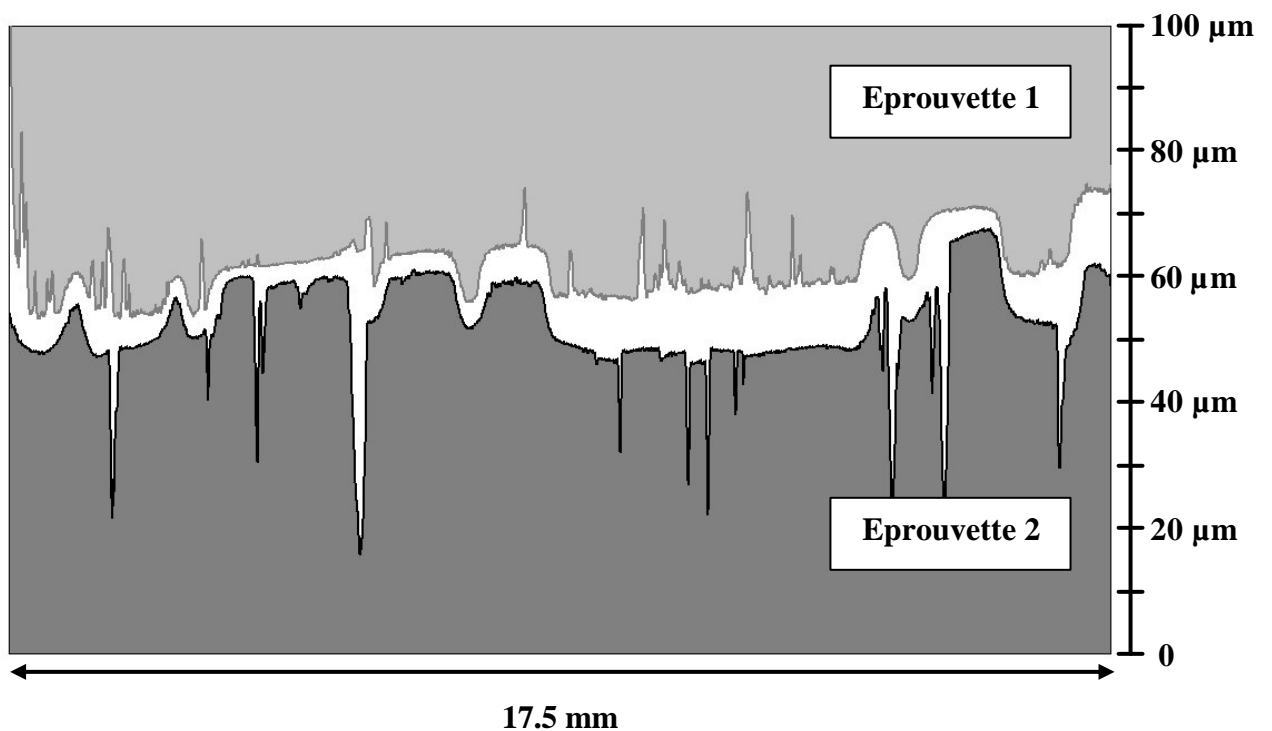


Fig. 13 : Profilométrie des deux faces frottantes antagonistes après les iso-freinages TF1 – Matériau Mth

Lors de l'enchaînement des iso-freinages TF1, les bandes ne se déplacent pas. Cependant plus le nombre de freinages consécutifs est élevé, plus le relief s'accroît et plus les porosités se bouchent (Fig. 14).

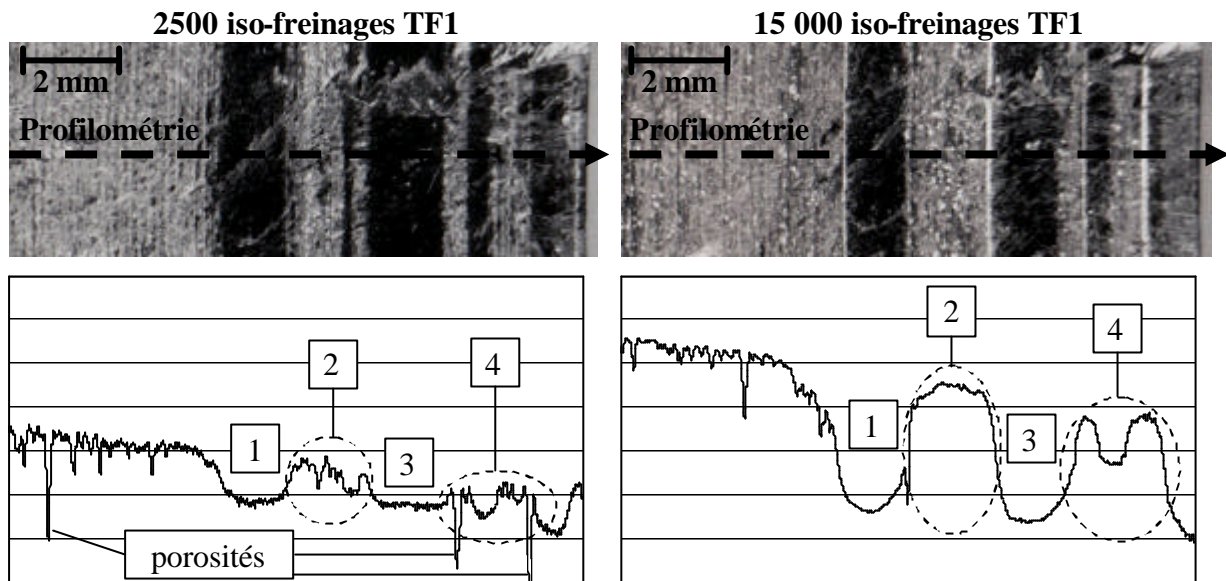


Fig. 14 : Evolution du relief des surfaces frottantes après 2500 et 15 000 iso-freinages TF1

L'aspect des deux types de bandes est aussi le reflet d'une structure totalement différente. Des observations en microscopie optique avec analyseur et polariseur croisés font apparaître **une surface polie pour les bandes noires réfléchissantes et une surface très «chaotique» couverte de 3^{ème} corps pour les bandes grises mates** (Fig. 15 et Fig. 16).

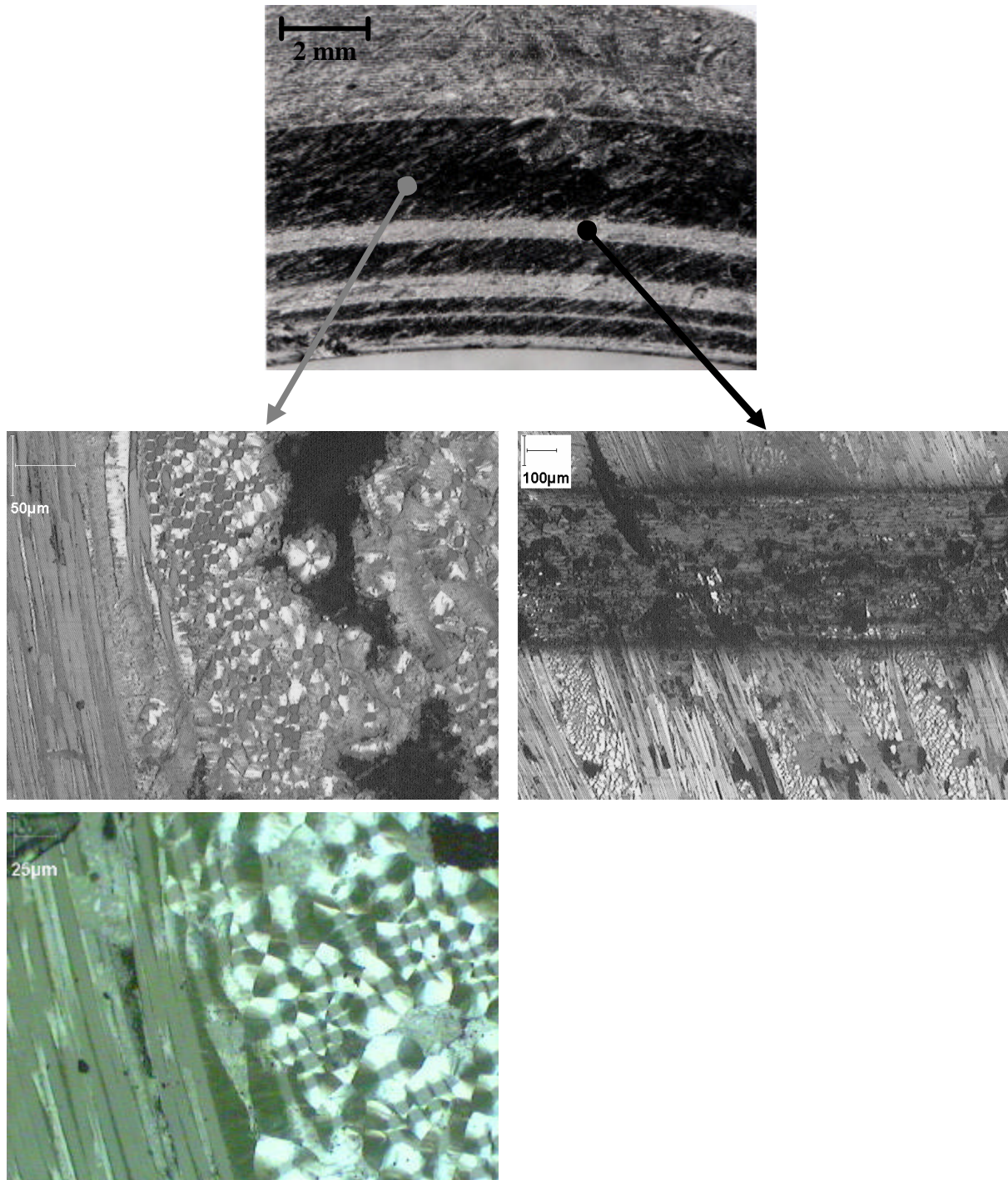


Fig. 15 : Observation au microscope optique avec polariseur et analyseur croisés de la surface frottante du matériau M après les iso-freinages TF1

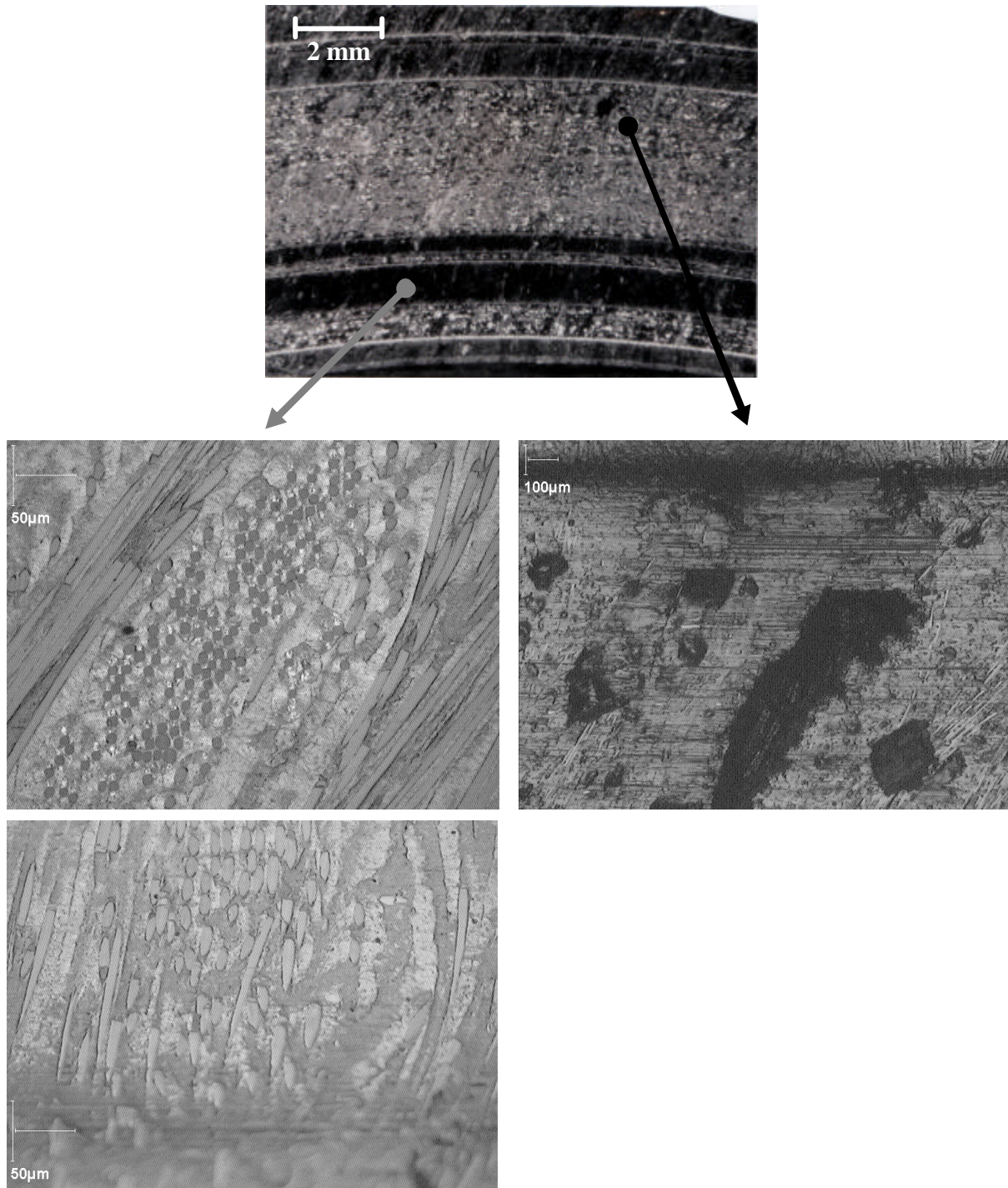
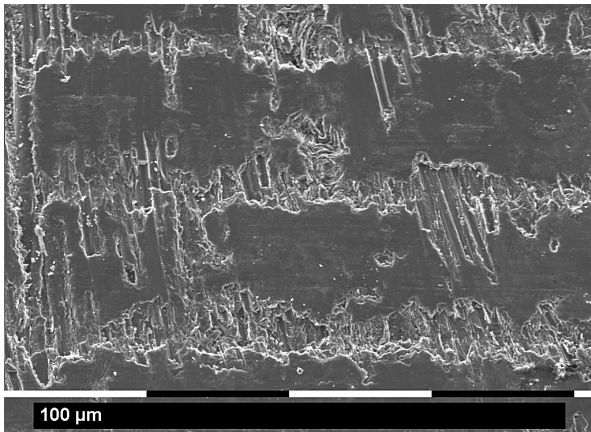


Fig. 16 : Observation au microscope optique avec polariseur et analyseur croisés de la surface frottante du matériau Mth après les iso-freinages TF1

Les surfaces frottantes des deux matériaux M et Mth après les iso-freinages TF1 se caractérisent par la succession de bandes polies et de bandes de 3^{ème} corps. Les bandes de 3^{ème} corps ne sont pas uniformément recouvertes mais constituées d'agglomérats de particules (Fig. 17). Ces agglomérats n'ont pas la même structure pour les deux matériaux. Des observations MEB de répliques de surface font apparaître que **les agglomérats de 3^{ème} corps du matériau M ont un aspect granulaire alors que ceux du matériau Mth ont un aspect beaucoup plus compacté** (Fig. 18).

Matériau M



Matériau Mth

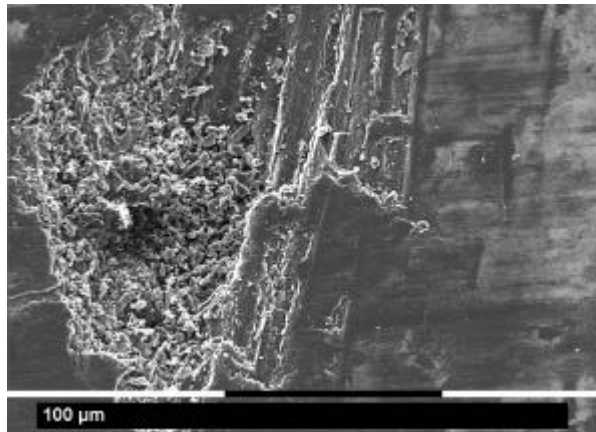
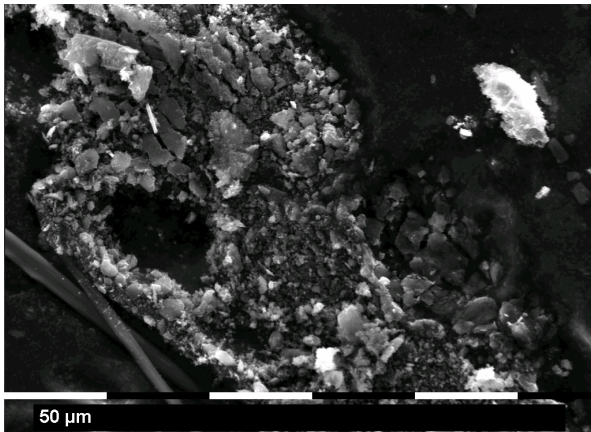


Fig. 17 : Observations MEB des surfaces frottantes au niveau des bandes de 3^{ème} corps après les iso-freinages TF1

Matériau M



Matériau Mth

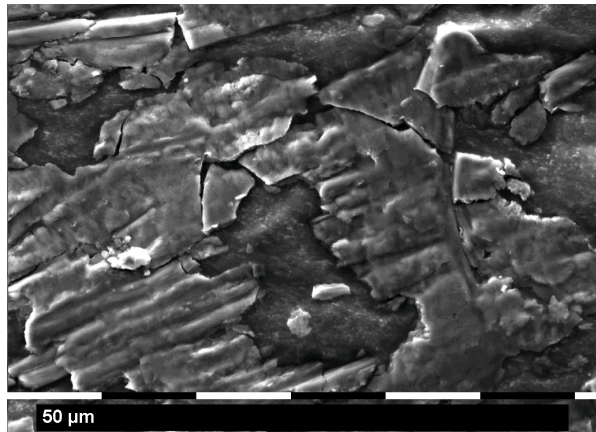


Fig. 18 : Observations MEB de répliques de surface des bandes de 3^{ème} corps après les iso-freinages TF1

Les bandes polies présentent deux aspects au MEB. On observe certaines zones où les fibres constitutives du 1^{er} corps, avec leur gaine de pyrocarbone, sont identifiables (Fig. 19), et on reconnaît en cela le polissage observé en microscopie optique.

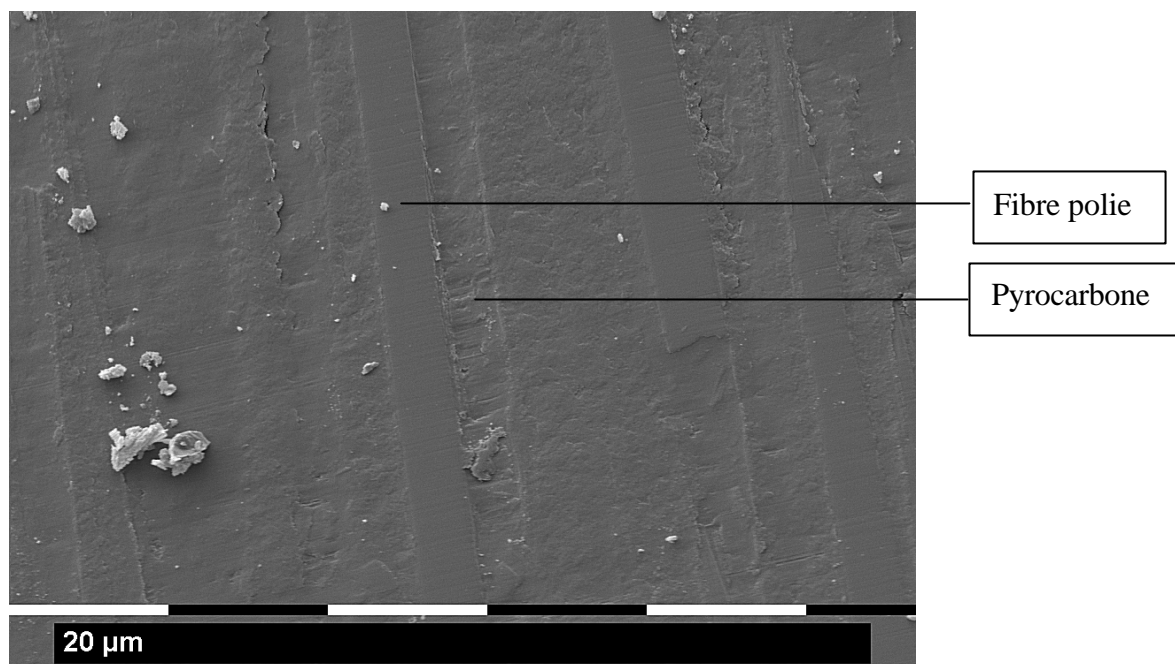


Fig. 19 : Observation MEB d'une bande polie, texture du 1^{er} corps identifiable, tension d'accélération de 10 kV

En revanche, sur d'autres zones la texture du 1^{er} corps laisse place à un film très peu épais en forme d'écaïlle. Chaque bande polie fait face à une bande de 3^{ème} corps de la surface frottante antagoniste. On peut imaginer que la bande de 3^{ème} corps agit de la même manière que des grains de céramique lors d'une opération de polissage. Lors d'une telle opération des feuillets de pyrocarbone (provenant de la matrice) peuvent être extraits du 1^{er} corps et « couchés » sur la surface. Après nos essais d'iso-freinages, **les « écaïlles » observées pourraient être composées de feuillets de pyrocarbone extraits du 1^{er} corps et couchés sous l'action de la bande de 3^{ème} corps de la surface antagoniste** (Fig. 20).

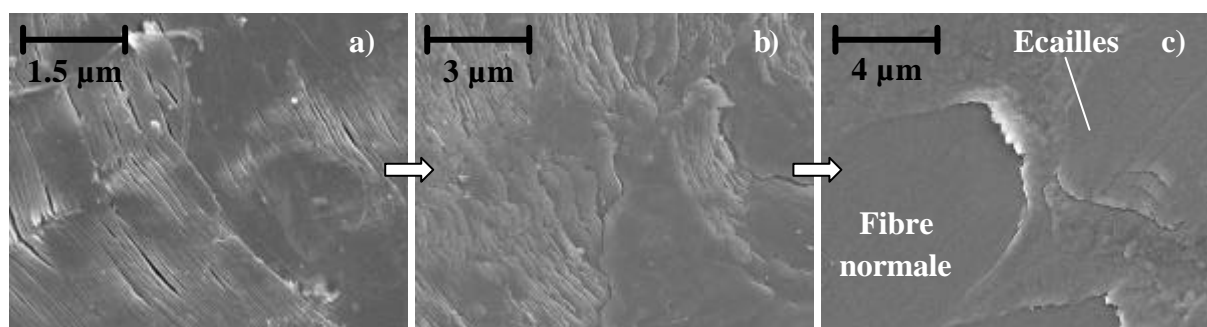


Fig. 20 : Observation MEB de pyrocarbone droit (a), couché (b) et d'écaïlles (c) sur les bande polies, tension accélératrice de 5 kV

Les macro-porosités sont remplies de particules de forme et de taille très diverses et l'on observe très peu de 3^{ème} corps compacté (Fig. 21). Ces macro-porosités jouent un rôle de réservoir de particules et les mécanismes de compaction du 3^{ème} corps, observés sur les surfaces frottantes après les Cycles Compagnie, seraient très peu mis en œuvre lors des iso-freinages TF1. Soit les particules présentes dans les macro-porosités ne sont que rarement en quantité suffisante pour atteindre la surface frottante, soit la sévérité du contact est « insuffisante » pour permettre leur compaction.

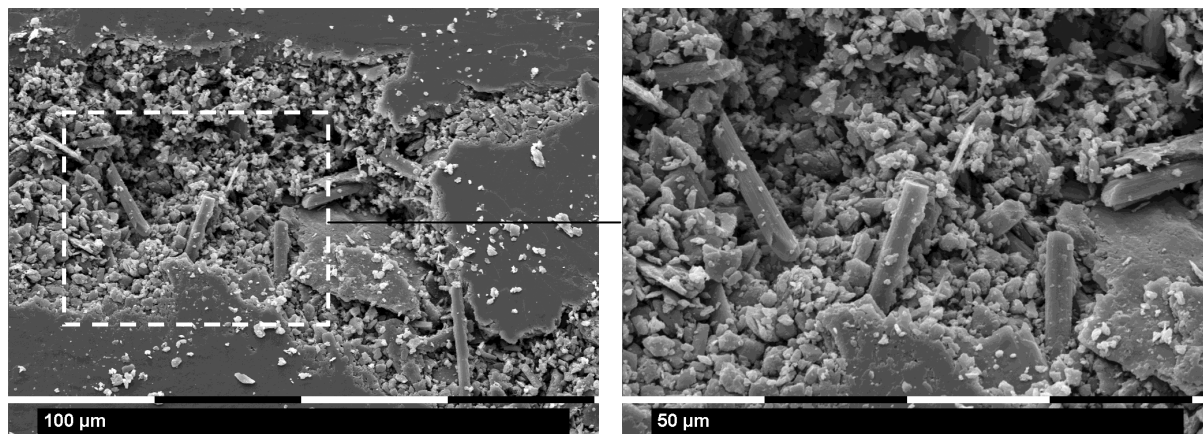


Fig. 21 : observation MEB de macro-porosités sur les surfaces frottantes après les iso-freinages TF1

En résumé les iso-freinages TF1 génèrent des surfaces composées de la succession de bandes constituées d'agglomérats de 3^{ème} corps et de bandes polies par la bande de 3^{ème} corps complémentaire de la surface antagoniste.

4.1.2. Régime haut à haute température – TC5

Contrairement aux surfaces frottantes des iso-freinages TF1, les surfaces obtenues après les iso-freinages TC5 ne présentent aucune bande (Fig. 22 et Fig. 23).

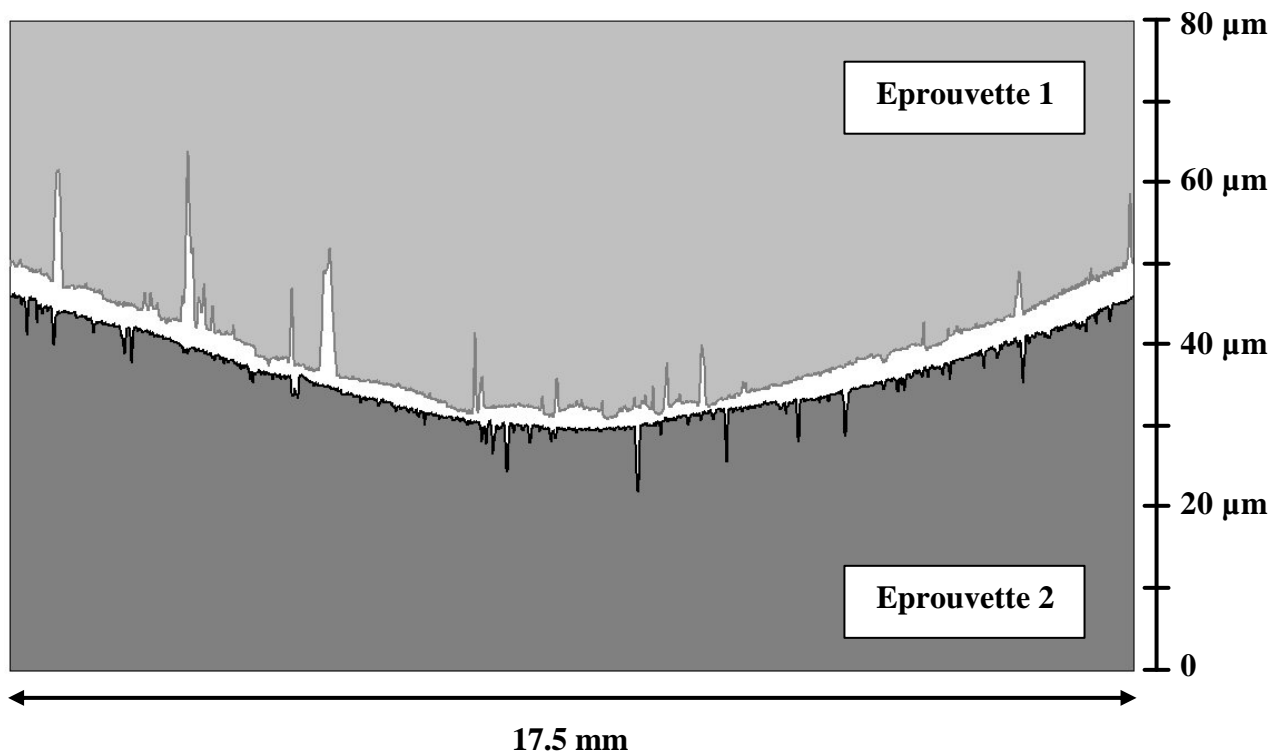


Fig. 22 : Profilométrie des deux faces frottantes antagonistes après les iso-freinages TC5 – Matériau M

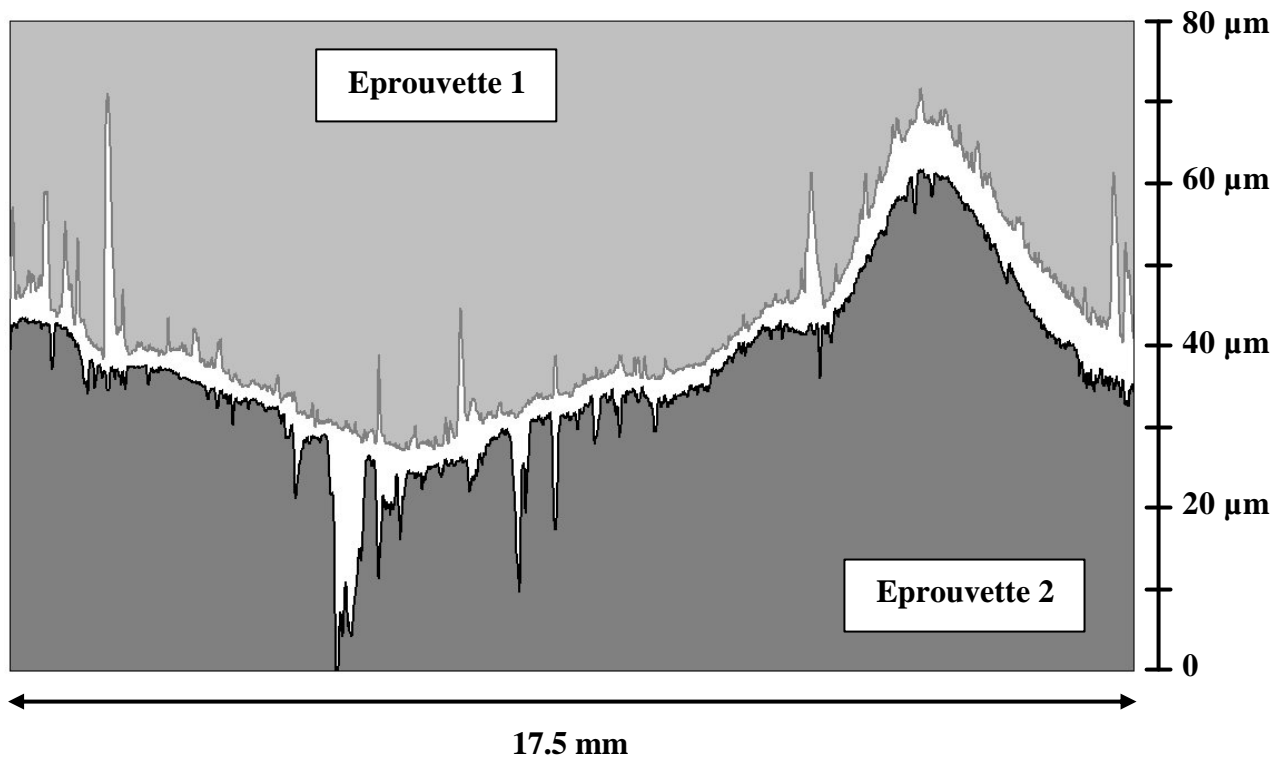


Fig. 23 : Profilométrie des deux faces frottantes antagonistes après les iso-freinages TC5 – Matériau Mth

Les surfaces sont polies et on observe une quantité importante de 3^{ème} corps pulvérulent et compacté, pouvant présenter des stries dues au frottement (Fig. 24).

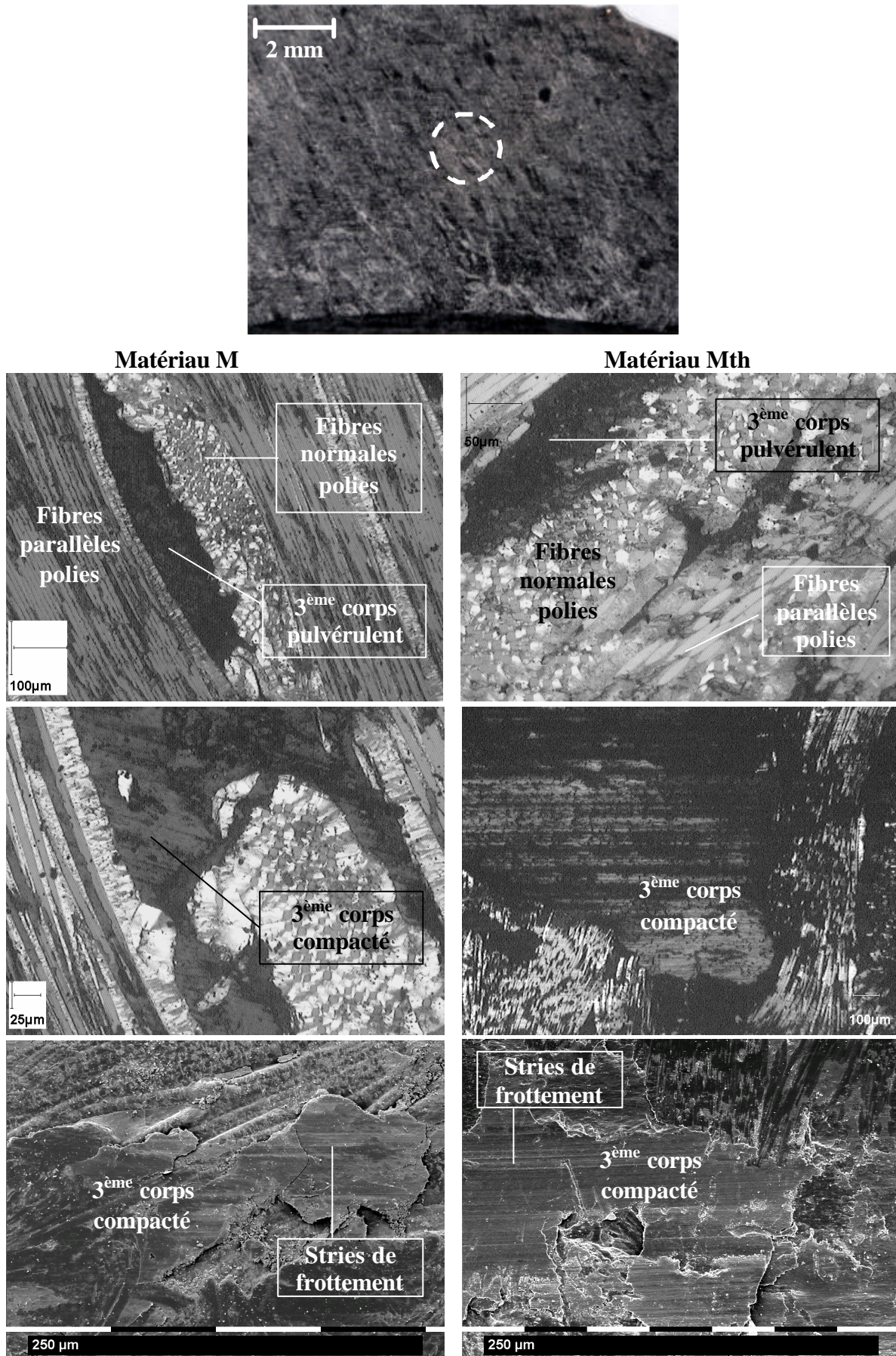


Fig. 24 : Observation MEB et en microscopie optique des surfaces frottantes, iso-TC5

Sur les surfaces des deux matériaux on observe de nombreuses ruptures de fibres parallèles et les particules de 3^{ème} corps peuvent s'agglomérer dans les porosités créées par ces ruptures (Fig. 25).

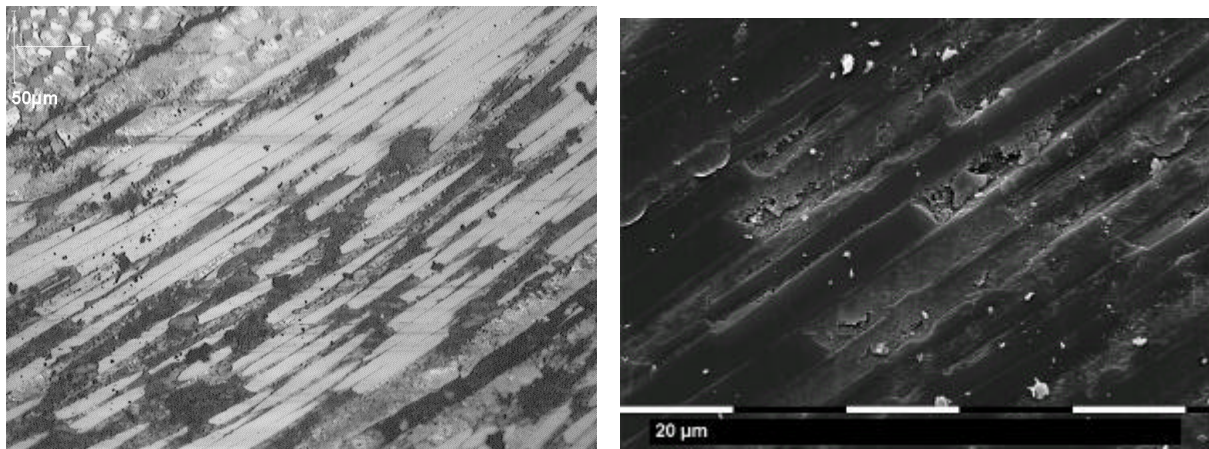


Fig. 25 : Observations MEB et en microscopie optique des ruptures de fibres parallèles après les iso-freinages TC5

Ces cavités peuvent jouer le rôle « d'accroche » pour la formation d'agglomérats de 3^{ème} corps plus importants (Fig. 26).



Fig. 26 : Observation au microscope optique d'un agglomérat de 3^{ème} corps au niveau de la rupture de fibres parallèles après les iso-freinages TC5

Sur les surfaces frottantes du **matériau Mth**, ces petits agglomérats formés sur les cavités laissées par la rupture de fibres parallèles sont à l'origine de **traînée de 3^{ème} corps**. Ces traînée ont été compactées sous l'action du frottement (Fig. 27).

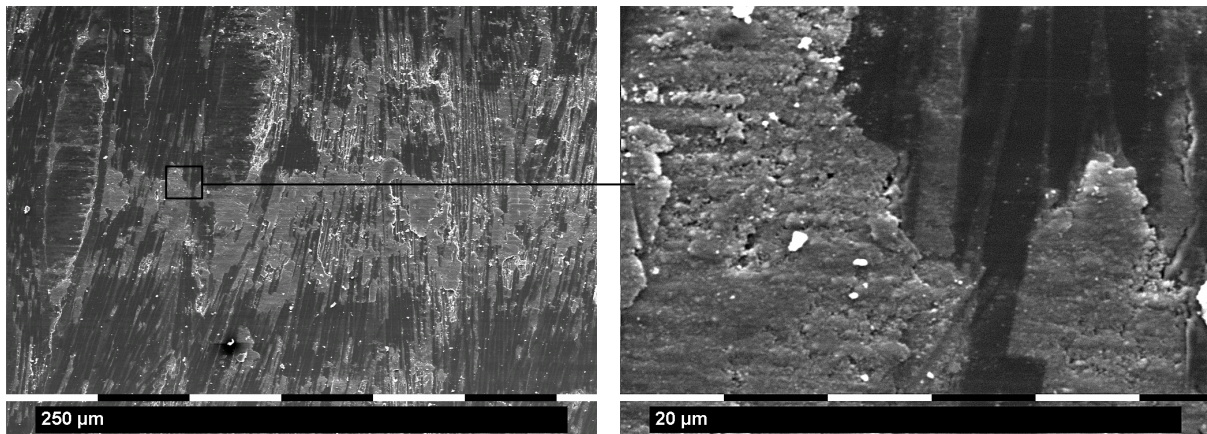


Fig. 27 : Observation MEB de traînées de 3^{ème} corps sur les surfaces frottantes du matériau Mth après les iso-freinages TC5

Un dernier site d'agglomération existe pour le 3^{ème} corps. A partir des observations au microscope optique, on remarque que sur une partie des faisceaux de fibres normales, bien que ces dernières soient parfaitement polies, de petits agglomérats de 3^{ème} corps sont présents. Ceci peut s'expliquer par le fait que les surfaces frottantes présentent des décohésions entre fibres normales et matrice (Fig. 28).

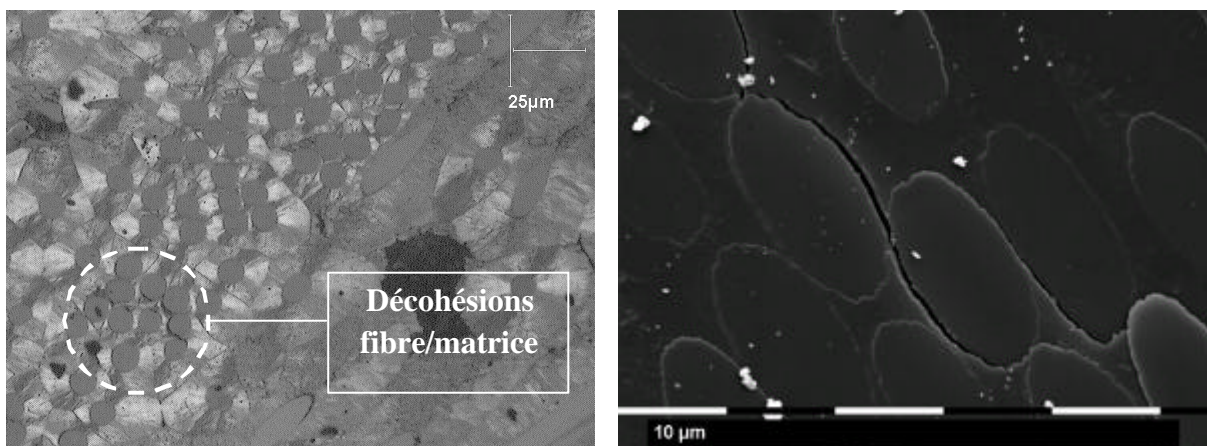


Fig. 28 : Observation au microscope optique et au MEB de décohésions entre fibres normales et matrice sur les surfaces frottantes après les iso-freinages TC5

Lors du frottement, ces fibres peuvent se déchausser et former des obstacles sur lesquels le 3^{ème} corps vient s'agglomérer (Fig. 29).

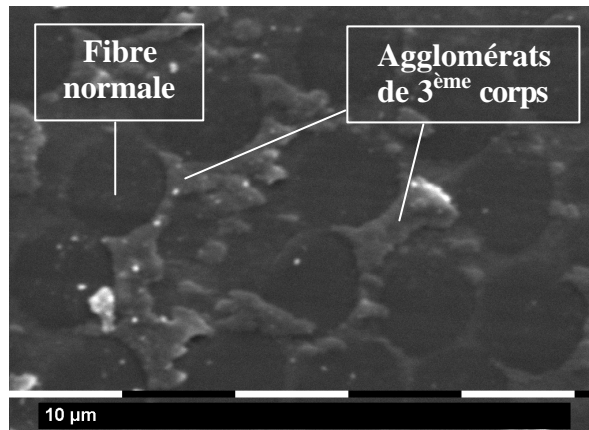


Fig. 29 : Observation MEB d'agglomérats de 3^{ème} corps au niveau des fibres normales sur les surfaces frottantes après les iso-freinages TC5

En résumé les iso-freinages TC5 conduisent à un polissage des surfaces sur lesquelles le 3^{ème} corps pulvérulent s'agglomère et se compacte essentiellement dans trois sites :

- les macro-porosités liées à la texture du 1^{er} corps,
- sur le bord de fibres normales déchaussées,
- dans les cavités laissées par la rupture de fibres parallèles.

Ces dernières sont à l'origine de la formation de traînées de 3^{ème} corps pour le matériau Mth.

4.1.3. Régime haut à basse température – TF3

Les surfaces présentent des similitudes avec celles des deux autres type d'iso-freinages mais on relève des différences significatives.

Comme pour les iso-freinages TF1, les surfaces présentent un relief important révélé par les mesures de profilométrie. Cependant contrairement aux iso-freinages TF1 ce relief ne correspond pas à la succession de bandes polies et de bandes de 3^{ème} corps mais à l'usure du 1^{er} corps même, sous forme de sillons qui atteignent des profondeurs de 40 à 100 µm (Fig. 30 et Fig. 31). Les sillons sont nettement plus accentués pour le matériau M que pour le matériau Mth

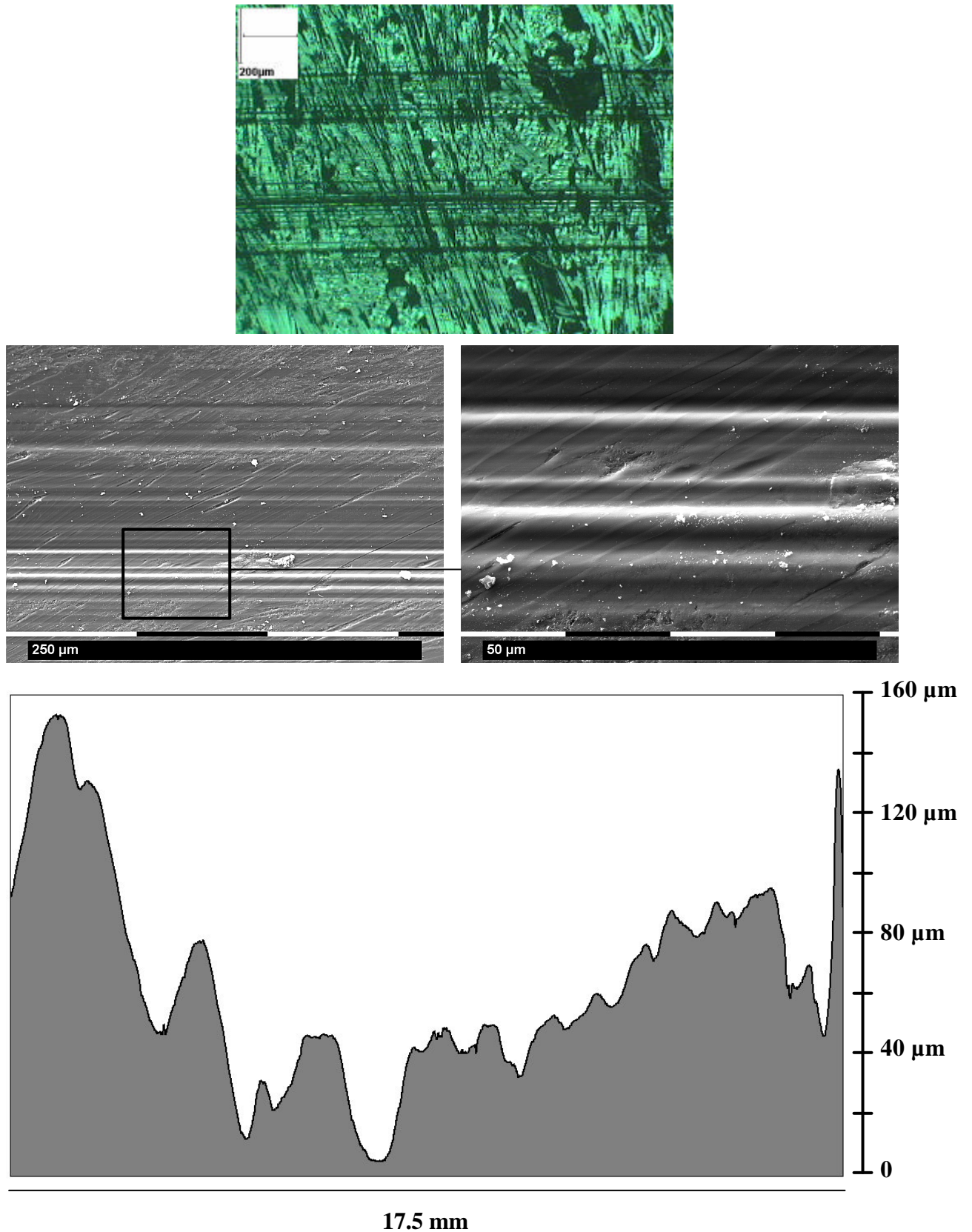


Fig. 30 : Observation au MEB et au microscope optique et profilométrie de la surface frottante du matériau M après les iso-freinages TF3

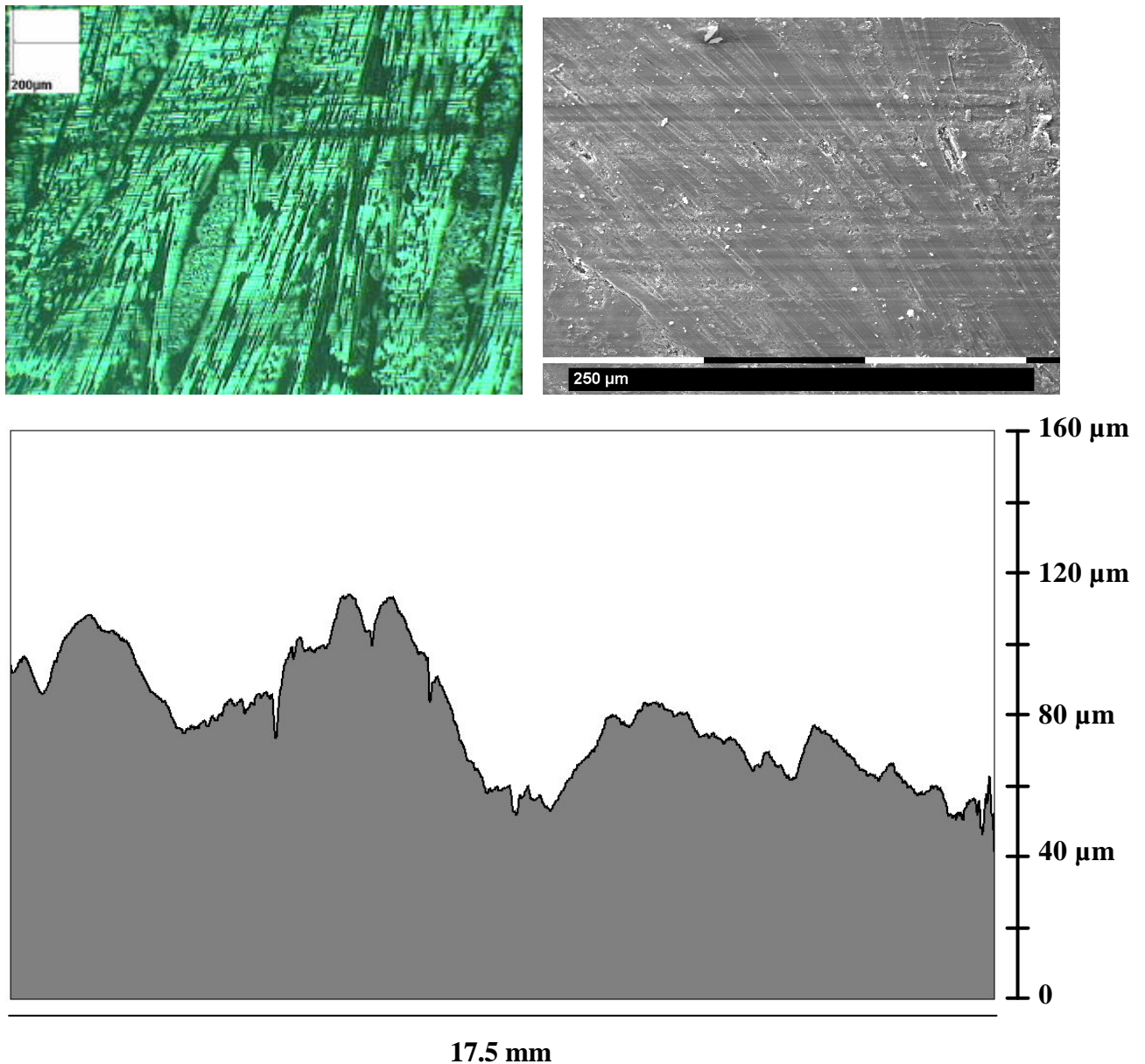


Fig. 31 : Observation au MEB et au microscope optique et profilométrie de la surface frottante du matériau Mth après les iso-freinages TF3

Comme pour les iso-freinages TC5 les fibres sont polies et on observe de nombreuses ruptures de fibres parallèles (Fig. 32).

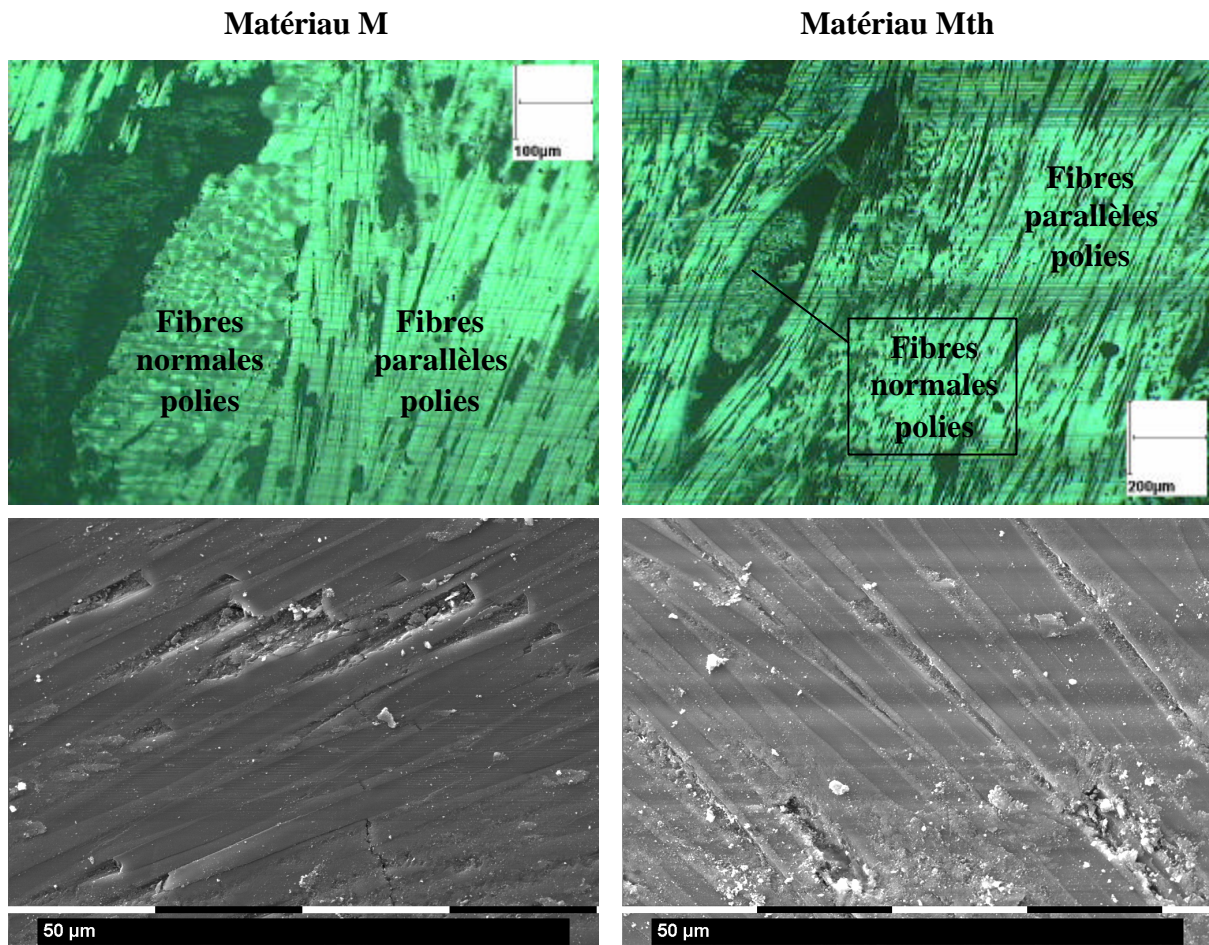


Fig. 32 : Observations au microscope optique des fibres polies sur les surfaces frottantes et au MEB des ruptures de fibres parallèles après les iso-freinages TF3

En revanche, contrairement au iso-freinages TC5, le 3^{ème} corps est très peu présent sur les surfaces polies (Fig. 33). Le matériau Mth présente toujours plus de particules mais on ne retrouve pas de traînées.

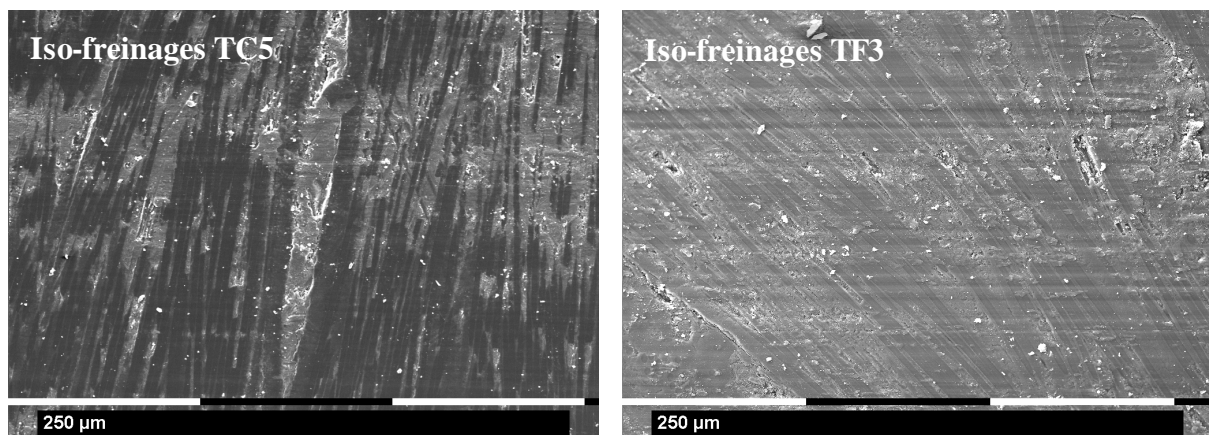


Fig. 33 : Observation MEB des surfaces frottantes du matériau Mth après les iso-freinages TC5 et TF3, présence de 3^{ème} corps sur le 1^{er} corps poli

Les seuls sites d'agglomération de 3^{ème} corps sont les macro-porosités où l'on observe essentiellement du 3^{ème} corps compacté ou en voie de compaction et très peu de 3^{ème} corps pulvérulent (Fig. 34).

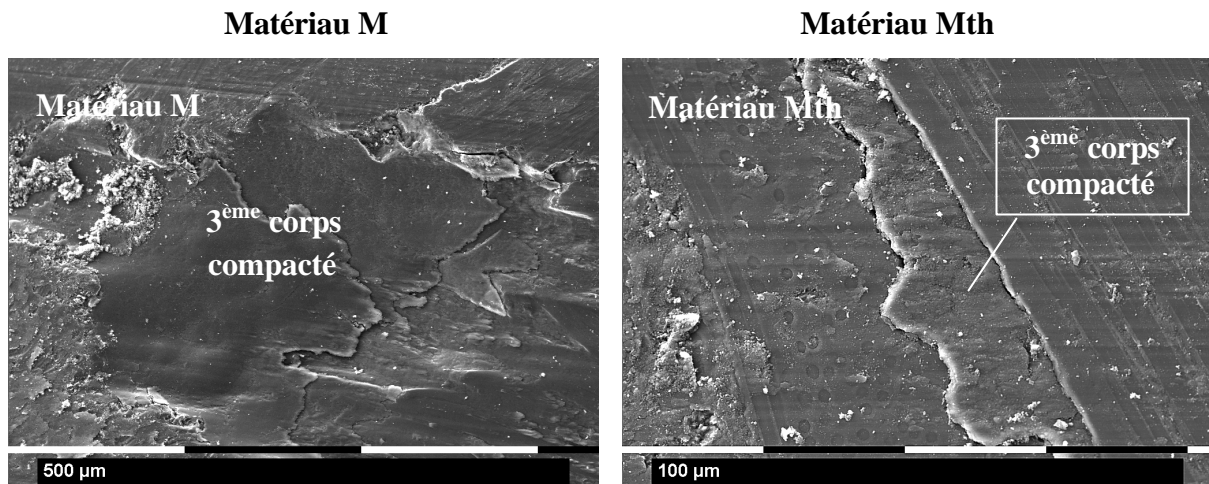


Fig. 34 : Observation MEB des macro-porosités remplies de 3^{ème} corps compacté ou en voie de compaction sur les surfaces frottantes après les iso-freinages TF3

En résumé les iso-freinages TF3 conduisent au polissage des surfaces et à la rupture de fibres parallèles. Ils génèrent des sillons d'usure concentriques dans le 1^{er} corps pouvant atteindre une profondeur d'une centaine de micromètres pour le matériau M et de quelques dizaines de micromètres pour le matériau Mth. Le 3^{ème} corps n'est présent que dans les macro-porosités sous forme uniquement compactée et quasiment absent des surfaces polies.

4.1.4. Discussion

L'observation des surfaces frottantes confirme bien l'hypothèse selon laquelle **plus l'énergie pour générer un milligramme de débris d'usure est faible, plus la quantité de particules présentes sur les surfaces est faible**. En dehors des macro-porosités les surfaces formées par les iso-freinages TF3 ne présentent quasiment pas de 3^{ème} corps. En revanche on note la présence de 3^{ème} corps sur les surfaces issues des iso-freinages TC5 et TF1, en quantité très importante pour ces derniers. **Lors des iso-freinages TF3 la majorité des particules générées dans le contact est éjectées pendant le frottement et à l'ouverture du contact entre chaque freinage.**

Il existe un mécanisme commun aux trois iso-freinages : le polissage des surfaces frottantes. Cependant la contribution du 3^{ème} corps au polissage est différente pour les trois types de freinage car elle dépend de la quantité, de la répartition et de la structure du 3^{ème} corps dans le contact. C'est donc pour le freinage TF3 que cette contribution sera la plus faible. **Les sillons d'usure observés seraient donc issus du contact direct entre premiers corps.**

La discrimination spatiale entre zones d'agglomération de 3^{ème} corps et zones de polissage observée sur les surfaces issues des iso-freinages TF1 n'est pour le moment pas explicable. En revanche on peut penser que **lors des iso-freinages TC5, le 3^{ème} corps, qui fait défaut aux**

surfaces des iso-freinages TF3, subit une partie des déformations et contraintes induites par le frottement, évitant l'apparition de sillons d'usure dans le 1^{er} corps.

4.2. Débris d'usure

Les débris d'usure sont récupérés dans l'enceinte du banc BETSI à la fin de l'essai et sont stockés dans des tubes à essai fermés hermétiquement.

4.2.1. Morphologie – populations

Les débris d'usure peuvent être classés en **deux populations** : des **particules pulvérulentes de dimensions micrométriques**, voire sub-micrométriques, et des **plaquettes de dimensions variées allant jusqu'à plusieurs millimètres**. La proportion entre particules pulvérulentes et plaquettes ainsi que les dimensions des plaquettes varient très fortement avec le type d'iso-freinage réalisé.

Les **iso-freinages TF1** génèrent quasiment exclusivement des particules pulvérulentes (Fig. 35a et Fig. 35b), mais les débris d'usure provenant du matériau Mth présentent des plaquettes plus importantes que celles du matériau M (Fig. 35c et Fig. 35d). Les débris d'usure générés lors des iso-freinages TF1 présentent une spécificités par rapport aux autres iso-freinages : la présence de bouts de fibres dont la proportion est beaucoup plus importante pour le matériau M que le matériau Mth (Fig. 35e et Fig. 35f).

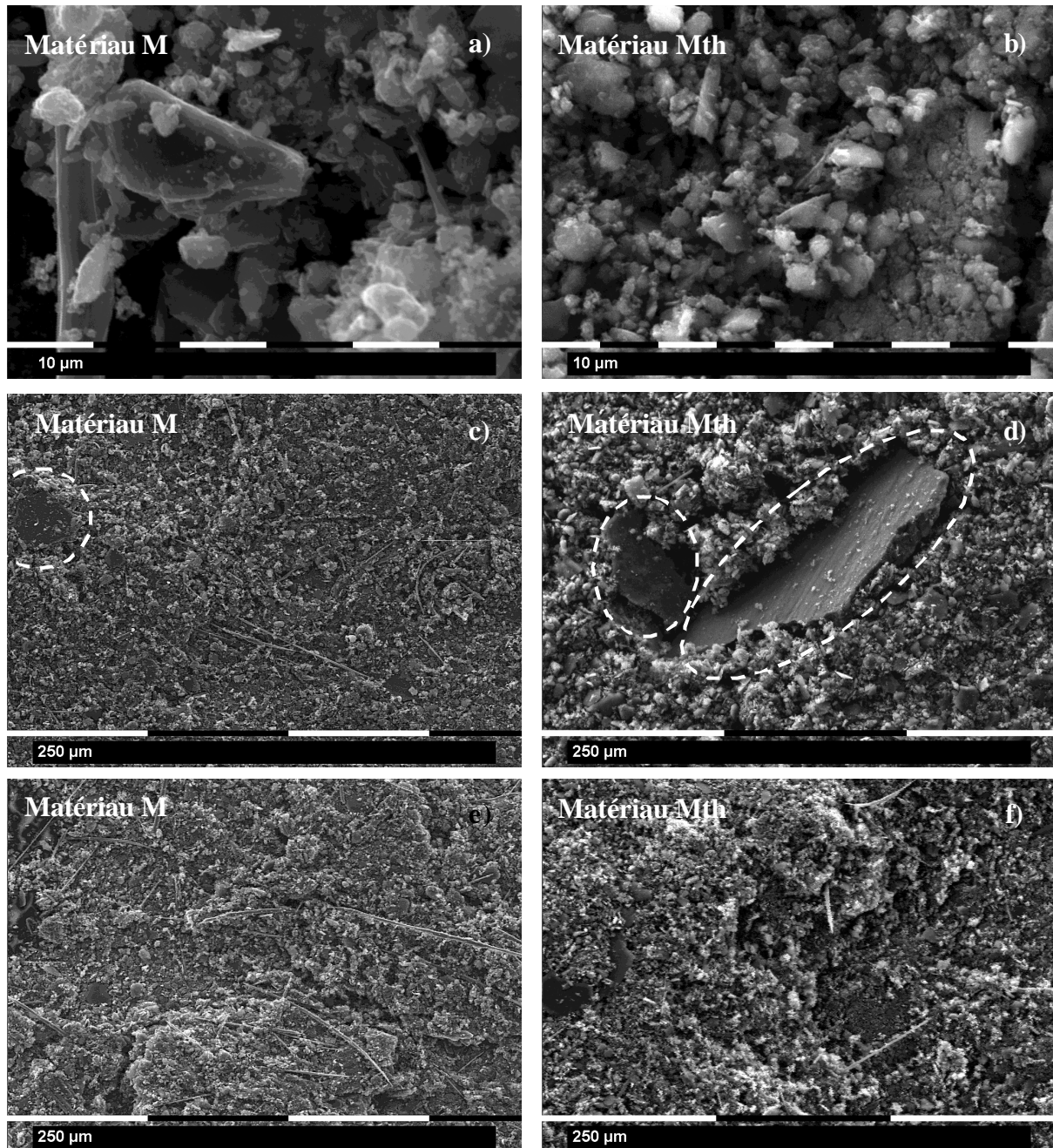


Fig. 35 : Observation MEB des débris d'usure générés par les iso-freinages TF1

Les observations sur les surfaces frottantes après les iso-freinages TF1 nous ont appris qu'il n'y avait pas de rupture de fibres sur les bandes polies. En revanche les macro-porosités des bandes dites de 3^{ème} corps peuvent contenir des bouts de fibres de dimensions importantes (plusieurs dizaines de micromètres) (Fig. 36). Les bouts de fibres observés dans les débris d'usure pourraient avoir été arrachés sur les bords des macro-porosités avant d'être expulsés du contact pendant le frottement ou à l'ouverture du contact.

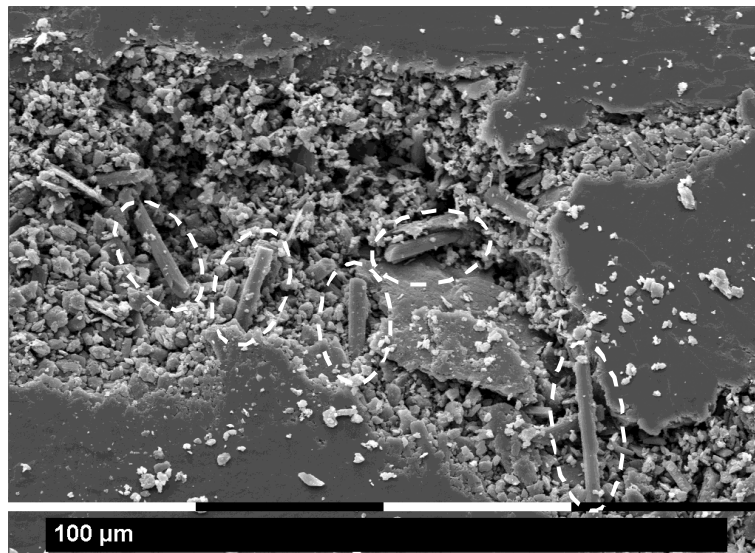


Fig. 36 : Observation MEB d'une macro-porosité, sur les surfaces frottantes, contenant des bouts de fibres après les iso-freinages TF1

Pour les **iso-freinages TC5**, la proportion de particules pulvérulentes diminue pour laisser la place à des plaquettes de dimensions beaucoup plus importantes (Fig. 37).

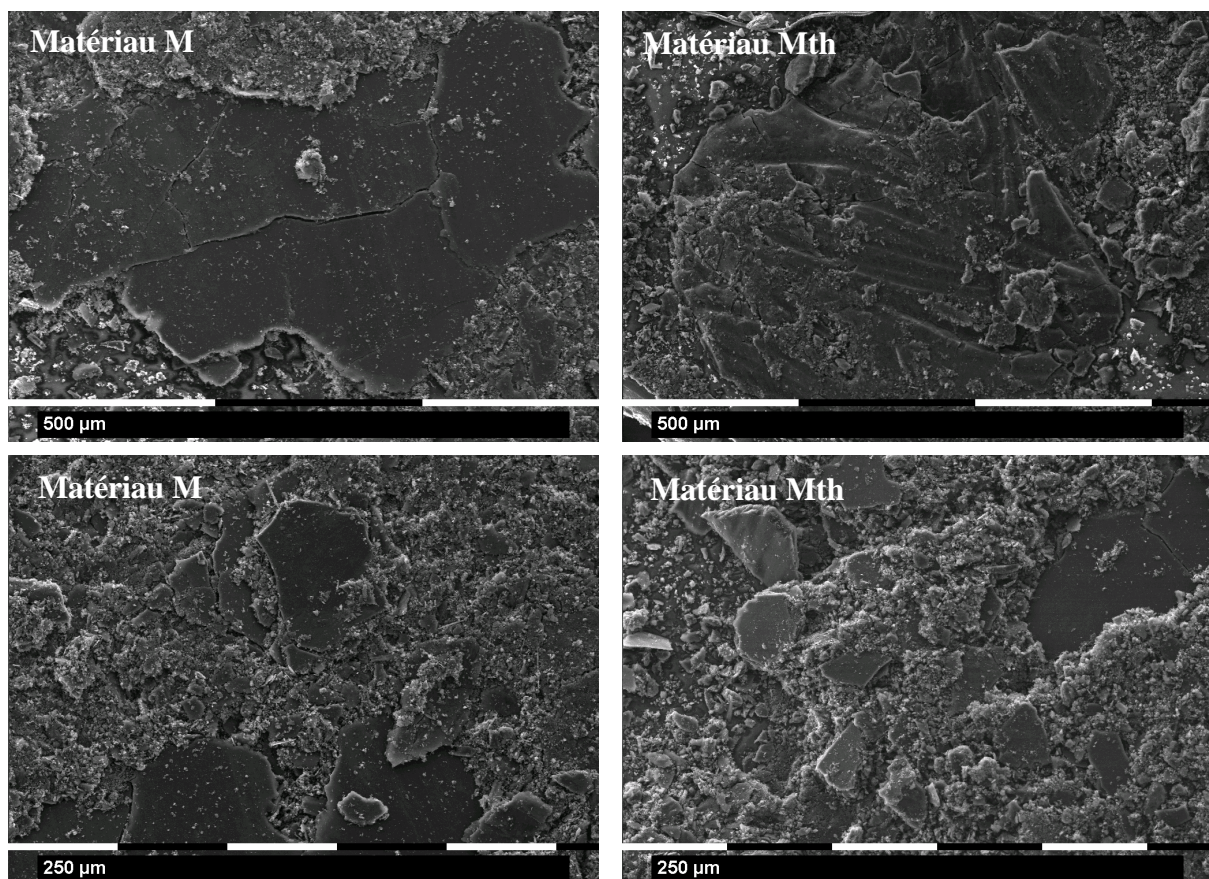


Fig. 37 : Observation MEB des débris d'usure générés par les iso-freinages TC5

On ne retrouve plus de bouts de fibres dans les débris d'usure. Soit la sévérité de contact est telle qu'ils sont broyés, soit les bouts de fibres sont arrachés et expulsés du contact avec leur gaine de pyrocarbone et donc difficilement identifiables (Fig. 38).

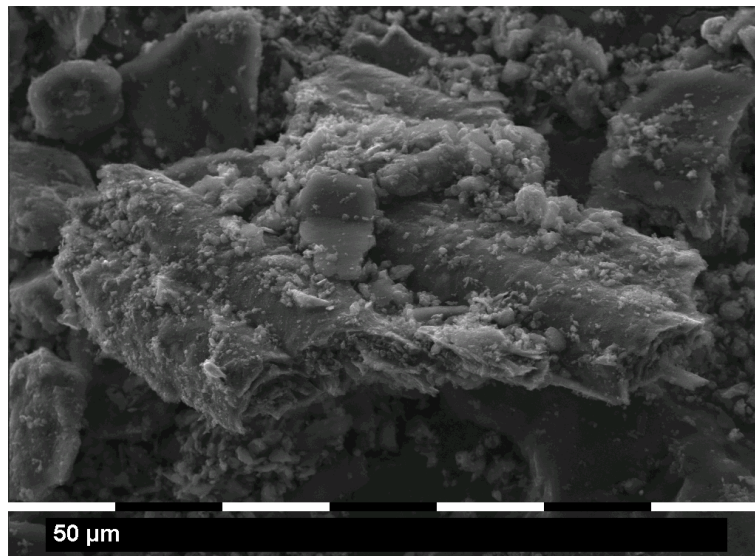


Fig. 38 : Observation MEB d'un bout de fibre entouré de sa gaine de pyrocarbone, iso-freinage TC5

Pour les **iso-freinages TF3**, la proportion de particules pulvérulentes diminue encore par rapport aux iso-freinages TC5 et les plaquettes atteignent des dimensions plus importantes (Fig. 39a et Fig. 39b). Lorsque l'on retire les éprouvettes du banc d'essai après les iso-freinages TF3 on observe à l'œil nu des plaquettes d'environ **5 mm sur 15 mm** tomber des surfaces. L'épaisseur de ces plaquettes peut dépasser 100 μm (Fig. 39c et Fig. 39d). Comme pour les iso-freinages TC5 aucun bout de fibre n'est identifiable dans les débris d'usure.

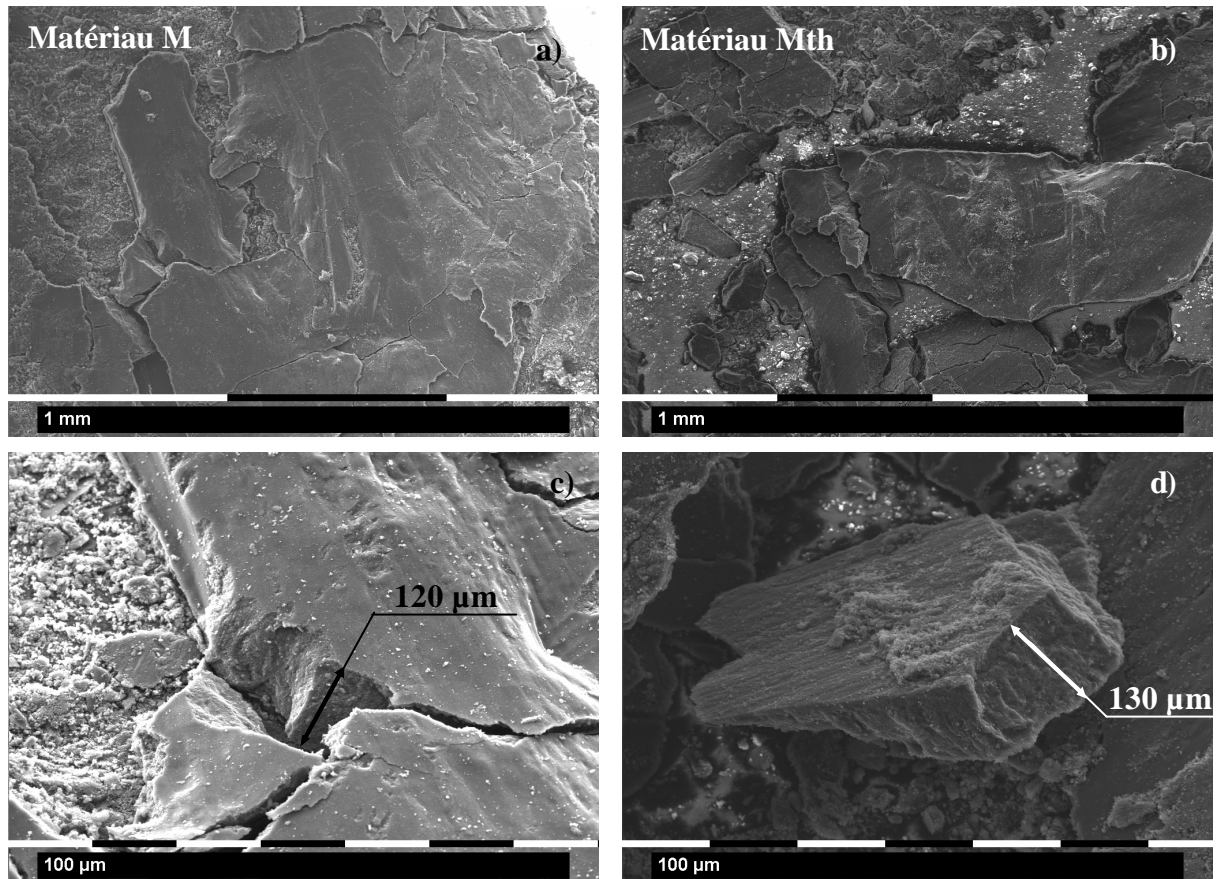


Fig. 39 : Observation MEB des débris d'usure générés par les iso-freinages TF3

Le fait que l'on observe des plaquettes présentant des épaisseurs supérieures à 100 µm suggère que seules les macro-porosités, dont la profondeur est de l'ordre de grandeur de ces épaisseurs, peuvent accueillir ce type de plaquettes.

En outre sur les surfaces des plaquettes nous retrouvons les sillons déjà observés sur les surfaces frottantes, aussi bien sur les 1^{ers} corps que sur le 3^{ème} corps compacté dans les macro-porosités (Fig. 40). Les plaquettes du matériau M présentent de même des sillons beaucoup plus prononcés ayant des largeurs et des profondeurs plus importantes que celles du matériau Mth. Les observations montrent que **les plaquettes retrouvées dans les débris d'usure sont formées dans les macro-porosités et qu'elles participent au frottement.**

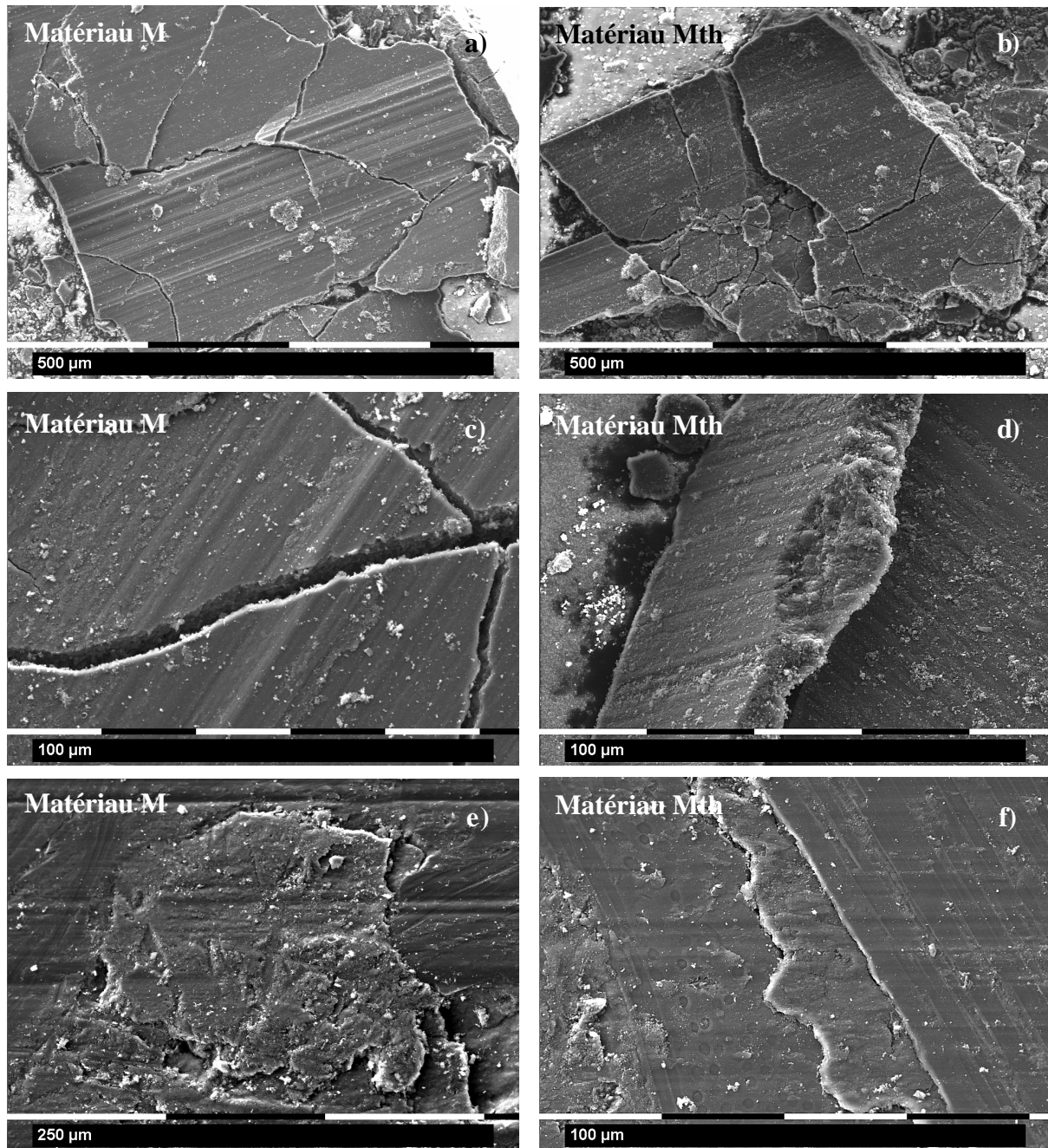


Fig. 40 : Observation MEB ; (a), (b), (c) et (d) débris d'usure; (e) et (f) macro-porosités sur les surfaces frottantes remplies de 3^{ème} corps en voie de compaction sur lesquels on observe des sillons

4.2.2. Unités élémentaires constituant les débris d'usure

Les plaquettes présentes dans les débris d'usure ont des dimensions très variables. Pour avoir un ordre de grandeur, on peut dire qu'elles vont de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ à $1000\ \mu\text{m} \times 1000\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$. Ces plaquettes résultent de l'agglomération puis de la compaction de particules de 3^{ème} corps dans le contact (Fig. 41), et plus spécifiquement dans les macro-porosités.

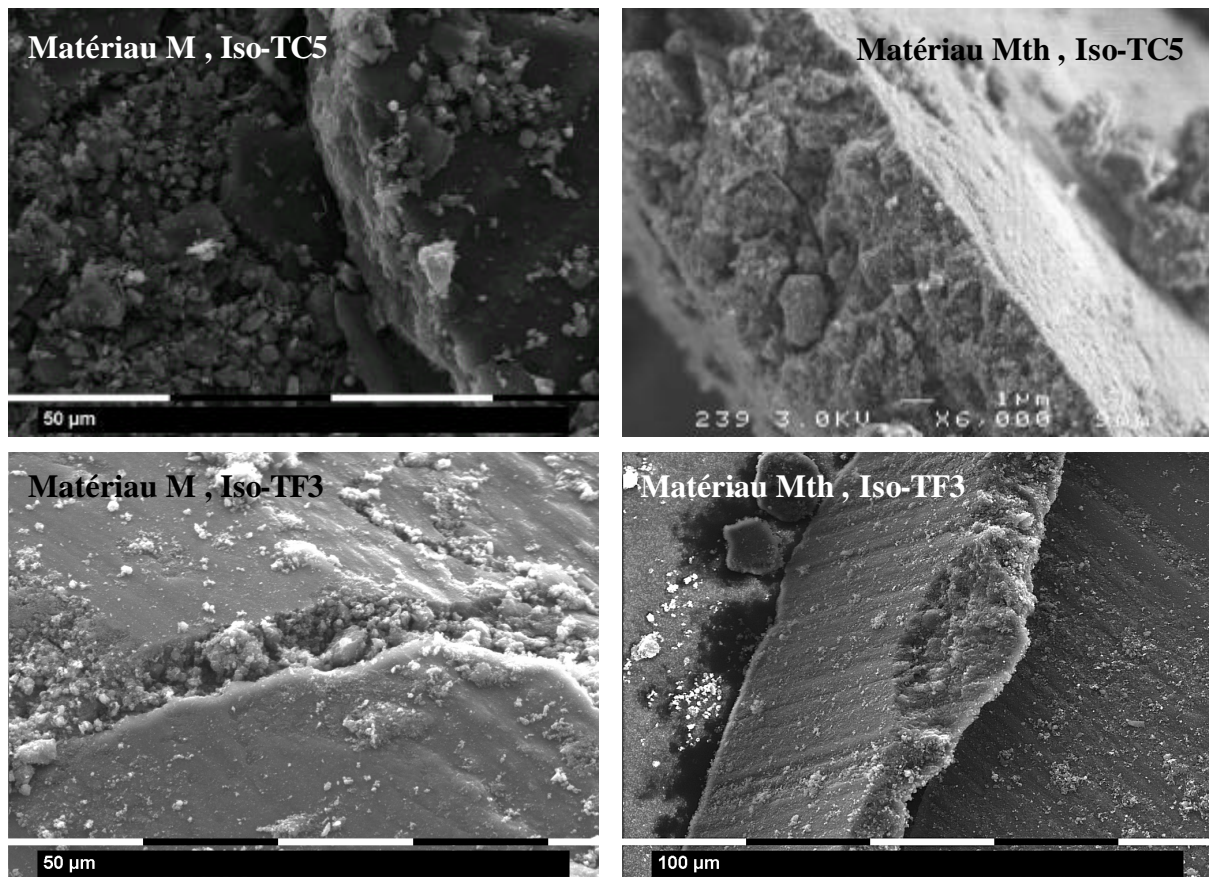


Fig. 41 : Observation MEB des plaquettes observées dans les débris d'usure après les iso-freinages TC5 et TF3

Nous avons placé des débris d'usure contenant des plaquettes dans un tube à essai rempli d'acétone. Ce tube a été plongé dans un bain à ultra-sons pendant 5 minutes et ensuite placé dans une étuve à 200 °C pendant 45 minutes. Après ce traitement nous avons mené des observations au MEB (Fig. 42).

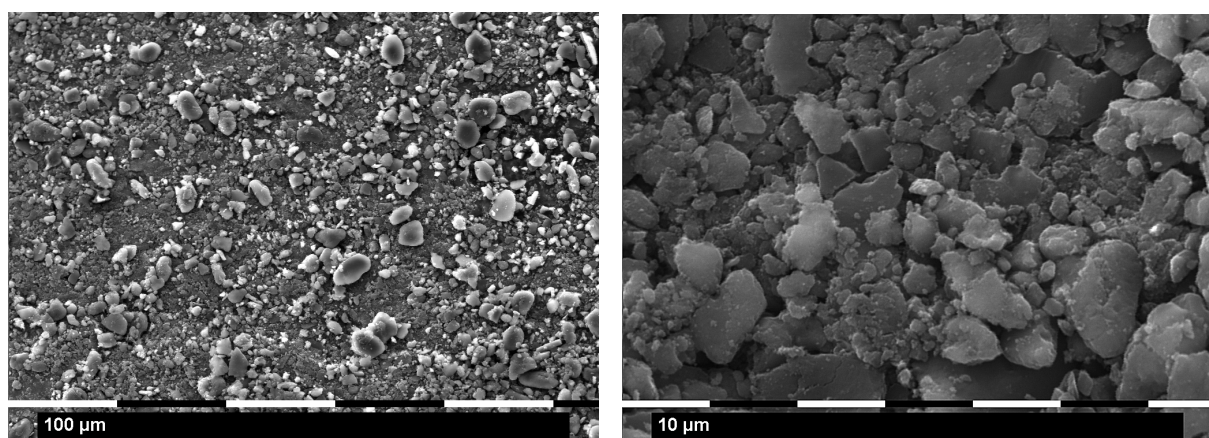


Fig. 42 : Observation MEB de débris d'usure contenant initialement des plaquettes après passage aux ultra-sons et à l'étuve à une température de 200°C

Après le passage aux ultra-sons et à l'étuve toutes les plaquettes ont disparu et on observe uniquement des particules micrométriques similaires à celles constituant une partie des débris d'usure après les différents iso-freinages.

Ainsi les plaquettes sont formées à partir de l'agglomération et la compaction des particules micrométriques qui, éjectés du contact, forment les particules d'usure pulvérulentes. Or ces particules d'usure sont elles-mêmes constituées d'unités plus petites. Des observations MEB à fort grossissement et des observations au MET font apparaître que ces particules sont composées d'unités ayant des dimensions allant d'une dizaine à quelques dizaines de nanomètres (Fig. 43).

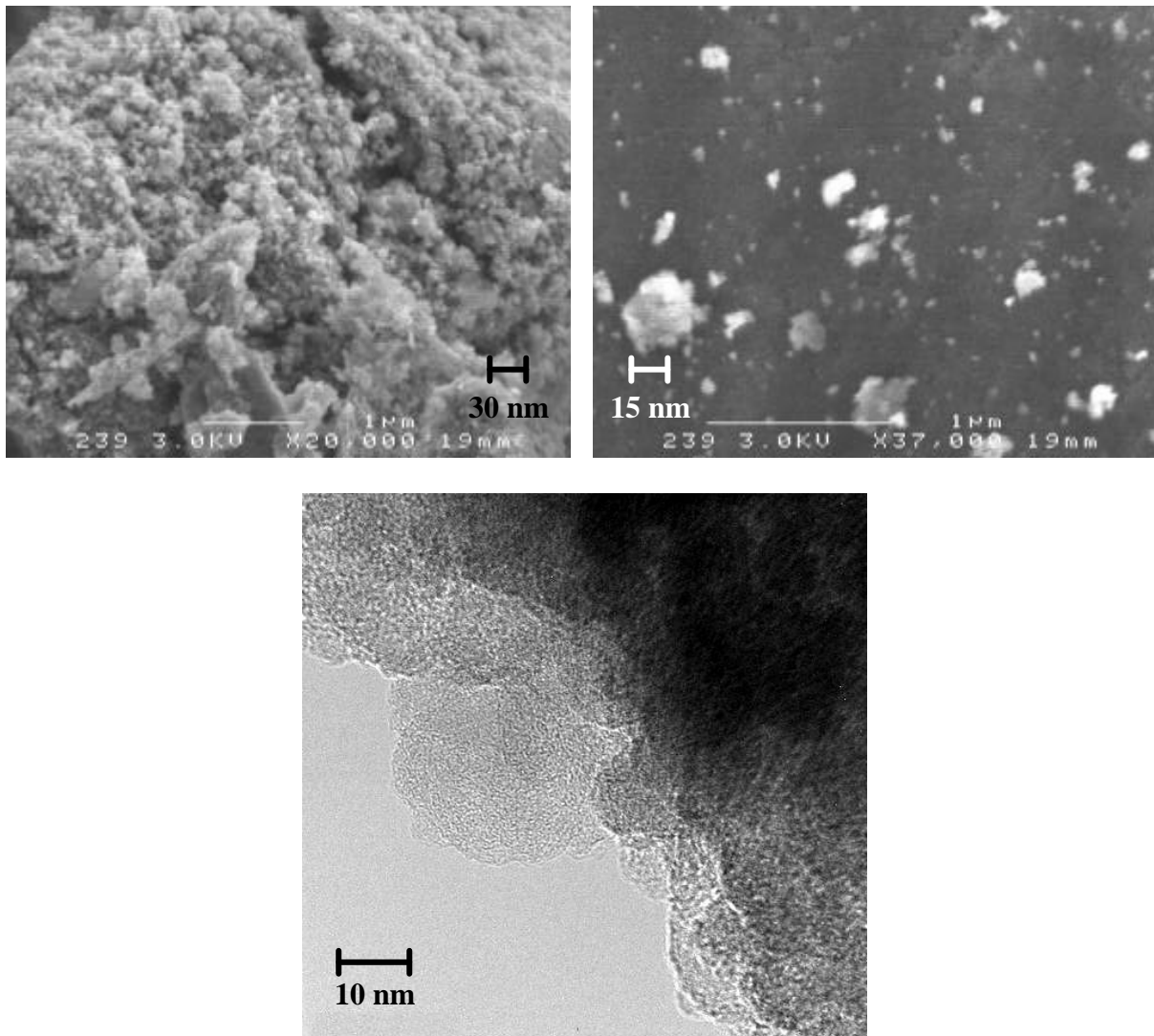


Fig. 43 : Observation MEB et MET des particules d'usure pulvérulentes

Les deux populations de débris d'usure seraient donc constituées de la même unité élémentaire ayant une dimension de l'ordre de 10 nm. Soit ces unités élémentaires s'agglomèrent par simple attraction électrostatique pour former les particules d'usure pulvérulentes, soit elles sont compactées et forment les débris d'usure en forme de plaquette.

Des mesures de surfaces spécifiques viennent appuyer cette hypothèse. Les surfaces spécifiques ont été déterminées à partir d'isothermes BET en utilisant l'adsorption d'argon. Les échantillons étaient préalablement placés sous vide à 160 °C pendant 2 heures. Dans un

premier temps des mesures BET ont été réalisées sur des échantillons de matériau vierge pour établir une référence. Des corps massifs de matériaux M et Mth ont été sciés très lentement et la poudre récupérée lors de cette opération nous a permis de déterminer les surfaces spécifique des matériaux vierges, ou tout du moins hors sollicitation de frottement. **Les deux matériaux vierges présentent la même surface spécifique : $30 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la matériau M et $28 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le matériau Mth.**

Les débris d'usure générés lors des iso-freinages TF1, TF3 et TC5 présentent des surfaces spécifiques beaucoup plus importantes et surtout très similaires pour les trois iso-freinages (Tableau 9).

	Iso-freinage TF1	Iso-freinage TF3	Iso-freinage TC5
BET (m ² /g) - Matériau M	188 ± 5	153 ± 5	185 ± 5
BET (m ² /g) - Matériau Mth	221 ± 5	181 ± 5	204 ± 5

Tableau 9 : Mesures de surfaces spécifiques sur les débris d'usure des trois types d'iso-freinage

On peut calculer les dimensions des unités élémentaires (UE) constituant les débris d'usure à partir des mesures de surfaces spécifiques :

$$\frac{\text{SurfaceUE}}{\text{MasseUE}} = \text{Surface spécifique}$$

Si l'on considère que les unités élémentaires sont des sphères de rayon r ayant une masse volumique ρ alors :

$$\frac{4\rho r^2}{\frac{4}{3}\rho r^3} = \text{Surface spécifique}$$

En prenant $\rho = 2\text{g}/\text{cm}^3$ on obtient $r = 7$ à 10 nm soit **des diamètres d'unités élémentaires allant de 14 à 20 nm en concordance avec nos observations au MEB et au MET.**

La présence éventuelle de micro et méso-porosités à la surface des débris d'usure peut modifier cette estimation de la taille des unités élémentaires. Cependant le calcul que l'on vient d'effectuer donne un ordre de grandeur montrant qu'il n'y a pas de différence d'échelle avec nos observations microscopiques.

Toute sollicitation de freinage conduit à la formation de particules composées d'unités élémentaires similaires de dimension nanométrique.

4.2.3. Discussion

Quelles que soient la sévérité de contact et la température des disques pendant le freinage les débris d'usure sont toujours composés d'unités élémentaires nanométriques. Cependant l'évolution de ces unités élémentaires dépend de la sévérité de contact qui doit être « suffisante » pour pouvoir former des plaquettes (Fig. 44).

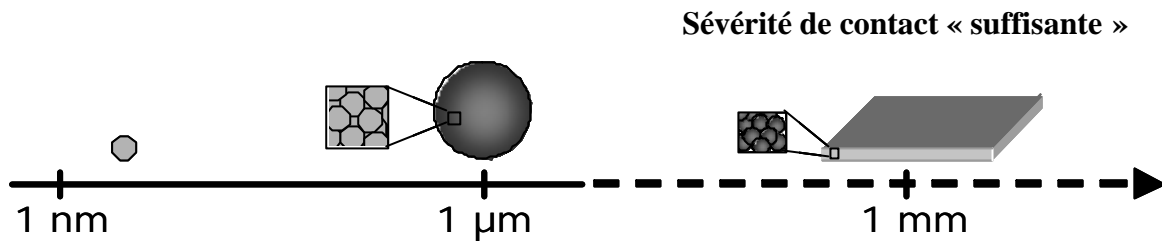


Fig. 44 : Evolution des unités élémentaires

Notre étude ne permet pas de conclure sur l'origine des particules nanométriques : sont-elles issues directement des 1^{ers} corps ou formées par broyage de particules plus grandes ?

Cependant, des travaux menés par *M. Brendlé* et *P. Stempflé* tendent à prouver que lors du frottement des particules nanométriques peuvent provenir directement du 1^{er} corps (Stempflé 2001). On peut supposer que, dans un premier temps, le polissage des surfaces conduit à la formation de nanoparticules qui, dans un deuxième temps, sont agglomérées en particule pulvérulentes et/ou compactées dans les macro-porosités pour former les plaquettes selon la sévérité de contact.

5. Conclusion

Il existe deux points communs à tous les iso-freinages : un mécanisme de polissage des surfaces frottantes et une même unité élémentaire nanométrique (10-20 nm) constitutive des débris d'usure.

Cependant la répartition des zones de polissage, la structure et la quantité de 3^{ème} corps sur les surfaces frottantes et dans les macro-porosités, ainsi que la morphologie des débris d'usure sont spécifiques à chaque iso-freinage. Ces spécificités peuvent être mises en parallèle avec les régimes de fonctionnement identifiés pour ces freinages (Fig. 45).

Si des valeurs critiques de température et de sévérité de contact déclenchent la transition entre ces régimes dans nos conditions, elles sont logiquement encadrées par nos conditions d'essai:

- $0.48 \text{ MPa.m.s}^{-1} < \mathbf{PV}_{\text{critique}} < 1.44 \text{ MPa.m.s}^{-1}$
- $100 \text{ °C} < \mathbf{T}^{\circ}\text{critique} < 200 \text{ °C}$

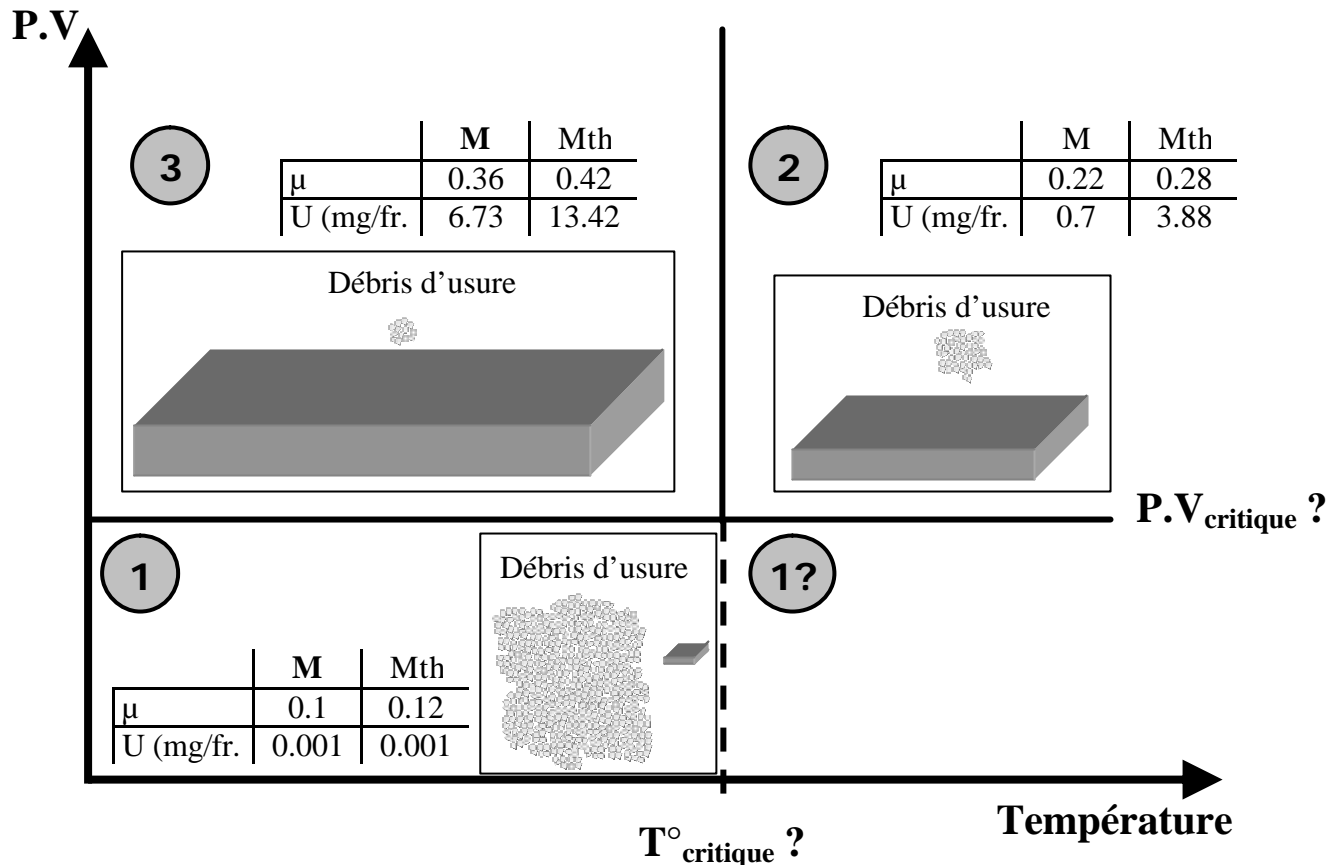


Fig. 45 : Représentation schématisée des domaines de régimes de frottement et d'usure en relation avec les mécanismes d'usure

Chacun de ces régimes de fonctionnement est associé à des surfaces frottantes et à des débris d'usure spécifiques.

- **Régime 1** (iso-freinages TF1) :
 - coefficient de frottement faible,
 - usure faible,
 - zones de polissage des surfaces constituées de bandes concentriques,
 - présence très importante de 3^{ème} corps, essentiellement pulvérulent, sur les surfaces sous forme de bandes concentriques,
 - débris d'usure composés essentiellement de particules pulvérulentes.

- **Régime 2** (iso-freinages TC5) :
 - coefficient de frottement haut,
 - usure haute,
 - zones de polissage réparties uniformément sur les surfaces,
 - présence faible de 3^{ème} corps sur les surfaces,
 - 3^{ème} corps compacté et pulvérulent dans les macro-porosités, sur le bord de fibres normales déchaussées et dans les cavités laissées par la rupture de fibres parallèles,
 - débris d'usure composés de plaquettes, atteignant des tailles millimétriques pour des épaisseurs de quelques dizaines de micromètres, et de particules pulvérulentes.

- **Domaine 3** (iso-freinages TF3) :
 - coefficient de frottement « très haut »,
 - usure « très haute »,
 - Usure du 1^{er} corps sous forme de sillons concentriques,
 - zones de polissage réparties uniformément sur les surfaces,
 - absence quasi-totale de 3^{ème} corps sur les surfaces,
 - 3^{ème} corps compacté dans les macro-porosités,
 - débris d'usure composés essentiellement de très grandes plaquettes, pouvant atteindre des dimensions de plusieurs millimètres pour des épaisseurs d'une centaine de micromètres.

Nous avons retrouvé des régimes similaires à ceux observés pour les Cycles Compagnie. Cependant, l'enchaînement de nombreux freinages identiques caractérisés par un mécanisme spécifique de frottement et d'usure amplifie l'impact de ce mécanisme sur les surfaces frottantes et les débris d'usure obtenus. A contrario l'enchaînement de freinages à différentes énergies lors des Cycles Compagnie masque l'impact spécifique des mécanismes associés à chaque régime de fonctionnement.

Ainsi, les iso-freinages permettent d'affiner la compréhension des mécanismes d'usure associés à chaque régime.

Au cours du Cycle Compagnie nous avons observé un **polissage des 1^{ers} corps** et l'accumulation du 3^{ème} corps dans des sites privilégiés en relation avec la texture du matériau. Ces mécanismes sont d'autant plus accentués que l'énergie du freinage est grande.

Le premier taxiage à froid a tendance à former des zones distinctes d'accumulation de 3^{ème} corps et de polissage. Les taxiages à froid suivants, qui ont des sévérités de contact plus importantes, ont quant à eux tendance à expulser ce 3^{ème} corps hors du contact et à polir uniformément les surfaces. Simultanément il se forme des sillons d'usure dans le 1^{er} corps. En revanche, les taxiages à chaud suivants ont tendance à piéger, à nouveau, du 3^{ème} corps dans le contact, ce qui coïncide avec la disparition des sillons d'usure. Les surfaces subissent encore un polissage uniforme.

La tendance du freinage TF1 à « structurer » les surfaces en bandes, ainsi que celle du TF3 à générer des sillons d'usure, seraient à l'origine des ondulations radiales qu'on observe sur les surfaces frottantes après les Cycles Compagnies.

Les sites d'agglomération de 3^{ème} corps, qui conditionnent sa présence dans le contact, évoluent aussi significativement lors du Cycle Compagnie. Lors du premier taxiage à froid le 3^{ème} corps, essentiellement pulvérulent, s'accumule sur des bandes concentriques. Par la suite ce 3^{ème} corps est expulsé hors du contact et dans les macro-porosités. Lorsqu'il atteint la surface frottante il est compacté et forme un film stratifié qui peut être éjecté de la macro-porosité et remis en circulation dans le contact. Les taxiages à chaud présentent deux sites supplémentaires à l'origine du maintien de particules de 3^{ème} corps sur les surfaces frottantes même : les cavités laissées par la rupture de fibres parallèles et les décohésions entre fibres normales et matrice.

Les **débris d'usure** peuvent être classés en deux populations : des particules pulvérulentes de dimensions micrométriques, voire sub-micrométriques, et des plaquettes de dimensions variées pouvant atteindre plusieurs millimètres. Cependant, **quel que soit le freinage, les débris d'usure sont toujours composés d'unités élémentaires nanométriques (10-20 nm) similaires.** Notre étude ne permet pas de déterminer l'origine de ces particules nanométriques

mais on peut envisager que c'est le mécanisme de polissage des surfaces qui les génèrent. Ensuite, **dans le contact, ces unités élémentaires s'agglomèrent en 3^{ème} corps pulvérulent qui, lui-même, si la sévérité de contact est « suffisante », est compacté dans les macroporosités pour former des plaquettes.**

Enfin les iso-freinages montrent que l'usure du premier taxiage à froid est quasiment nulle, tandis que celle du 3^{ème} taxiages à froid est extrêmement élevée. Dans le Cycle Compagnie l'usure provenant des 3^{ème} et 5^{ème} taxiages à froid, qui sont similaires, représenteraient 60 à 70 % de l'usure des 5 taxiages à froid. **Les 3^{ème} et 5^{ème} taxiages à froid contribueraient à près de 40 % de l'usure totale des 11 freinages du Cycle Compagnie.**

Ces mécanismes de frottement et d'usure mis en oeuvre lors du Cycle Compagnie sont très proches pour les deux matériaux M et Mth. Seule leur amplitude semble varier. D'une part, le matériau Mth produit plus de 3^{ème} corps qui est davantage piégé sur les surfaces sous forme de traînées surtout pour le taxiage à chaud TC5. Or l'usure mesurée avec les iso-freinages TC5 est 6 fois plus grande pour le matériau Mth que pour le matériau M. D'autre part, les iso-freinages TF3 génèrent des sillons d'usure dans le 1^{er} corps plus profonds pour le matériau M que pour le matériau Mth. A contrario, l'usure mesurée avec les iso-freinages TF3 est 2 fois plus faible pour le matériau M que pour le matériau Mth. Cette dernière observation souligne la difficulté de remonter à l'usure d'un freinage à partir de l'endommagement des surfaces.

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques de surface distinctes des matériaux M et Mth sont sans doute à l'origine de ces différences de comportement. Or d'après la bibliographie les propriétés physico-chimiques peuvent être plus facilement reliées aux propriétés tribologiques. C'est cette analyse que nous présentons au chapitre suivant.

CHAPITRE V

REGIMES BAS ET HAUT

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES PHENOMENES

CHAPITRE V : REGIMES BAS ET HAUT – ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES PHENOMENES

1. INTRODUCTION	143
2. PRESENTATION DES ECHANTILLONS	144
2.1. OBSERVATIONS MEB DES ECHANTILLONS	144
2.2. ANALYSE ELEMENTAIRE DES ECHANTILLONS	146
2.3. CONCLUSION	147
3. TECHNIQUES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	148
4. DESORPTION THERMO-PROGRAMMEE	149
4.1. THERMO-GRAVIMETRIE	149
4.1.1. <i>Perte de masse lors des Désorptions Thermo-Programmées</i>	149
4.1.2. <i>détermination de la quantité de chaque gaz issu de la désorption en spectrométrie de masse</i>	151
4.2. SPECTROMETRIE DE MASSE	155
4.2.1. <i>Résultats</i>	155
4.2.2. <i>Analyse et interprétation des courbes d'émission de CO</i>	157
4.2.3. <i>Analyse et interprétation des courbes d'émission de CO₂</i>	161
4.2.4. <i>Emission de H₂O</i>	164
4.2.5. <i>Existence d'autres gaz émis ?</i>	166
4.3. CONCLUSION	167
5. COMBUSTION THERMO-PROGRAMMEE	169
5.1. DEBUT DE LA COMBUSTION	169
5.2. EMISSION D'EAU	172
5.3. CONCLUSION	175
6. CONCLUSION – DES PHENOMENES DE SURFACE AU FREINAGE REEL	175
6.1. COMPOSITES C/C : PHYSICO-CHIMIE ET COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE	175
6.1.1. <i>Rôle des espèces oxygénées dans le frottement</i>	176
6.1.2. <i>Rôle de la réactivité avec l'oxygène dans le frottement</i>	178
6.1.3. <i>Rôle de l'eau et des acides carboxyliques dans le frottement et l'usure</i>	178
6.1.4. <i>Rôles de la nature des espèces oxygénées dans l'usure</i>	180
6.2. ELEMENTS DE COMPREHENSION DES DIFFERENCES DE COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES DEUX MATERIAUX C/C.	180
6.2.1. <i>Frottement</i>	180
6.2.2. <i>Usure</i>	180
6.3. ELEMENTS DE COMPREHENSION DU FROTTEMENT ET DE L'USURE EN FREINAGE AERONAUTIQUE	181
6.3.1. <i>Histoire physico-chimique</i>	181
6.3.2. <i>Rôle de l'eau</i>	182

1. Introduction

Les particules composant les débris d'usure ont séjourné un certain laps de temps dans le contact. Le frottement induit des transformations au niveau des propriétés de surface de ces particules en créant des liaisons covalentes pendantes. Ces liaisons peuvent devenir des sites actifs potentiels avec lesquels les molécules volatiles de l'environnement, notamment l'oxygène et la vapeur d'eau, peuvent interagir.

Dans un premier temps nous allons déterminer la nature et la quantité des espèces oxygénées à la surface des débris d'usure provenant des essais d'iso-freinages.

Dans un deuxième temps nous tenterons d'appréhender dans quelle mesure la présence de ces oxygènes de surface modifie la capacité des débris d'usure à adsorber de l'eau et leur « réactivité » vis-à-vis de l'oxygène.

Enfin nous présenterons les corrélations que l'on peut faire entre les propriétés physico-chimiques et le comportement en frottement et en usure des matériaux composites C/C pour terminer sur les éléments de compréhension du comportement tribologique des deux matériaux en freinage aéronautique.

2. Présentation des échantillons

Nous avons produit des échantillons dit vierges en sciant très lentement des 1^{ers} corps massifs bruts. Ces échantillons nous servent de référence pour appréhender les transformations physico-chimiques que le frottement a induit au niveau des particules détachées des 1^{ers} corps lors des simulations de freinage. Les échantillons issus des freinages sont les débris d'usure générés lors des iso-freinages TF1, TF3 et TC5 présentés dans le chapitre précédent. Ils sont récupérés dans l'enceinte du banc BETSI juste après essai et sont stockés dans des tubes à essai fermés hermétiquement.

2.1. Observations MEB des échantillons

La poudre de matériau vierge est composée de particules issues directement du 1^{er} corps de différentes tailles et natures. Ces particules sont formées soit de matrice, soit de bouts de fibres, soit de bouts de fibres entourées de matrice et peuvent atteindre des dimensions de quelques centaines de micromètres.

Les débris d'usure, étudiés au chapitre précédent, ont les caractéristiques suivantes :

- Iso-TF1 : générés lors des iso-freinages TF1 (coefficient de frottement bas, usure faible, température inférieure à 100 °C), ils sont presque exclusivement composés de particules pulvérulentes micrométriques et sub-micrométriques,
- Iso-TF3 : générés lors des iso-freinages TF3 (coefficient de frottement haut, usure haute, température inférieure à 100 °C), ils sont majoritairement composés de plaquettes dont les dimensions peuvent dépasser le millimètre et l'épaisseur la centaine de micromètres,
- Iso-TC5 : générés lors des iso-freinages TC5 (coefficient de frottement haut, usure haute, température supérieure à 200 °C), ils sont majoritairement composés de plaquettes dont les dimensions peuvent atteindre le millimètre et l'épaisseur plusieurs dizaines de micromètres.

En outre, nous avons vu dans le chapitre précédent (chapitre 4, paragraphe 4.4.2 «Unités élémentaires constituant les débris d'usure») que tous les débris d'usure semblent être constitués de la même «brique élémentaire», à savoir des particules ayant des dimensions de l'ordre de 10 à 20 nanomètres.

Les figures ci-dessous présentent des observations MEB des échantillons étudiés dans ce chapitre (Fig. 1 et Fig. 2).

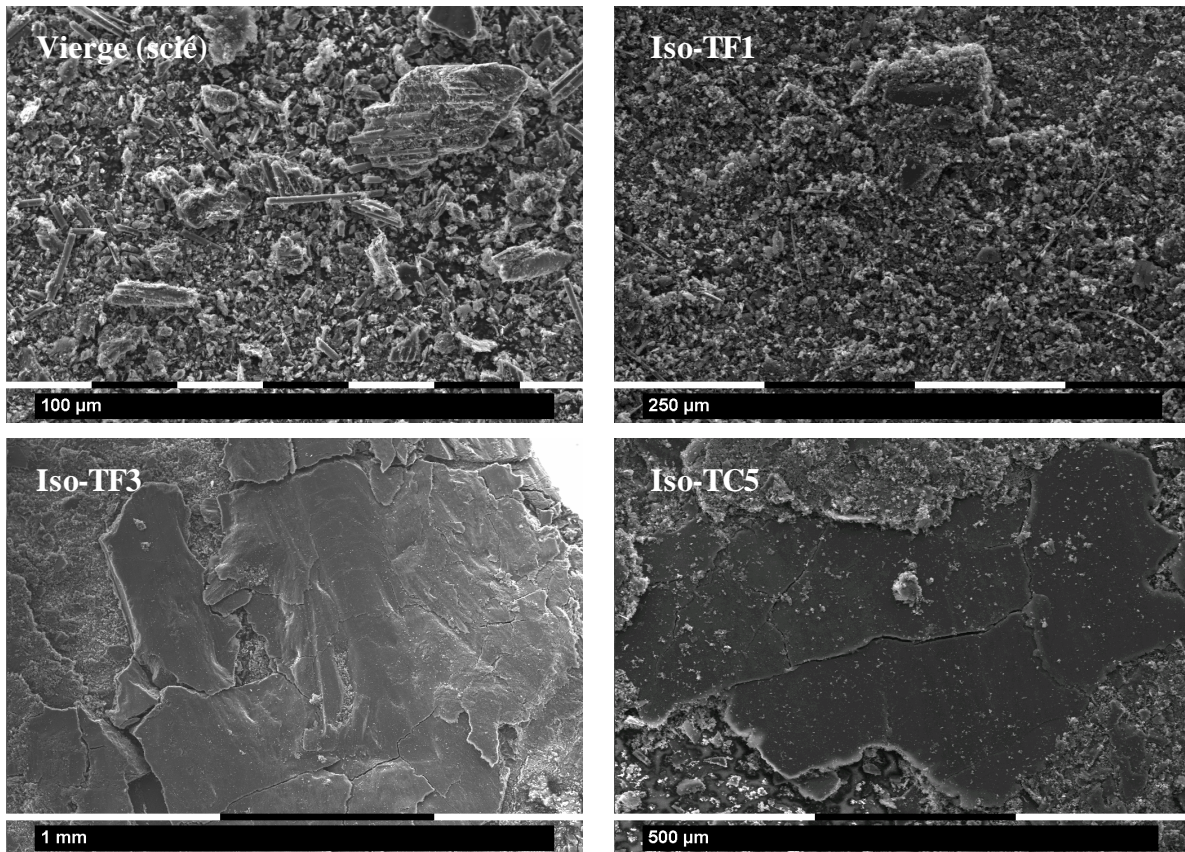


Fig. 1 : Observation MEB des échantillons du matériau M

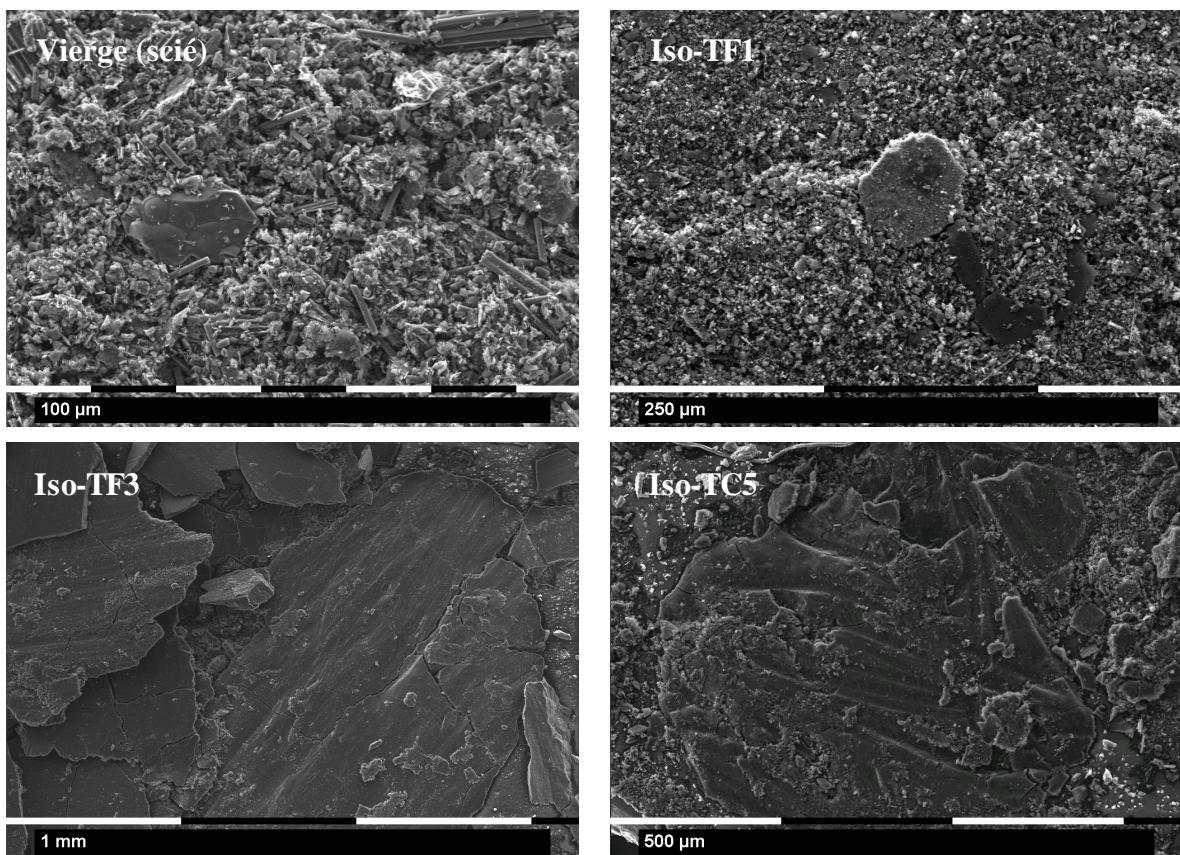


Fig. 2 : Observation MEB des échantillons du matériau Mth

2.2. Analyse élémentaire des échantillons

Les résultats des analyses élémentaires sont présentés dans le Tableau 1 et le Tableau 2. La proportion d'oxygène n'a pas été obtenue par différence mais par une méthode analytique. Cette méthode consiste à réaliser une pyrolyse de l'échantillon jusqu'à 1080 °C sous azote. Le produit de la pyrolyse est transformé en CO en le faisant passer sur un lit de carbone actif à 1120 °C. La quantité de monoxyde de carbone est ensuite déterminée par un détecteur infra-rouge. On remarquera que la somme des proportions de chaque élément n'aboutit pas à un total de 100 %. Cela peut provenir du fait qu'il y a des atomes d'oxygène très fortement liés et que par conséquent l'on ne soit pas monté assez haut en température dans la méthode d'analyse pour désorber tout le CO.

	C (% en masse)	O (% en masse)	H (% en masse)	N (% en masse)	C+O+H+N (% en masse)
Vierge	98.32	< 0.3	< 0.3	0.3	98.62
Iso-TF1	83.21	5.67	1.71	0	90.59
Iso-TF3	88.68	7.54	0.6	< 0.3	96.82
Iso-TC5	81.87	10.78	2.04	0.9	95.59

Tableau 1 : Compositions élémentaires des échantillons du matériaux M

	C (% en masse)	O (% en masse)	H (% en masse)	N (% en masse)	C+O+H+N (% en masse)
Vierge	98.73	0.31	< 0.3	< 0.3	99.04
Iso-TF1	90.12	5.3	1.73	0.42	97.57
Iso-TF3	87.31	8.39	0.47	0.3	96.47
Iso-TC5	86.46	8.98	1.03	0.41	96.88

Tableau 2 : Compositions élémentaires des échantillons du matériaux Mth

Dans un premier temps on observe que **la proportion d'oxygène dans les débris d'usure est très élevée**. Les échantillons vierges de référence en contiennent au plus 0.3 % en masse, alors que les débris d'usure en contiennent entre **5 et 11 %**. A titre de comparaison le Tableau 3 regroupe des résultats d'analyses élémentaires effectuées sur un carbone activé NORIT ROX ayant subi des traitements d'oxydation à 425 °C sous 5 % de O₂ dans N₂ pendant différentes durées (Figueiredo, Freitas et al. 1999).

Durée du traitement d'oxydation (heure)	O (% en masse)	H (% en masse)
0	3.89	0.48
3	6.56	0.41
6	8.31	0.45
10	9.34	0.64
20	12.82	0.54

Tableau 3 : Analyse élémentaire d'un carbone activé NORIT ROX ayant subi des traitements d'oxydation à 425 °C sous 5 % de O₂ dans N₂ pendant différentes durées (Figueiredo, Freitas et al. 1999)

Dans un deuxième temps on remarque que ce sont les débris d'usure provenant de régimes de frottement et d'usure bas (Iso-TF1) qui présentent les proportions d'oxygène les plus faibles et que ce sont les débris d'usure issus de régimes de frottement et d'usure hauts (Iso-TF3 et Iso-TC5) qui présentent les proportions d'oxygène les plus élevées.

Enfin, si on compare les deux matériaux, on observe que **les échantillons vierges et Iso-TF1 des deux matériaux présentent des compositions élémentaires identiques**, alors que les échantillons Iso-TF3 et Iso-TC5 ont des compositions élémentaires qui divergent. Si on compare les résultats des Iso-TF1 avec ceux des Iso-TF3, d'une part, et ceux des Iso-TF3 avec ceux des Iso-TC5, d'autre part, on remarque que l'évolution de la proportion d'oxygène en fonction de la sévérité de contact et de la température des éprouvettes diffère pour les deux matériaux (Tableau 4).

	Proportion d'oxygène Matériau M	Proportion d'oxygène Matériau Mth
Sévérité de contact × 3	ˆ 1.33	ˆ 1.58
Température de masse : < 100°C à > 200°C	ˆ 1.43	ˆ 1.07

Tableau 4 : Evolution de la proportion d'oxygène dans les débris d'usure en fonction de la sévérité de contact et de la température des éprouvettes lors des iso-freinages

Les deux matériaux ont une proportion d'oxygène dans les débris d'usure qui augmente avec l'augmentation de la sévérité de contact, mais cette proportion augmente plus fortement pour le matériau Mth. En revanche, l'élévation de température des éprouvettes lors des iso-freinages n'induit une augmentation notable de la proportion d'oxygène que pour le matériau M.

La quantité d'oxygène dans les débris d'usure est conditionnée essentiellement par la température pour le matériau M et par la sévérité de contact pour le matériau Mth.

Il faut aussi noter que l'hydrogène peut représenter jusqu'à 2 % de la masse des débris d'usure ce qui représente une quantité non négligeable d'atomes hydrogène. Pour l'échantillon Iso-TC5 du matériau M, il y a 3 fois plus d'atomes d'hydrogène que d'atomes d'oxygène.

2.3. Conclusion

Les surfaces spécifiques de nos échantillons (Tableau 5) sont beaucoup plus faibles que celles des carbones activés (typiquement entre 500 et 2000 m²/g). Or l'analyse élémentaire révèle des quantités d'oxygène dans nos échantillons similaires à celles des carbones activés. On peut donc s'attendre à ce que de l'oxygène soit probablement situé non seulement en surface mais aussi dans la masse du matériau.

	Vierge	Iso-TF1	Iso-TF3	Iso-TC5
BET (m ² /g) Matériau M	30 ± 5	188 ± 5	153 ± 5	185 ± 5
BET (m ² /g) Matériau Mth	28 ± 5	221 ± 5	181 ± 5	204 ± 5

Tableau 5 : Surfaces spécifiques sur les échantillons vierges et les débris d'usure

Pour appréhender la physico-chimie des échantillons nous utilisons la technique de Désorption Thermo-Programmée qui permet d'accéder à la quantité, à la nature et à la stabilité des différentes espèces oxygénées présentes à la surface de nos échantillons. En outre, la technique de Combustion Thermo-Programmée, voisine, nous renseigne sur la réactivité des débris avec l'oxygène.

3. Techniques d'analyses physico-chimiques

Une **thermo-gravimétrie différentielle** et une **Désorption Thermo-Programmée** sont conduites simultanément à l'aide d'une **thermobalance** (Setaram TGA-92) couplée à un **spectromètre de masse quadripôle** (Balzer QMA 120) au moyen d'un système d'introduction par capillaire classique, nous permettant d'analyser en continu les gaz dégagés de l'échantillon. Les échantillons de 10 à 20 mg sont chauffés sous flux d'hélium (0.7 L/h) jusqu'à 800 °C à 10 °C/min, et non pas jusqu'à 900 °C (ou plus), température plus classique pour les DTP sur des échantillons de carbone de 900 °C. En effet dans un premier temps nous avons envisagé de réaliser des cyclages impliquant plusieurs DTP consécutives. C'est pour cette raison que la température de 800°C avait été choisie afin d'éviter les guérisons de sites actifs.

Enfin des mesures simultanées d'**analyse thermique différentielle** permettent de repérer la présence éventuelle d'effets thermiques.

Cette technique de Désorption Thermo-Programmée (DTP) permet de suivre quantitativement les produits de décomposition des espèces oxygénées présentes à la surface en fonction de la température et permet ainsi d'apprécier la chimie superficielle des échantillons.

Nous parlons ici de produits de décomposition issus des espèces oxygénées car, au sens strict, la désorption d'une molécule implique que celle-ci se soit « fixée », adsorbée, à la surface et se soit « détachée », désorbée, de la surface en retrouvant sa nature chimique originelle. Or sur nos échantillons de composites carbone/carbone la réalité est plus complexe. Sur leur surface il existe des liaisons covalentes pendantes, non satisfaites, qui représentent des sites actifs sur lesquels l'oxygène peut se fixer pour donner naissance à différentes espèces oxygénées. Donc les espèces oxygénées présentes sur la surface ne proviennent pas de l'environnement mais de l'interaction de l'oxygène de l'environnement avec cette surface. Ensuite, lors de la montée en température, ces espèces oxygénées ne se désorbent pas mais se décomposent thermiquement en produits gazeux soit directement soit après une étape intermédiaire de réactions chimiques avec les espèces voisines (pouvant elles-mêmes produire des dégagements gazeux) donnant naissance à des espèces oxygénées différentes se décomposant à plus haute température.

La deuxième technique employée est la **Combustion Thermo-Programmée** (CTP). Elle est identique à la DTP à ceci près que les échantillons sont maintenant chauffés sous un flux d'hélium contenant **6.46 % d'oxygène**. Cette technique est appliquée à des échantillons « neufs », n'ayant pas subi de DTP préalablement.

4. Désorption Thermo-Programmée

4.1. Thermo-gravimétrie

4.1.1. Perte de masse lors des Désorptions Thermo-Programmées

La thermo-balance fournit la perte de masse des échantillons lors de la montée en température pendant la désorption thermo-programmée. Les pertes totales de chaque échantillon à la fin de la DTP, à 800 °C, sont répertoriées dans le Tableau 6.

	Vierge	Iso-TF1	Iso-TF3	Iso-TC5
Perte de masse en % Matériau M	0.44	13.98	10.32	20.52
Perte de masse en % Matériau Mth	0.50	12.90	11.47	13.84

Tableau 6 : Perte de masse totale des échantillons en fin de DTP

Les courbes de perte de masse en fonction de la température nous apprennent que la masse des échantillons diminuent très peu jusqu'à 150-200 °C, température après laquelle la vitesse de perte de masse s'accélère (Fig. 3 et Fig. 4).

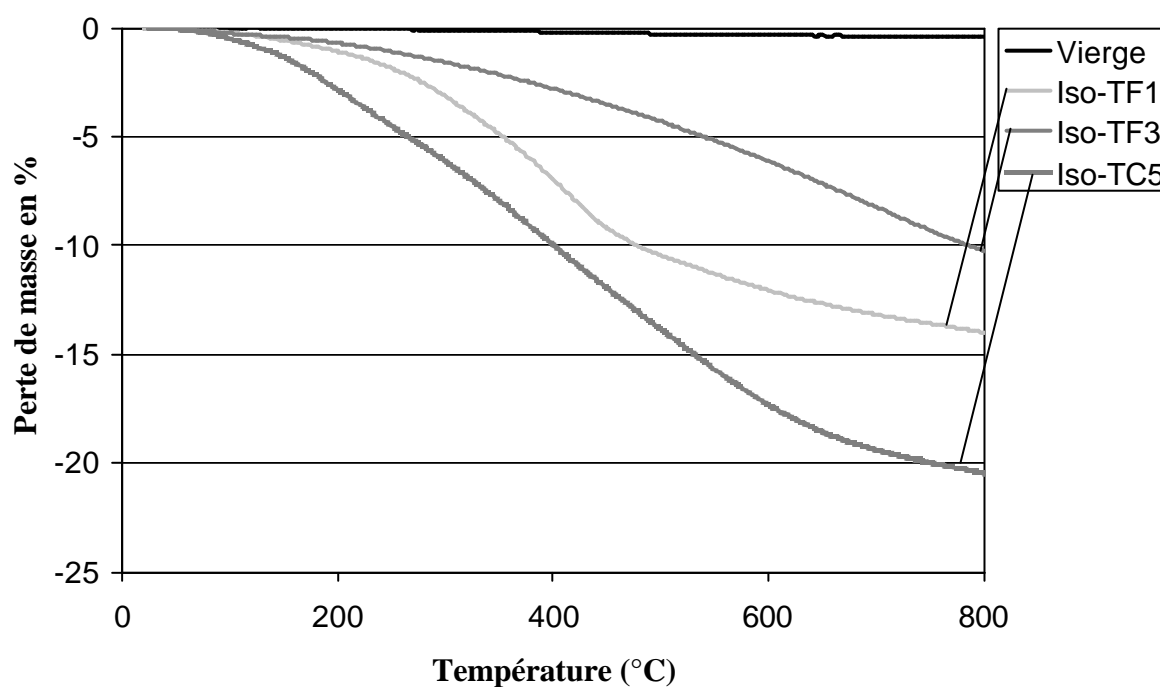


Fig. 3 : Perte de masse en fonction de la température lors de la DTP pour les échantillons du matériau M

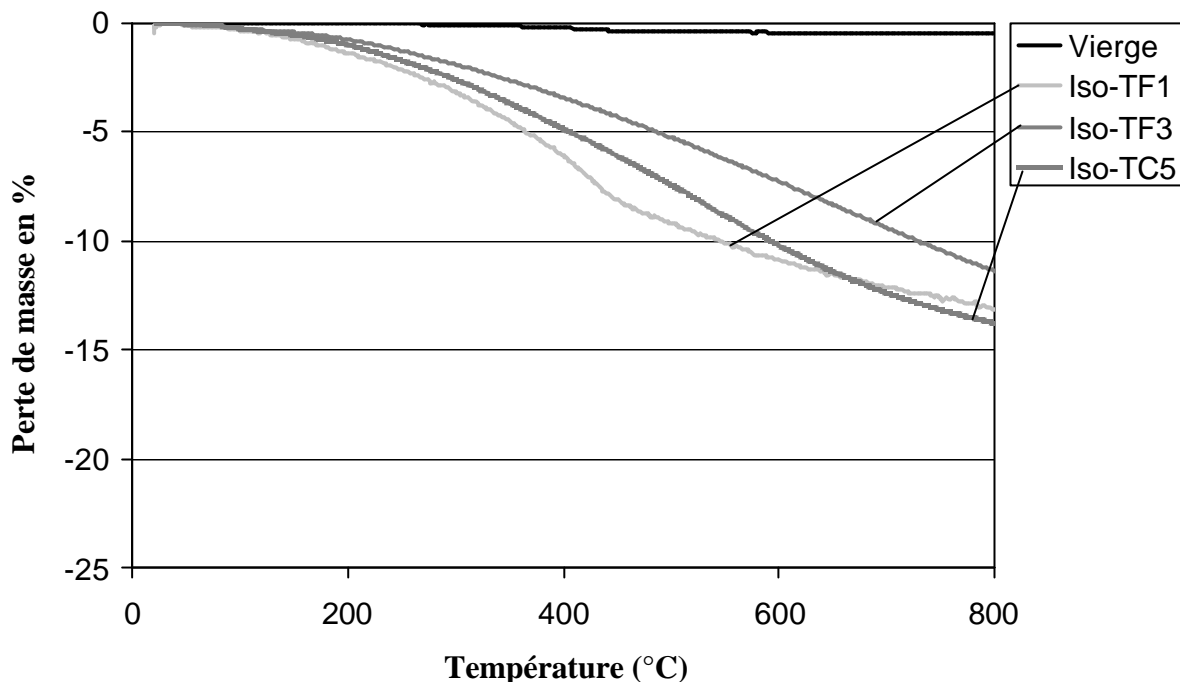


Fig. 4 : Perte de masse en fonction de la température lors de la DTP pour les échantillons du matériau Mth

Les échantillons vierges présentent des pertes de masse 20 à 40 fois plus faibles que celles de débris d'usure. Il y a très peu d'espèces oxygénées sur leur surface. Comme on pouvait s'y attendre en raison des quantités très élevées d'oxygène dans les débris d'usure, les pertes de masse pour les échantillons Iso-TF1, Iso-TF3 et Iso-TC5 sont très importantes pour un phénomène de surface. Le frottement a généré beaucoup de sites actifs sur lesquels l'oxygène atomique peut se fixer pour donner naissance à des espèces oxygénées variées. La « hiérarchie » établie par les analyses élémentaires entre les deux matériaux M et Mth à Iso-freinage identique est conservée mais la « hiérarchie » entre Iso-freinage est un peu bouleversée ici (Fig. 5).

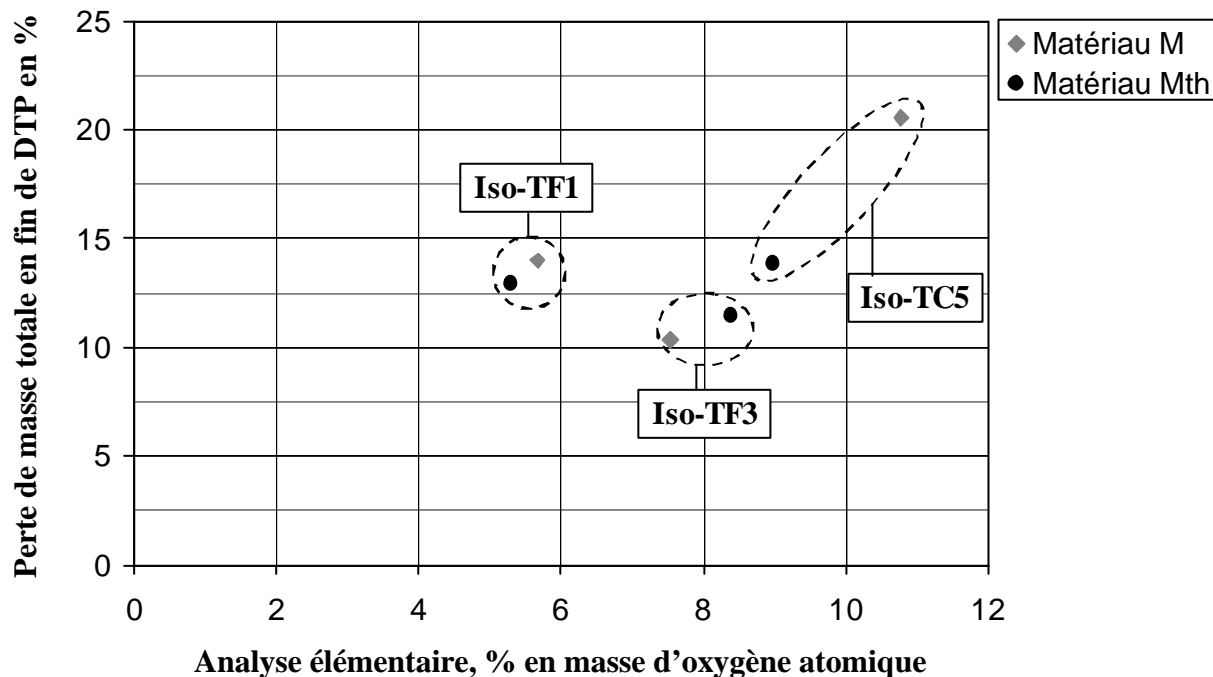


Fig. 5 : Perte de masse totale en fin de DTP en fonction de la quantité d'oxygène atomique déterminée par analyse élémentaire

On observe bien les pertes les plus importantes pour les échantillons Iso-TC5 qui ont le plus d'oxygène atomique. Les échantillons Iso-TF3, quant à eux, ont les pertes de masse totales les plus faibles, or ils contiennent plus d'oxygène que les échantillons Iso-TF1. Ceci peut s'expliquer par le fait que à la fin de la DTP à 800 °C, une part non négligeable des espèces oxygénées sur les surfaces des échantillons Iso-TF3 est encore présente. **Les échantillons Iso-TF3 ont des sites actifs sur lesquels certaines espèces oxygénées sont stables à des températures supérieures à 800 °C.**

Les analyses au spectromètre de masse nous permettrons de vérifier l'existence ou non de ces espèces oxygénées stables à hautes températures pour les échantillons Iso-TF3.

4.1.2. détermination de la quantité de chaque gaz issu de la désorption en spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse fournit la pression partielle en fonction de la température de chaque gaz issu de la désorption et de la décomposition des espèces oxygénées présentes sur la surface des échantillons. On récupère essentiellement du CO, CO₂ et H₂O. On peut illustrer la démarche suivie pour déterminer ces spectres en $\mu\text{mol/s}$ par gramme d'échantillon à partir de l'échantillon Iso-TF3 du matériau Mth. La figure ci-dessous nous montre le spectre fourni par le spectromètre de masse (Fig. 6).

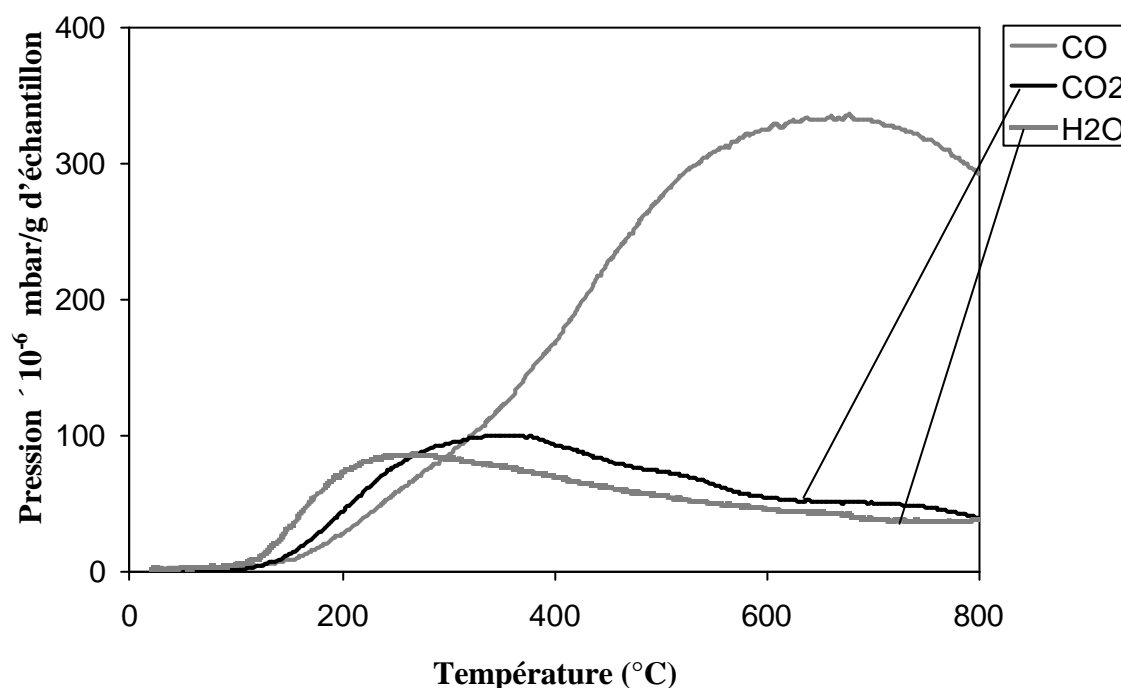


Fig. 6 : Pression partielle des gaz issus de la désorption des espèces oxygénées donnée par le spectromètre de masse lors de la montée en température – Echantillon Iso-TF3, matériau Mth

En parallèle la thermo-balance fournit, à chaque température, la perte de masse totale (Thermo-Gravimétrie TG) à chaque température ainsi que la Thermo-Gravimétrie différentielle (dTG) (Fig. 7).

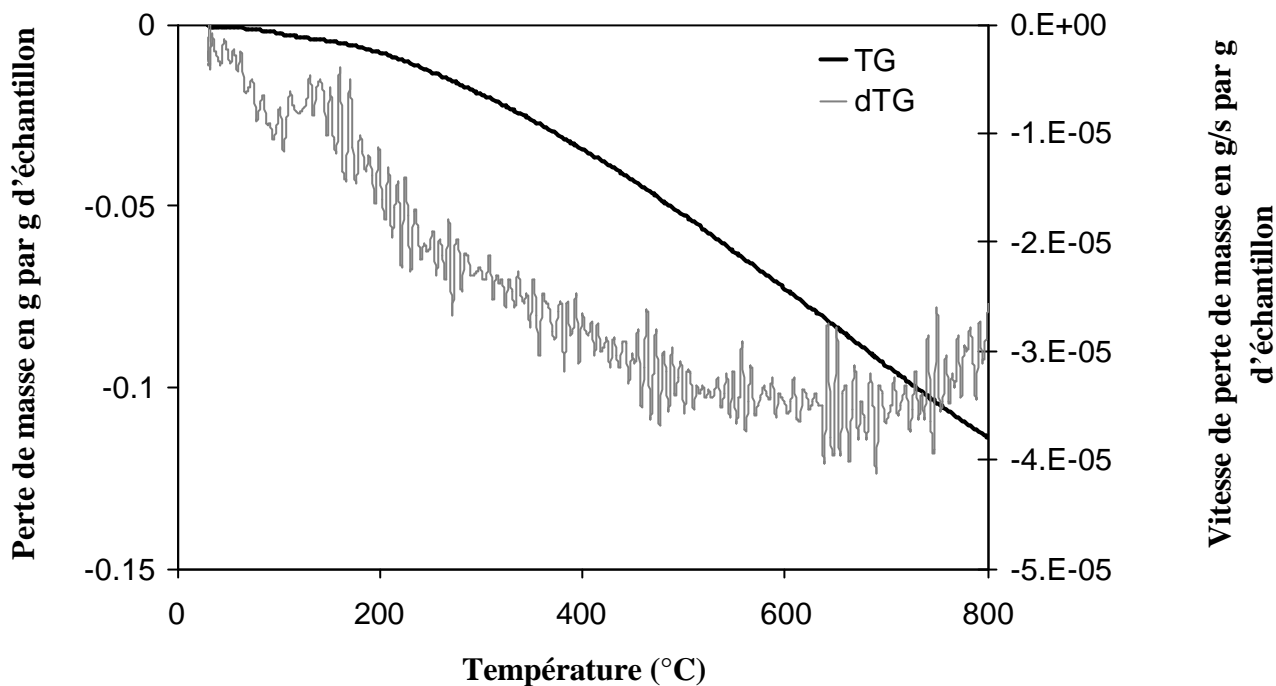


Fig. 7 : Perte de masse totale et vitesse de perte des masse fournies par la thermo-balance lors de la montée en température – Echantillon Iso-TF3, matériau Mth

La perte de masse m au cours du temps est la somme des pertes de masse de chaque gaz analysé par le spectromètre de masse :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_{CO}}{dt} + \frac{dm_{CO_2}}{dt} + \frac{dm_{H_2O}}{dt}$$

Pour chaque gaz i on a : $\frac{dm_i}{dt} = D \times X_i \times M_i$

avec D : débit total en mol/s
 X_i : fraction molaire du gaz
 M_i : masse molaire du gaz en g/mol

Or $X_i = \frac{P_i}{P_{tot}}$ avec P_i la pression partielle du gaz et P_{tot} la pression totale égale à 1 atmosphère

$$\text{Donc } \frac{dm_i}{dt} = D \times M_i \times \frac{P_i}{P_{tot}}$$

Or les hauteurs des signaux S_i du spectromètre de masse sont proportionnelles aux pressions partielles donc :

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{D}{P_{tot}} \times M_i \times \frac{S_i}{k_i} \quad \text{et} \quad k_i = k \times a_i \quad \text{avec } a_i \text{ donné par le constructeur}$$

Or si les valeurs absolues des k_i dépendent de la sensibilité (variable pour chaque gaz) du spectromètre de masse, le rapport des a_i reste invariant. On a :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{k \times P_{tot}} \times \left[M_{CO} \times \frac{S_{CO}}{a_{CO}} + M_{CO_2} \times \frac{S_{CO_2}}{a_{CO_2}} + M_{H_2O} \times \frac{S_{H_2O}}{a_{H_2O}} \right]$$

L'ajustement de la courbe de perte de masse différentielle (Fig. 8) fournit k . Connaissant k , on peut remonter au flux molaire F_i de chaque gaz.

$$F_i = \frac{D}{k \times P_{tot}} \times \frac{S_i}{a_i}$$

En divisant F_i par la masse d'échantillon et en multipliant par 10^{-6} on obtient le débit en $\mu\text{mol}/(\text{g.s})$ (Fig. 9).

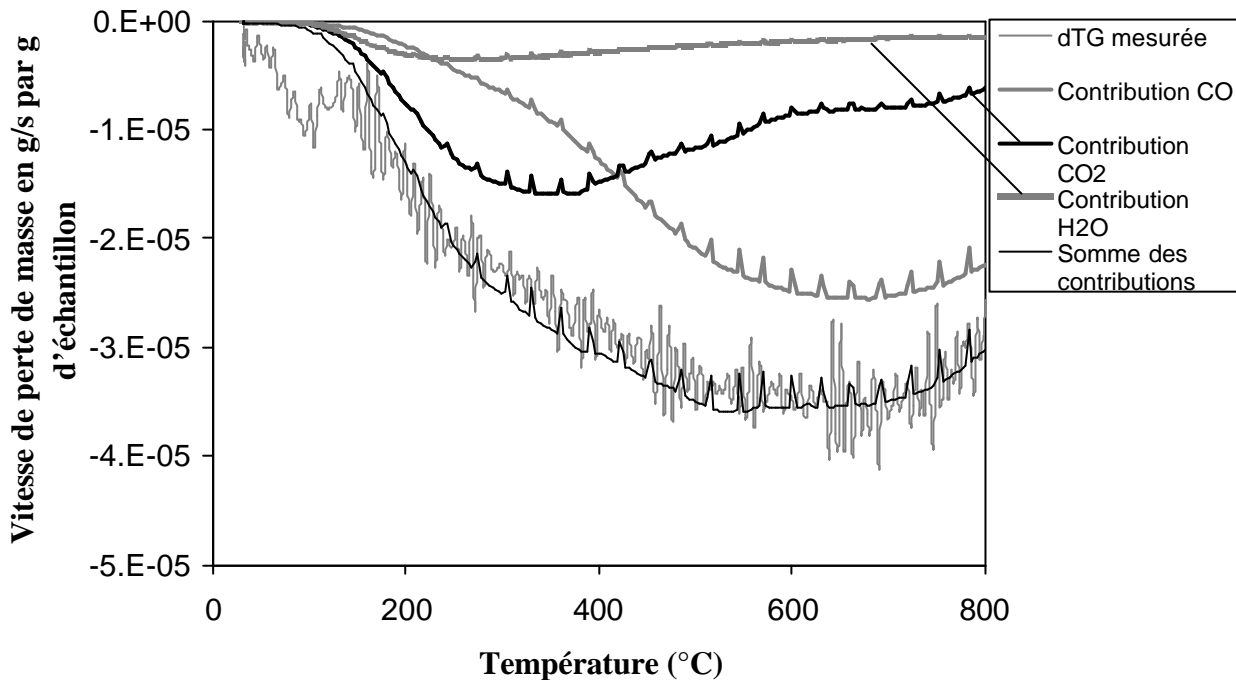


Fig. 8 : dTG mesurée et calculée lors de la montée en température – Echantillon Iso-TF3, matériau Mth

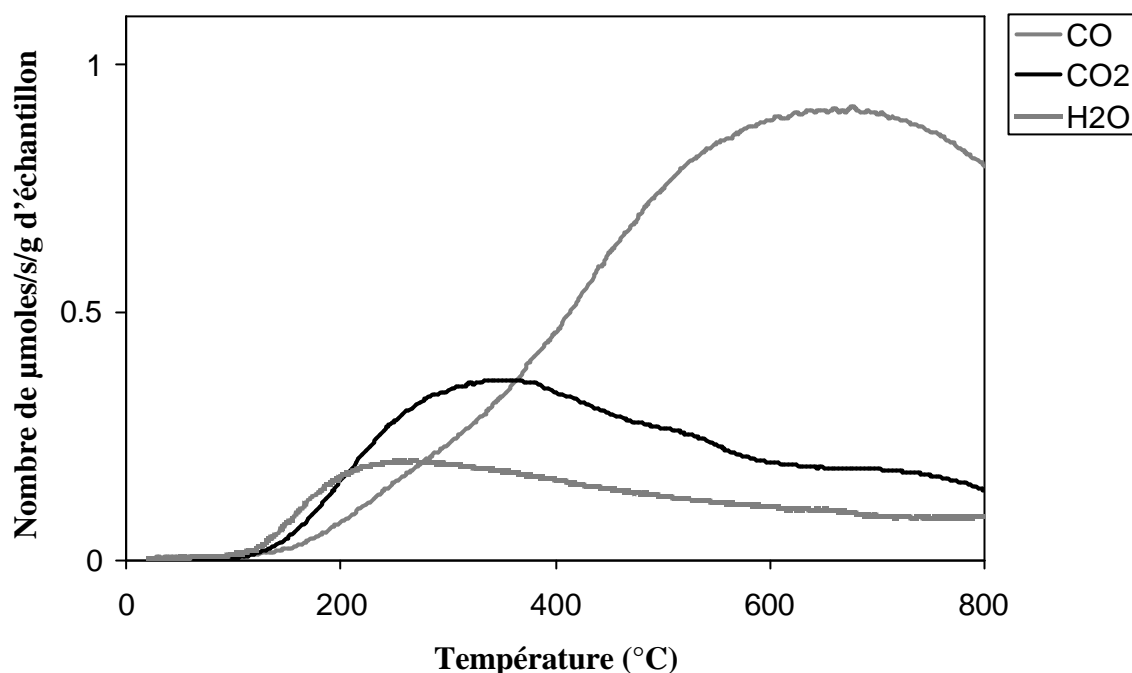


Fig. 9 : Quantité des gaz issu de la désorption des espèces oxygénées lors de la montée en température – Echantillon Iso-TF3, matériau Mth

Il suffit de répéter cette opération pour chaque échantillon. Cependant il existe deux sources d'imprécision dans la détermination des débits molaires à partir des pressions partielles fournies par le spectromètre de masse. Tout d'abord lorsque la température est inférieure à 200 °C, l'eau peut s'adsorber sur les diverses parois et capillaires de l'appareillage. Cela implique que la perte de masse due à la désorption de l'eau physisorbée au début de la DTP est bien mesurée par la thermo-balance mais ne correspond pas à un pic de H₂O sur le spectre fourni par le spectro-mètre de masse, car il ne « voit » pas cette eau (Fig. 10).

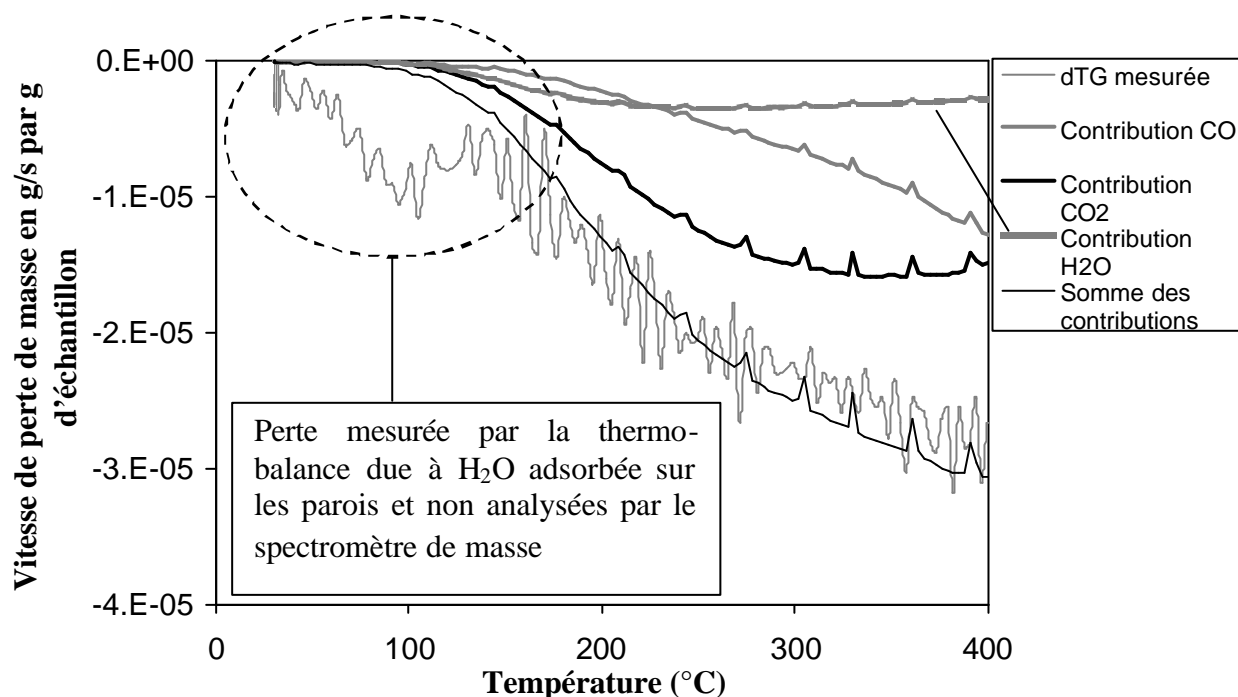


Fig. 10 : dTG mesurée et calculée lors de la montée en température, existence d'eau physisorbée sur les parois et capillaires de l'appareillage – Echantillon Iso-TF3, matériau Mth

L'autre source d'imprécision provient des masses très faibles (inférieure à 10 mg) des échantillons Iso-TF1. Comme nous l'avons vu l'usure des iso-freinages TF1 est extrêmement faible et la production de quantité importante de débris d'usure est proscrite.

4.2. Spectrométrie de masse

4.2.1. Résultats

L'ensemble des courbes d'émission en CO et CO₂ obtenues lors des DTP pour les différents échantillons est présentée sur la figure page suivante (Fig. 12).

En intégrant ces courbes d'émission de CO et CO₂ on obtient la quantité totale de chaque gaz émise lors de la DTP (Tableau 7 et Fig. 11).

	échantillon	CO ₂ ($\mu\text{mol/g}$)	CO ($\mu\text{mol/g}$)
Matériau M	Vierge	45	26
	Iso-TF1	1314	1159
	Iso-TF3	832	1944
	Iso-TC5	1544	2368
Matériau Mth	Vierge	19	9
	Iso-TF1	574	694
	Iso-TF3	928	2145
	Iso-TC5	1287	1682

Tableau 7 : Quantité totale de CO et CO₂ émis lors des DTP

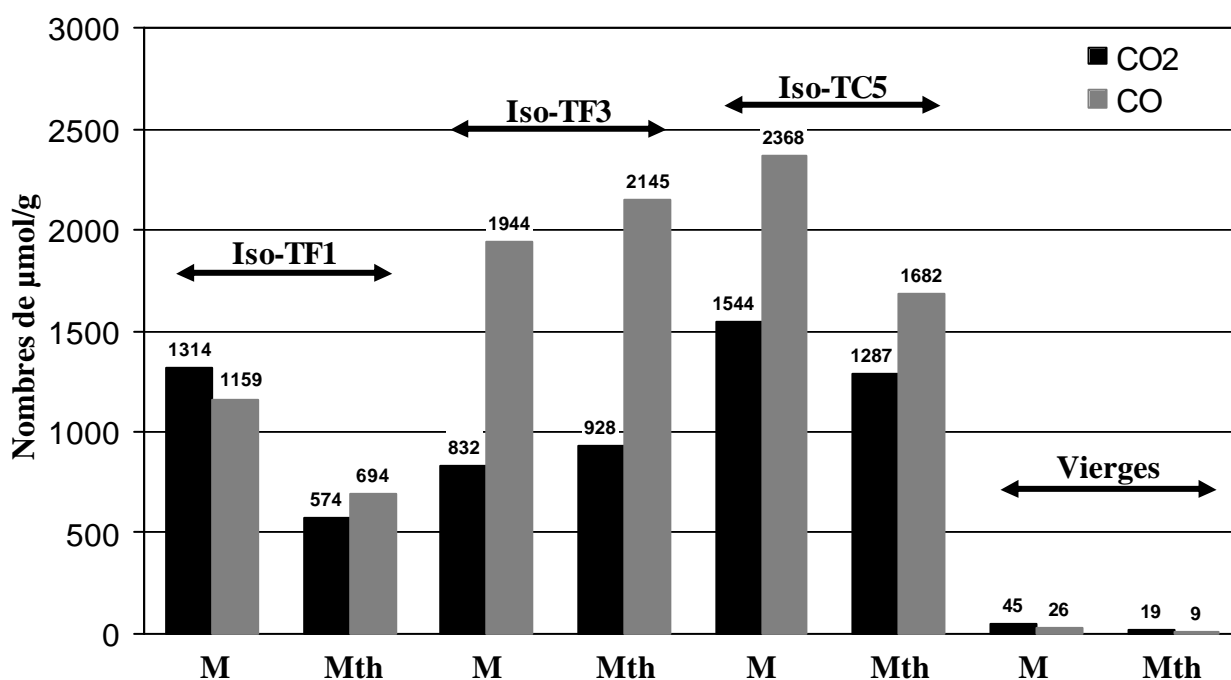


Fig. 11 : Quantité totale de CO et CO₂ émis lors des DTP

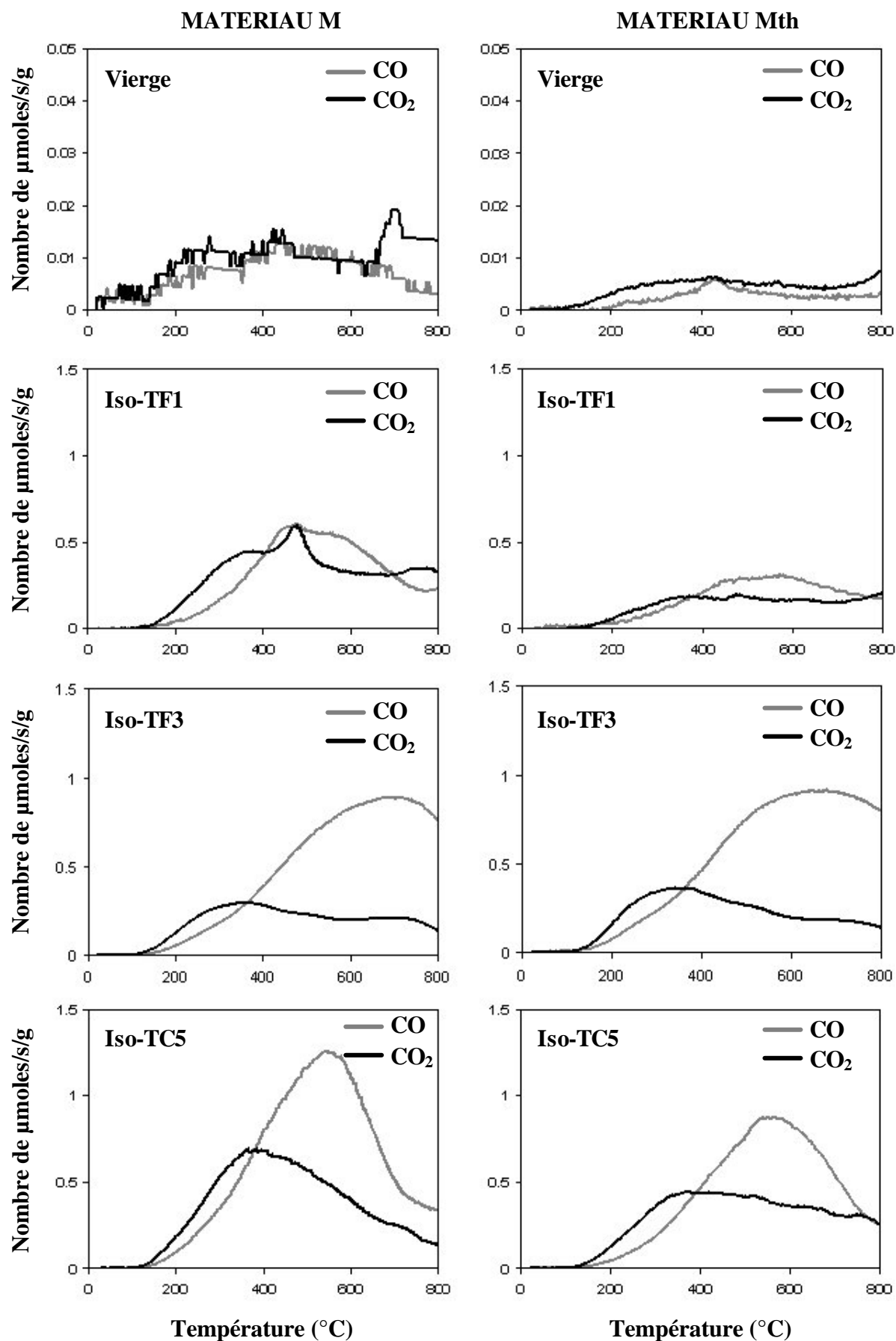


Fig. 12 : Ensemble des courbes d'émission en CO et CO₂ pour les différents échantillons

L'émission de CO et CO₂ lors des DTP varie fortement selon les échantillons. Dans la suite logique des résultats de surfaces spécifiques, d'analyses élémentaires et de thermogravimétrie, les échantillons vierges présentent de très faibles émissions de CO et CO₂ et donc ont très peu d'espèces oxygénées sur leur surface. Les quantités de gaz émis lors de la DTP sont jusqu'à 250 fois plus faibles que celles des débris d'usure.

Le profil des courbes d'émission des débris d'usure pour les deux matériaux M et Mth, à iso-freinage identique, est sensiblement identique. Cependant, les quantités de gaz émis sont plus importantes pour le matériau M pour les échantillons Iso-TF1 et Iso-TC5 tandis que pour l'échantillon Iso-TF3 les deux matériaux ont dégagé à peu près la même quantité de CO et CO₂. **Les débris d'usure du matériau M issus des iso-freinages TF1 et TC5 ont plus d'espèces oxygénées sur leur surface que ceux du matériau Mth. En revanche, les débris d'usure des deux matériaux issus des iso-freinages TF3 ont autant d'espèces oxygénées sur leur surface.**

4.2.2. Analyse et interprétation des courbes d'émission de CO

On observe, tout d'abord, une discrimination nette entre les régimes de frottement et d'usure bas et hauts. La quantité de CO obtenue pour les échantillons Iso-TF1 est très largement inférieure à celles obtenues pour les échantillons Iso-TF3 et Iso-TC5 (Fig. 11). **Les régimes de frottement et d'usure hauts génèrent des débris d'usure ayant beaucoup plus d'espèces oxygénées dégageant du CO lors de la DTP.**

Les échantillons Iso-TF3 des deux matériaux présentent des courbes d'émission de CO presque superposables. Les iso-freinages TF3 génèrent des sites actifs semblables en quantité et en nature pour les deux matériaux.

Le profil des courbes d'émission de CO diffère fortement entre les trois iso-freinages. La caractéristique principale est la présence d'espèces oxygénées émettant du CO aux hautes températures pour les échantillons Iso-TF3 (en fin de DTP, à 800 °C, l'émission de CO n'est pas terminée). **Contrairement aux iso-freinages TF1 et TC5, les iso-freinages TF3 génèrent des débris d'usure capables de fixer des espèces oxygénées stables à hautes températures.** Si l'on soustrait le courbe d'émission de CO des échantillons Iso-TC5 à celle des échantillons Iso-TF3, on obtient les courbes ci-dessous (Fig. 13).

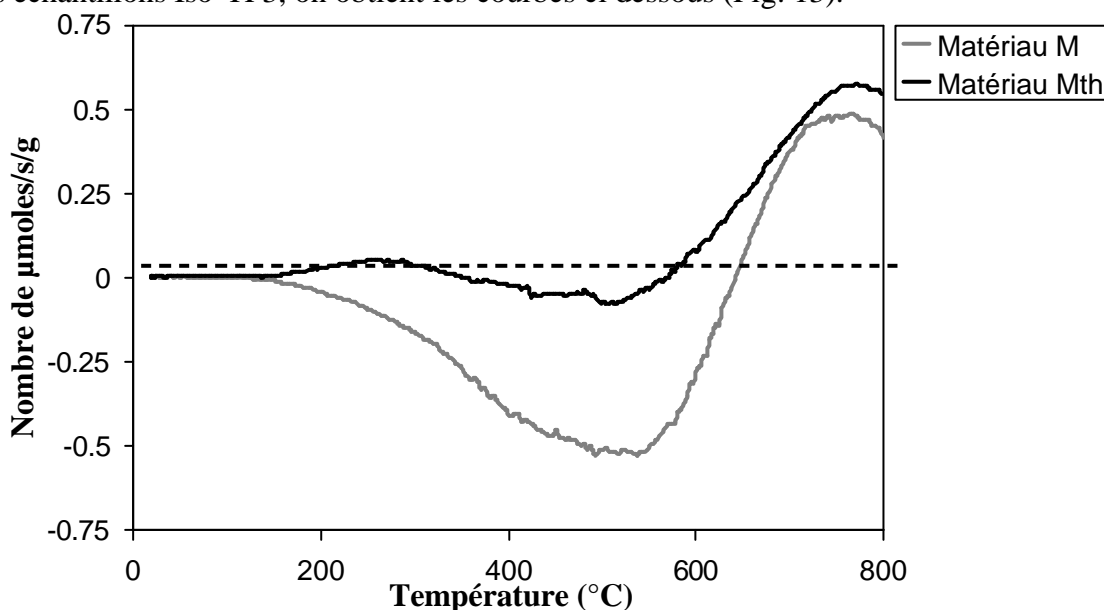


Fig. 13 : Pic d'émission de CO à haute température obtenue en soustrayant l'émission de CO des échantillons Iso-TC5 à celle des échantillons Iso-TF3

On voit apparaître **un pic d'émission de CO vers 750 °C pour le matériau M**, et **vers 760 °C pour le matériau Mth**. Ces deux pics ont un profil gaussien et l'on peut imaginer qu'ils proviennent d'une seule famille d'espèces oxygénées.

Pour déterminer la proportion de ces espèces oxygénées stables à haute température, nous pouvons déconvoluer les courbes d'émission de CO.

On utilise une déconvolution multi-gaussienne en prenant les températures des maximums des pics repérées sur nos courbes d'émission (Tableau 8).

		Iso-freinages TF1, TF3 et TC5
Matériau M	Température du pic 1 (°C)	370
	Température du pic 2 (°C)	455
	Température du pic 3 (°C)	555
	Température du pic 4 (°C)	750
Matériau Mth	Température du pic 1 (°C)	380
	Température du pic 2 (°C)	460
	Température du pic 3 (°C)	565
	Température du pic 4 (°C)	760

Tableau 8 : Température des maximums des pics individuels de CO lors des DTP

On utilise les largeurs de pic à mi hauteur de la littérature (Figueiredo, Freitas et al. 1999; Biniak, Szymanski et al. 2002). On obtient ainsi les pics individuels composant le spectre d'émission totale de CO (Fig. 14).

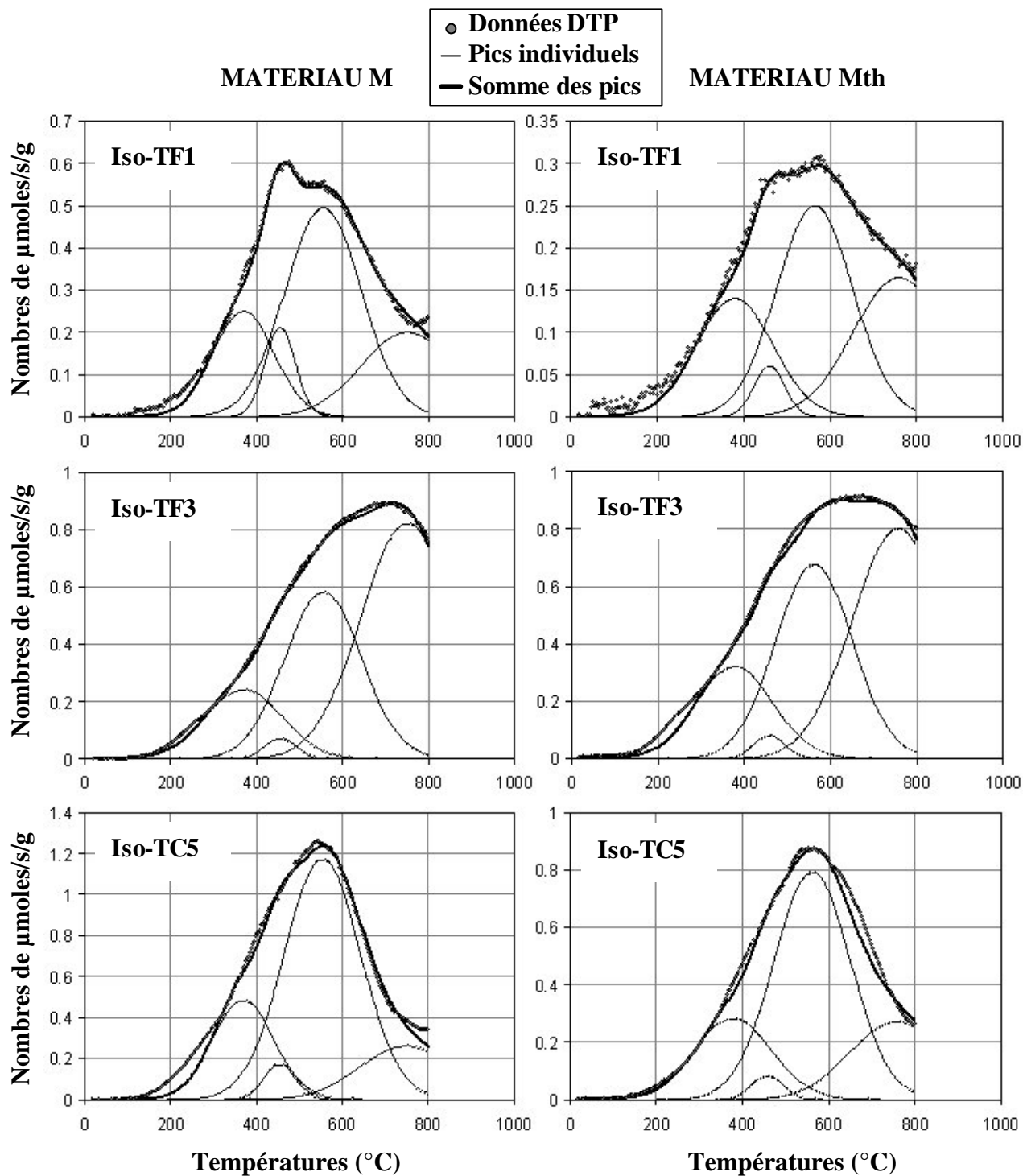


Fig. 14 : Déconvolution des courbes d'émission de CO lors des DTP

On peut alors déterminer la contribution de chaque pic individuel à l'émission totale de CO lors de la DTP (Fig. 15 et Fig. 16).

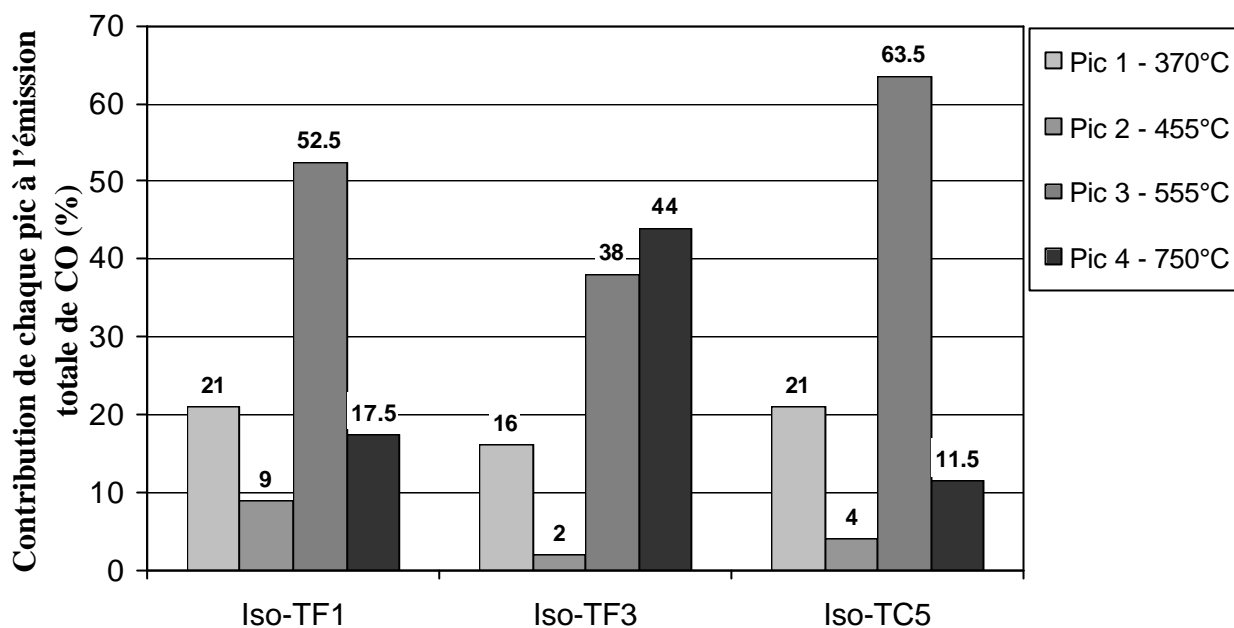


Fig. 15 : Contribution de chaque pic à l'émission totale de CO lors de la DTP pour le matériau M

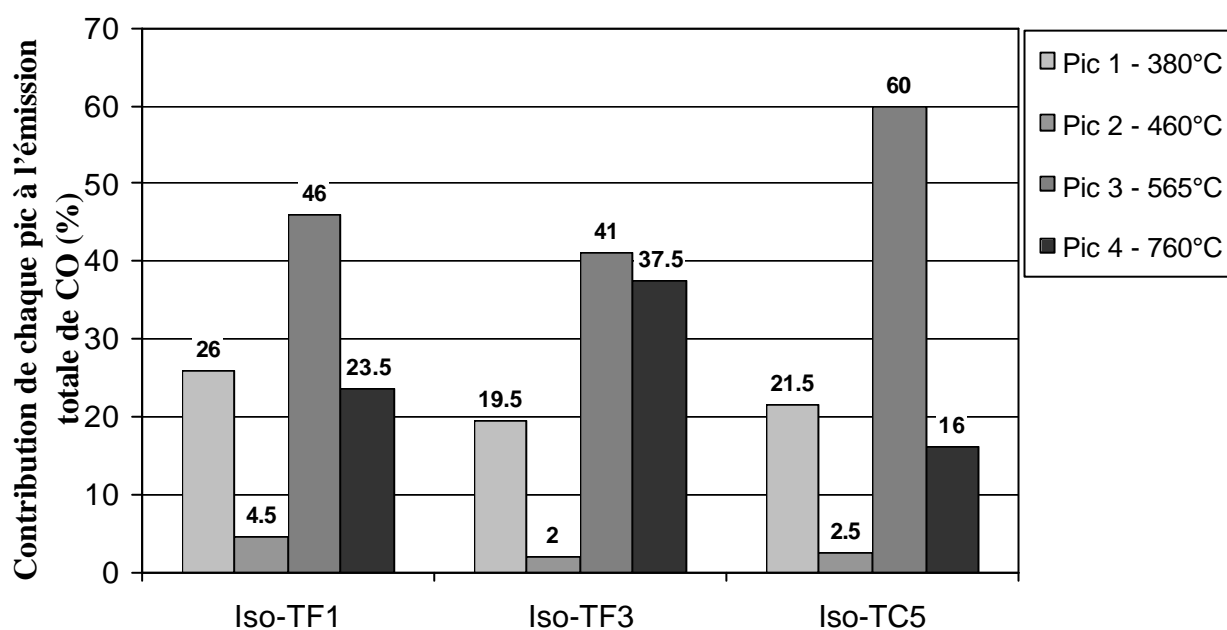


Fig. 16 : Contribution de chaque pic à l'émission totale de CO lors de la DTP pour le matériau Mth

Les deux matériaux présentent une proportion d'espèces oxygénées stables à haute température (pic 4) maximale pour l'échantillon Iso-TF3 (44 % pour M et 37.5 % pour Mth). Ensuite viennent les échantillons Iso-TF1 (17.5 % pour M et 23.5 % pour Mth) et enfin les échantillons Iso-TC5 (11.5 % pour M et 16 % pour Mth).

Pour les deux matériaux ce sont les échantillons Iso-TF1 et iso-TF3 qui ont la contribution la plus importante du pic 4.

Ainsi lorsque la température de masse des disques frottants est inférieure à 100 °C (taxiages à froid), le frottement génère des sites actifs sur lesquels l'oxygène atomique peut se fixer pour donner naissance à des espèces oxygénées stables jusqu'à des températures supérieures à 700 °C. En revanche, lorsque la température dépasse 200 °C, la proportion de ces sites actifs diminue fortement.

L'assignation des différents pics de DTP reste encore délicate. Cependant on peut avancer que les espèces oxygénées stables à haute température observées sur les échantillons Iso-TF1 et Iso-TF3 sont associées à la **famille des quinones et des carbonyles (double liaison entre un carbone d'un cycle aromatique et un atome d'oxygène)**.

On verra par la suite que le maximum d'émission de CO à 455-460 °C (pic 2) observé sur les échantillons Iso-TF1 peut être mis en correspondance avec un maximum d'émission de CO₂, ce qui nous permettra de proposer une famille d'espèces oxygénées associées à cette température de dégagement de CO.

N'étant corrélé à ni à un pic d'émission de CO₂ ni à un pic d'émission d'hydrogène, le maximum d'émission à 555-565 °C (pic 3) pourraient provenir de groupes **éther** (De La Puente, Grange et al. 1997).

4.2.3. Analyse et interprétation des courbes d'émission de CO₂

Comme pour l'émission de CO, les courbes d'émission de CO₂ varient en fonction de l'iso-freinage. Cependant, la discrimination entre régimes de frottement et d'usure hauts et bas ne se retrouve plus que pour le matériau Mth. En effet la quantité de CO₂ dégagée de l'échantillon TF1 est plus faible pour ce matériau que pour le matériau M (Fig. 11).

Les courbes d'émission de CO₂ peuvent aussi être déconvoluées mais, contrairement aux courbes d'émission de CO, les températures des maximums des pics individuels varient en fonction de l'iso-freinage (Tableau 9).

		Iso-TF1	Iso-TF3	Iso-TC5
Matériau M	Température du pic 1 (°C)	360	340	360
	Température du pic 2 (°C)	475	450	450
	Température du Pic 3 (°C)	560	520	540
	Température du pic 4 (°C)	760	710	700
Matériau Mth	Température du pic 1 (°C)	360	340	360
	Température du pic 2 (°C)	485	450	450
	Température du Pic 3 (°C)	620	520	540
	Température du pic 4 (°C)	820	710	750

Tableau 9 : Température des maximums des pics individuels de CO₂ lors des DTP

La variation des températures des maximums des pics individuels montre que les sites actifs liés aux espèces oxygénées dégageant du CO₂ lors de la DTP sont moins stables que ceux liés aux espèces oxygénées se décomposant en CO.

La déconvolution multi-gaussienne et la contribution de chaque pic individuel à l'émission totale de CO₂ lors de la DTP sont représentées dans les figures suivantes (Fig. 17, Fig. 18 et Fig. 19).

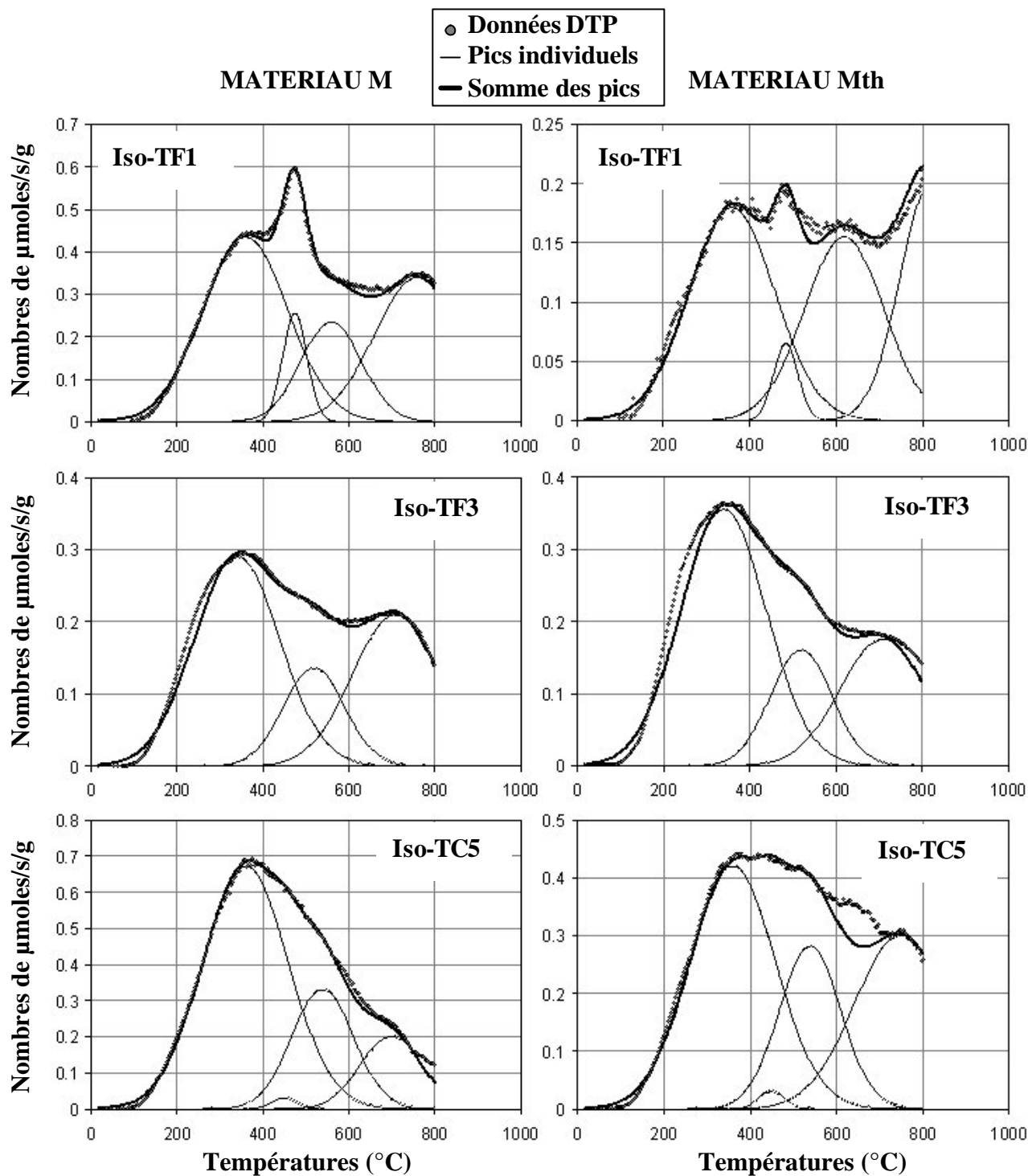


Fig. 17 : Déconvolution des courbes d'émission de CO₂ lors des DTP

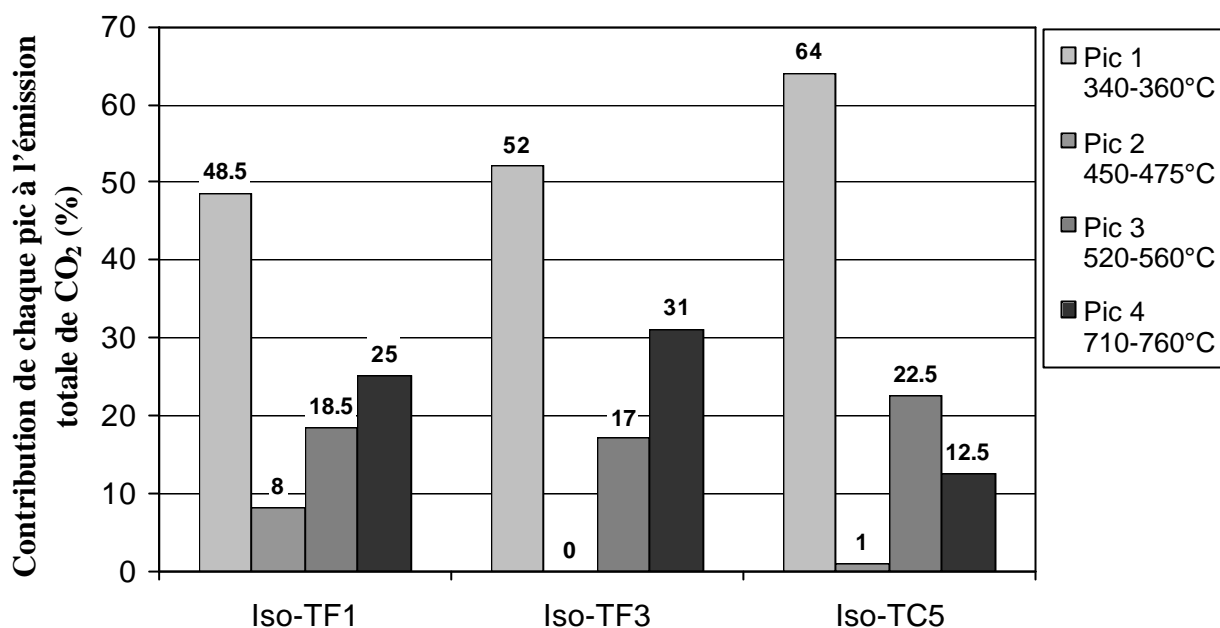


Fig. 18 : Contribution de chaque pic à l'émission totale de CO₂ lors de la DTP pour le matériau M

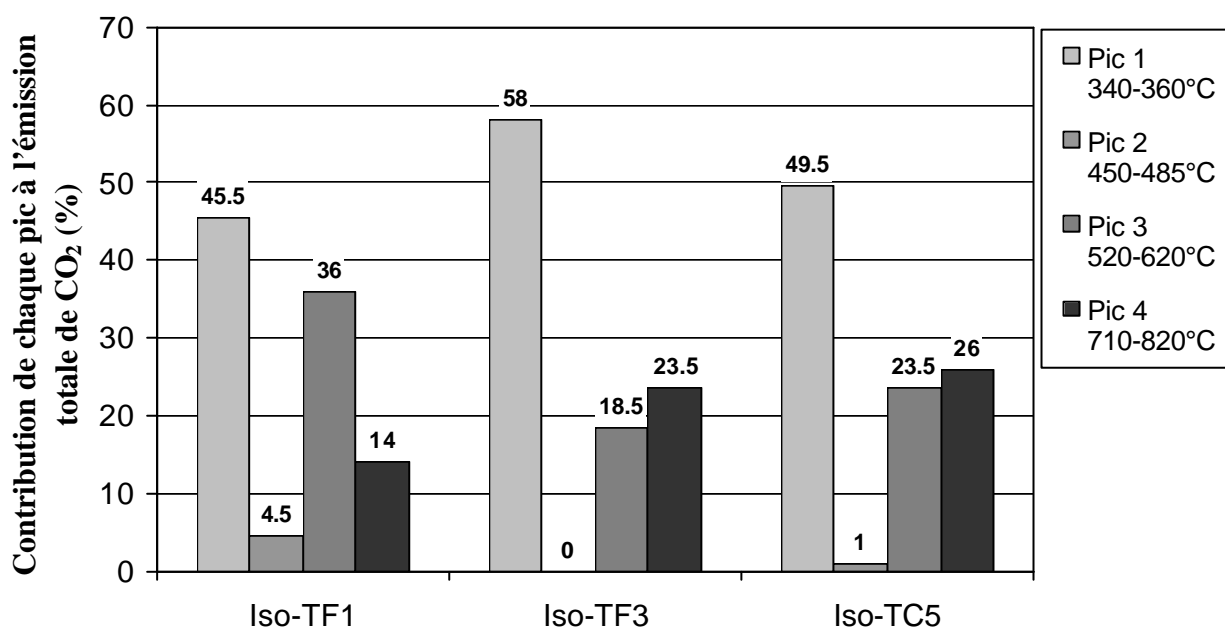


Fig. 19 : Contribution de chaque pic à l'émission totale de CO₂ lors de la DTP pour le matériau Mth

Pour les trois échantillons le pic centré autour de 340-360 °C (pic 1) représente toujours une part majoritaire de l'émission de CO₂ et est très probablement associé aux **acides carboxyliques**.

En revanche le pic centré autour de 475-485 °C (pic 2) est spécifique aux échantillons Iso-TF1. Ce pic peut être mis en correspondance avec le pic de CO centré autour de 455-460 °C, et laisse à penser qu'il proviendrait d'**anhydrides carboxyliques** qui dégagent conjointement du CO et du CO₂ lors des DTP (Fig. 20).

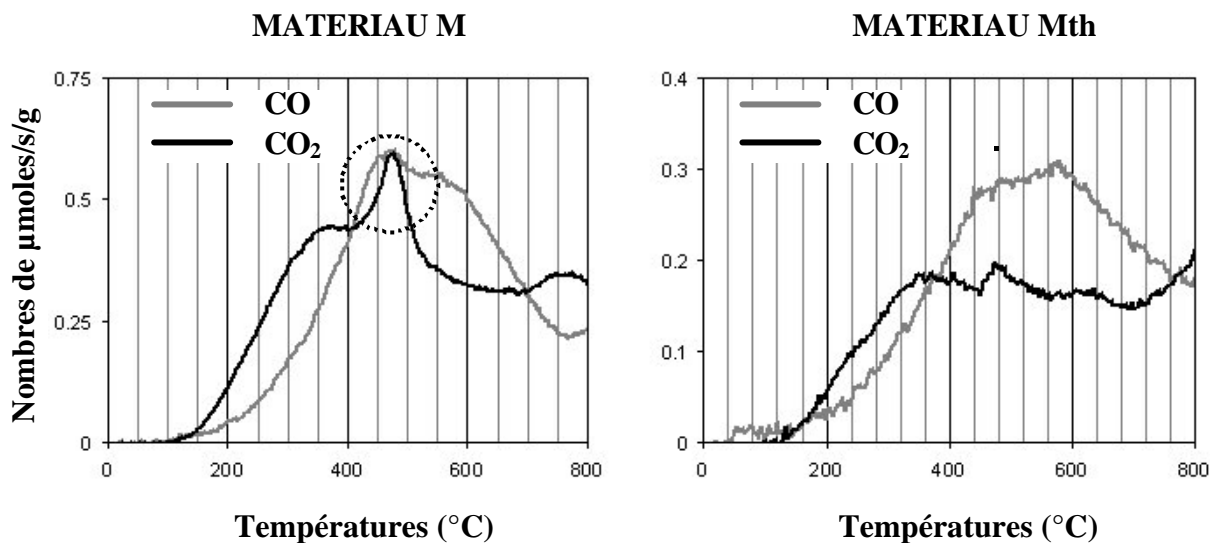


Fig. 20 : Courbes d'émission de CO et CO₂ lors des DTP pour les échantillons Iso-TF1, pics de désorption des anhydrides carboxyliques

D'après la littérature (Figueiredo, Freitas et al. 1999; Biniak, Szymanski et al. 2002), le pic centré autour de 520-560 °C (pic 3) pourrait être associé à **la famille des lactones**.

Le pic centré autour des températures supérieures à 700 °C (pic 4) est aussi répertorié dans la littérature mais n'a pu être, jusqu'à présent, associé à aucune famille d'espèces oxygénées.

4.2.4. Emission de H₂O

Les quantités d'eau obtenues lors des DTP (Fig. 22) sont très élevées et laissent penser que **les molécules d'eau forment des clusters sur les surfaces des échantillons**.

On observe une discrimination entre les débris d'usure issus des régimes de frottement et d'usure bas, d'une part, et hauts, d'autre part. **Les débris d'usure issus de régimes de frottement et d'usure bas (Iso-TF1) ont les quantités de molécules d'eau dégagées les plus élevées.**

Les deux matériaux ont la même quantité d'eau émise pour les débris d'usure issus des iso-freinages en taxiages à froid (Iso-TF1 et Iso-TF3). En revanche les débris d'usure issus des iso-freinages en taxiages à chaud (Iso-TC5) dégagent deux fois plus d'eau pour le matériau M.

Les courbes d'émission font apparaître qu'il y a dégagement d'eau durant l'ensemble de la montée en température (Fig. 21). Cette eau provient de molécules faiblement liées (liaisons polaires et hydrogène) et de molécules issues de réactions chimiques entre espèces oxygénées. En outre, il y a corrélation entre les niveaux de dégagement de CO₂ et ceux d'eau.

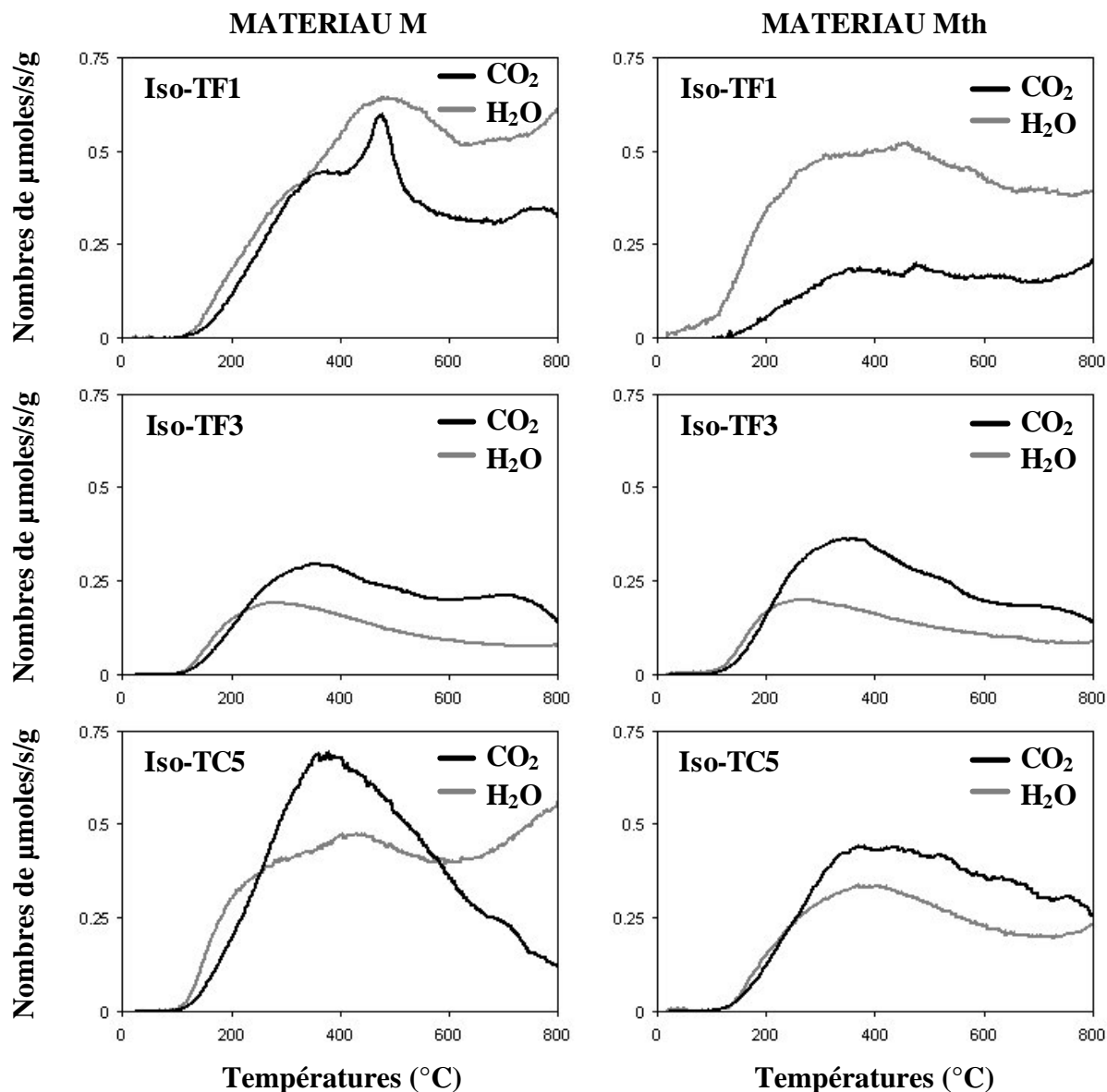


Fig. 21 : Ensemble des courbes d'émission de CO₂ et H₂O lors des DTP

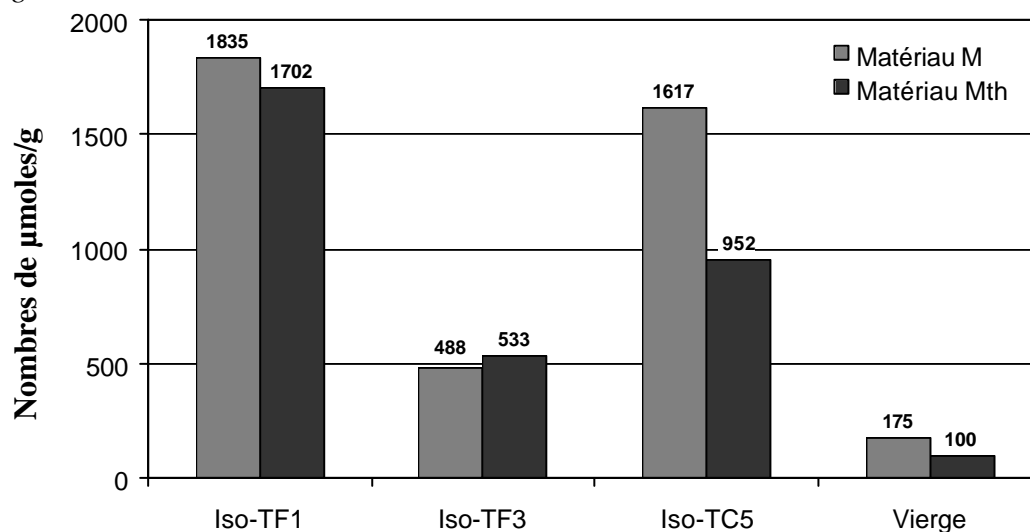


Fig. 22 : Quantité totale de H₂O émis lors de la DTP

En dessous de 600 °C les courbes d'émission d'eau peuvent être mises en correspondance avec celles du CO₂. On observe une «bosse» d'émission pour les deux gaz. Nous avons vu que ce maximum de dégagement de CO₂ pouvait être associé à la désorption et à la décomposition des acides carboxyliques qui, pour les échantillons Iso-TC5, seraient à l'origine de 64 % de l'émission totale de CO₂ pour le matériau M (Fig. 18) et de 49.5 % pour le matériau Mth (Fig. 19). Or le dégagement d'eau des échantillons Iso-TC5 est beaucoup plus important pour le matériau M. On peut en déduire que **la quantité d'eau dégagée est en relation avec la proportion d'acides carboxyliques**. Jusqu'à 200 °C le dégagement d'eau proviendrait de la désorption des molécules physisorbées sur les sites polaires fournis par les acides carboxyliques. Ensuite, les réactions de déshydratation de ces espèces oxygénées par réaction avec une fonction OH d'un acide carboxylique ou d'un phénol voisin, produisant, respectivement, un anhydride carboxylique ou une lactone (De La Puente, Grange et al. 1997), seraient en grande partie à l'origine du dégagement d'eau pour les températures allant jusqu'à 500-600 °C.

4.2.5. Existence d'autres gaz émis ?

Les analyses élémentaires nous ont appris que les débris d'usure contiennent entre 0.5 et 2 % d'hydrogène atomique (Tableau 1 et Tableau 2). Or, les courbes d'émission de l'hydrogène ne présentent pas de pic en dessous de 700 °C. Cependant, les courbes d'émission de gaz de la masse $m/e=15$ présentent un petit pic (Fig. 23). L'analyse des courbes pour les éléments N⁺ ($m/e=14$), NH⁺ ($m/e=15$) et N₂⁺ ($m/e=28$) laisse penser que ce pic à $m/e=15$ correspond à l'ion CH₃⁺ (Fig. 23).

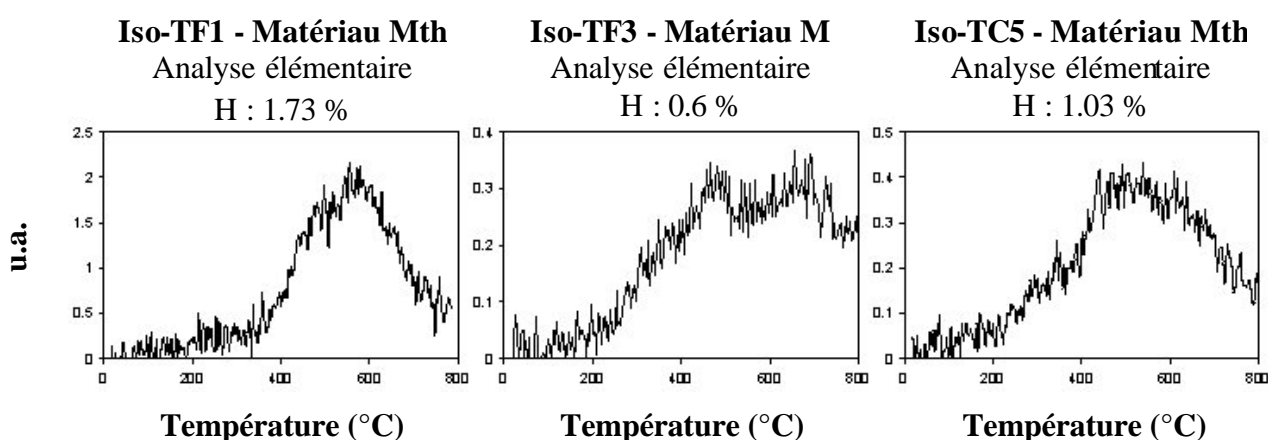


Fig. 23 : Courbes d'émission pour CH₃ ($m/e=15$)

Nous avons représenté les courbes d'émission de CH₃⁺ en unité arbitraire car nous n'avons pas la sensibilité du spectromètre de masse pour ce gaz. En comparant les maximums d'émission de CO et CO₂ (respectivement 35 u.a. et 15 u.a.), on s'aperçoit que pour l'échantillon Iso-TF1 l'émission de ce gaz n'est pas négligeable. En revanche pour les échantillons Iso-TF3 et Iso-TC5 le dégagement de ce gaz est extrêmement minoritaire. Pour l'échantillon Iso-TF1 nous avons réalisé des mesures de DTP en balayage de masses m/e à différentes températures (Fig. 24) pour vérifier si il y avait présence d'éléments lourds qui pourraient expliquer ce dégagement de CH₃, mais avec une contribution au pic de fractionnement $m/e=12$ négligeable car la courbe d'émission du carbone suit parfaitement la courbe cumulée du CO et du CO₂.

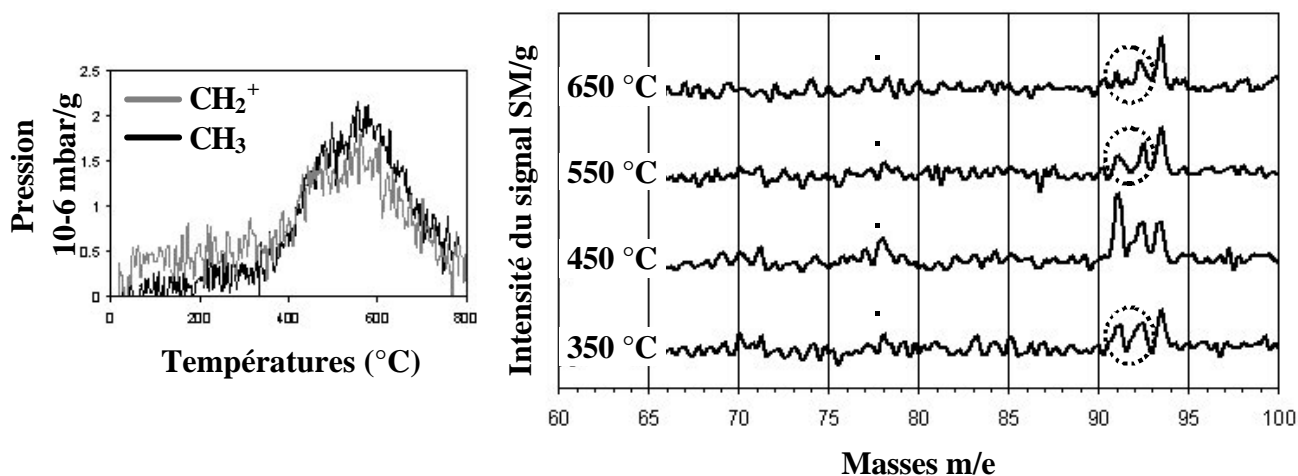


Fig. 24 : Recherche de l'émission d'éléments lourds en DTP sur l'échantillon Iso-TF1 du matériau Mth

On s'aperçoit qu'il y a émission conjointe d'éléments ayant les masses m/e égales à 14, 15, 77, 78, 91 et 92. La masse 92 est l'ion $C_6H_5CH_3^+$, et on peut envisager le scénario représenté sur la figure suivante pour les 5 autres masses (Fig. 25).

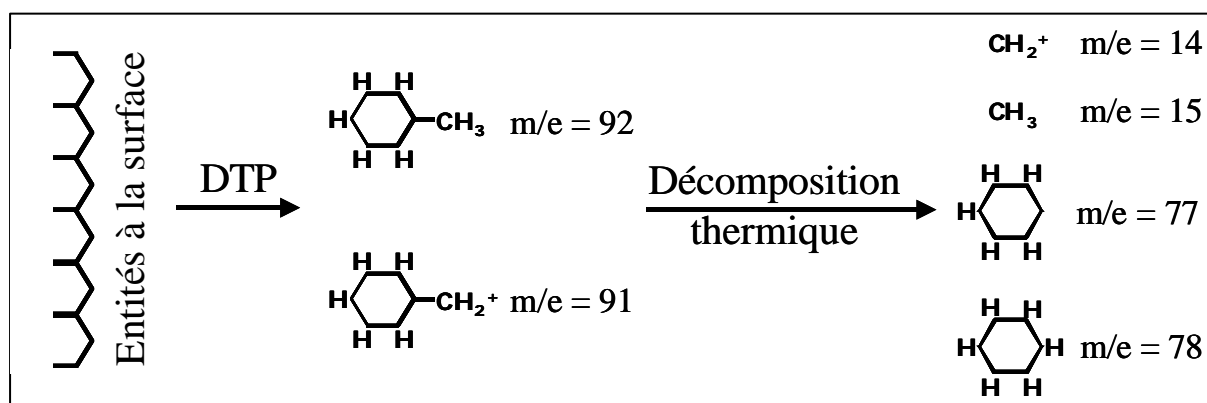


Fig. 25 : Interprétation des masses $m/e=14, 15, 77, 78, 91, 92$ observée en DTP

Ainsi les surfaces des échantillons Iso-TF1 semblent avoir des éléments composés de un ou plusieurs noyaux benzéniques du type **benzène, naphthalène, anthracène** etc.. **On peut envisager que des huiles soient présentes et qu'elles puissent avoir une action lubrifiante qui expliquerait en partie les régimes de frottement et d'usure bas observés sur les iso-freins TF1.** Cependant cette hypothèse doit être confirmée par un examen beaucoup plus approfondi.

4.3. Conclusion

Le frottement génère un nombre très élevé de sites actifs susceptibles d'interagir avec les atomes d'oxygène, et éventuellement l'eau, de l'environnement. Les débris d'usure émettent des quantités totales de CO et CO₂, proportionnelles à la quantité d'espèces oxygénées à leur

surface, 20 à 250 fois plus importantes que celles des échantillons vierges. Ces dégagements sont si importants (Tableau 7) qu'ils sont comparables à ceux des carbones activés (Tableau 10).

Durée du traitement d'oxydation (heure)	CO ₂ ($\mu\text{mol/g}$)	CO ($\mu\text{mol/g}$)
0	156	743
3	214	3254
6	265	3919
10	351	4806
20	534	6252

Tableau 10 : Quantité totale de gaz émis en DTP par un carbone activé NORIT ROX ayant subi des traitements d'oxydation à 425 °C sous 5 % de O₂ dans N₂ pendant différents laps de temps (Figueiredo, Freitas et al. 1999)

Les espèces oxygénées associées à ces dégagements gazeux évoluent qualitativement en fonction de la température des disques lors des iso-freinages et quantitativement en fonction des régimes de frottement et d'usure.

Les **taxiages à froid** génèrent des débris d'usure ayant des sites actifs sur lesquels l'oxygène peut se fixer pour donner naissance à des espèces oxygénées de la famille des quinones et des carbonyles stables à des température supérieures à 700 °C. La contribution de ces espèces oxygénées au dégagement de CO atteindrait environ 40 % dans le cas des échantillons Iso-TF3. Pour les **taxiages à chaud** ces espèces oxygénées sont beaucoup plus minoritaires.

Les échantillons provenant des régimes de frottement et d'usure hauts présentent des quantités d'espèces oxygénées plus importantes que ceux provenant des régimes bas, à l'exception notoire des espèces oxygénées associées au dégagement de CO₂ de l'échantillon Iso-TF1 du matériau M.

Les profils des courbes de dégagements de CO et CO₂ des deux matériaux présentent globalement le même aspect, à l'exception du pic d'émission de CO₂ centré autour de 450-485 °C, associé à la famille des anhydrides carboxyliques, observé sur les échantillons Iso-TF1 notablement plus élevé pour le matériau M. La nature et les proportions des différentes espèces oxygénées présentes sur les surfaces des débris d'usure sont donc proches pour les deux matériaux. En revanche, ces derniers se différencient nettement par la quantité totale de gaz dégagée pour les échantillons Iso-TF1 et Iso-TC5. Pour ces deux échantillons le matériau M a les quantités d'espèces oxygénées les plus importantes. Quant aux échantillons Iso-TF3 les courbes d'émission de CO et CO₂ sont presque superposables. La quantité et la nature des espèces oxygénées à la surface des débris d'usure issus des iso-freinages TF3 sont identiques pour les deux matériaux.

Les débris d'usure présentent des dégagements d'eau importants et surtout persistants jusqu'à 800 °C, ce qui laisse penser que de nombreuses réactions chimiques produisant des molécules d'eau ont lieu entre espèces oxygénées lors de la montée en température. Cependant, les quantités totales dégagées sont plus importantes pour les débris issus de régimes de frottement et d'usure bas (échantillons Iso-TF1). En régime haut, les échantillons Iso-TF3 dégagent de 2 à 3 fois moins d'eau que les échantillons Iso-TC5.

Pour les deux matériaux les débris d'usure issus des taxiages à froid dégagent la même quantité d'eau, alors que ceux du matériau M issus des taxiages à chaud ont des dégagements presque deux fois plus importants que ceux du matériau Mth.

La quantité d'eau dégagée est en relation étroite avec la proportion d'espèces oxygénées de la famille des acides carboxyliques présente sur les surfaces.

Enfin la détection de légers dégagements gazeux aux masses $m/e=14, 15, 77, 78, 91$ et 92 laisserait penser que certaines espèces chimiques composées de un ou plusieurs noyaux benzéniques soient présentes sur les surfaces des échantillons Iso-TF1. Cependant, cette hypothèse doit être confirmée par un examen beaucoup plus approfondi.

5. Combustion Thermo-Programmée

Du fait de la proportion très importante d'espèces oxygénées de surface, on peut s'attendre de la part des débris d'usure à une « réactivité » accrue vis-à-vis de l'oxygène.

La technique de Combustion Thermo-programmée nous permet d'appréhender dans quelle mesure l'évolution des propriétés physico-chimiques des matériaux M et Mth, causée par le frottement, modifie leurs interactions vis-à-vis de l'oxygène.

Cette technique a été appliquée à de nouveaux échantillons Iso-TF1, Iso-TC5 et vierges qui n'ont subi aucune DTP.

5.1. Début de la combustion

Pour simplifier le discours, nous parlerons ici de désorption d'espèces oxygénées pour les mécanismes de décomposition thermique des ces espèces en produits gazeux, soit directement soit après une étape intermédiaire de réactions chimiques avec les espèces voisines (pouvant elles-mêmes produire des dégagements gazeux) qui donne naissance à des espèces oxygénées différentes se décomposant à plus haute température.

Lors de la montée en température la perte de masse (TG) des échantillons Iso-TF1 et Iso-TC5 débute beaucoup plus tôt que celle des échantillons vierges et l'analyse thermique différentielle (ATD) montre qu'elle est accompagnée d'effets exothermiques importants (Fig. 26). Ceci tend à prouver que la combustion des échantillons Iso-TF1 et Iso-TC5 débute à des températures beaucoup plus basses que celles des échantillons vierges. Les débris d'usure ont en effet une quantité d'espèces oxygénées beaucoup plus importante que les échantillons vierges. Lors de la montée en température leur désorption laisse des liaisons covalentes pendantes et crée donc de nombreux sites de surface qui sont des centres actifs par lesquels la combustion commence.

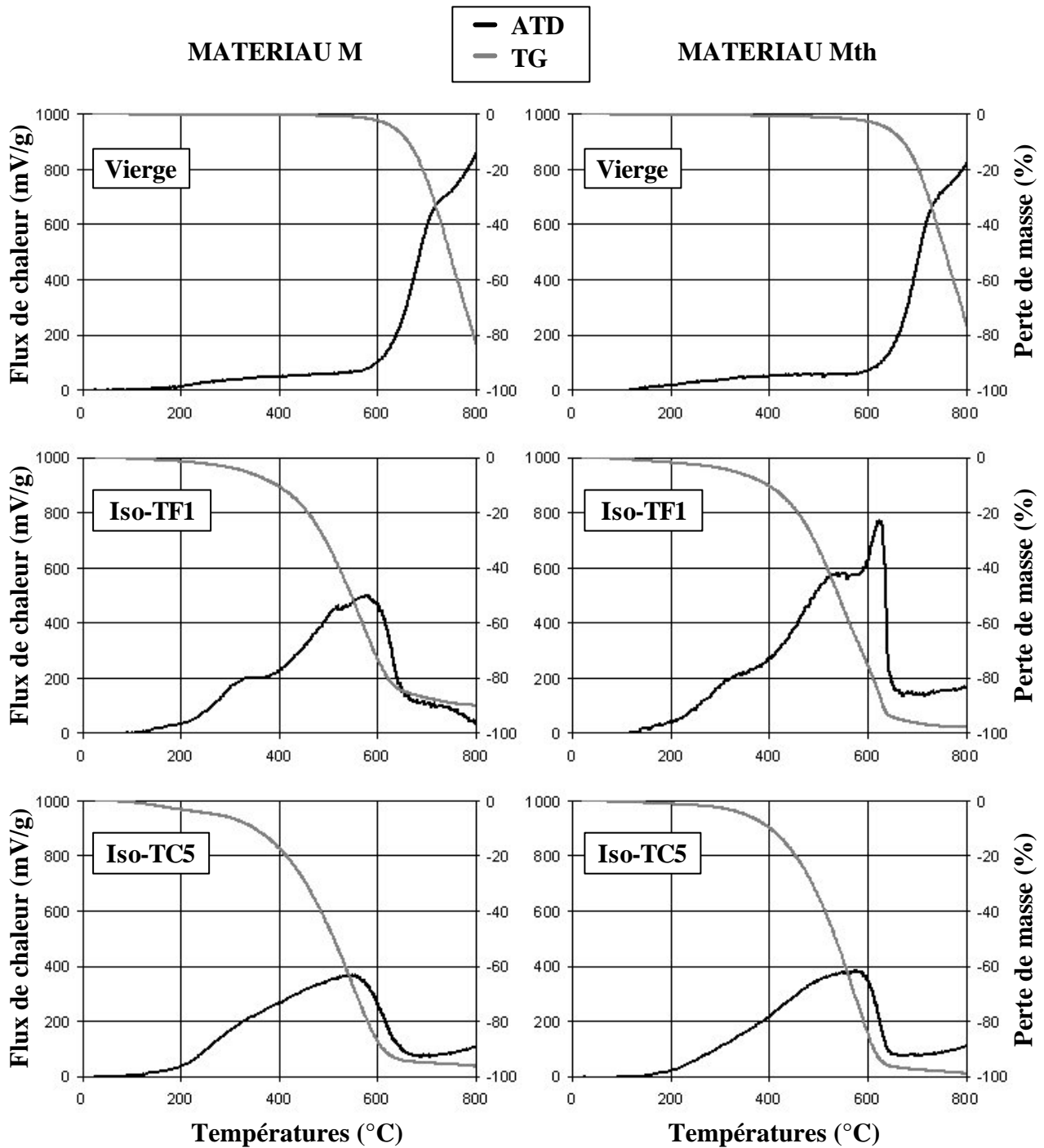


Fig. 26 : Analyse thermique différentielle (ATD) et perte de masse (TG) des différents échantillons lors des CTP

La combustion des matériaux vierges débute vers 600 °C, alors que la combustion des débris d'usure débute vers 200 °C et s'achève vers 650 °C.

Lors des CTP, la quantité de CO émis est plusieurs dizaines de fois inférieure à celle du CO₂. Les courbes d'émission de CO₂ lors des CTP sont reportées sur la figure suivante (Fig. 27).

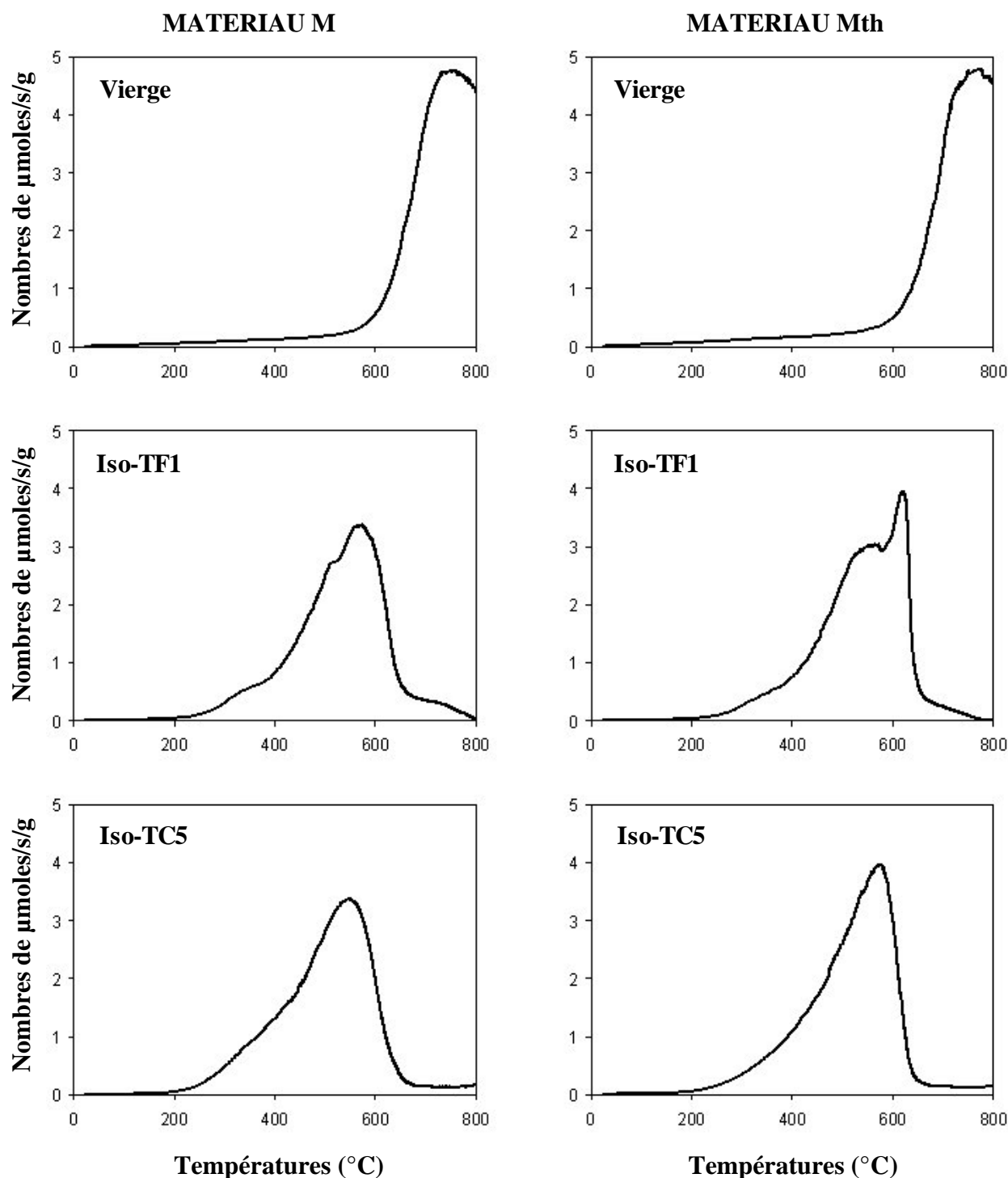


Fig. 27 : Ensemble des courbes d'émission en CO₂ pour les différents échantillons lors des CTP

Si on compare ces courbes d'émission de CO₂ avec celles obtenues par DTP et leur déconvolution en pics individuels, on s'aperçoit que les espèces oxygénées ayant désorbé pour laisser place à des sites actifs pour la combustion seraient majoritairement celles dont les pics d'émission sont centrés autour de 340-360 °C et 520-560 °C (Fig. 17), supposés être associés aux anhydrides carboxyliques et aux lactones.

En raison de la proportion importante d'espèces oxygénées de la famille des quinones et des carbonyles qui désorbent après 650 °C, on pourrait s'attendre sur les échantillons Iso-TF3 à

avoir une combustion continuant à des températures supérieures à 650 °C. Or les courbes de perte de masse font apparaître que les sites actifs pour la combustion associés à la désorption des anhydrides carboxyliques et des lactones ont déjà permis de « brûler » la quasi-totalité des échantillons à 650 °C. Les contributions des pics centrés autour de 340-360 °C et 520-560 °C dans l'émission totale de CO₂ étant similaires pour les échantillons Iso-TF3 on peut penser que la combustion des échantillons Iso-TF3 est très semblable à celle des échantillons Iso-TF1 et Iso-TC5.

5.2. Emission d'eau

Les courbes d'émission en eau lors des CTP montrent clairement trois pics principaux centrés autour de 100°C, 330-340 °C et 550-600 °C (Fig. 28).

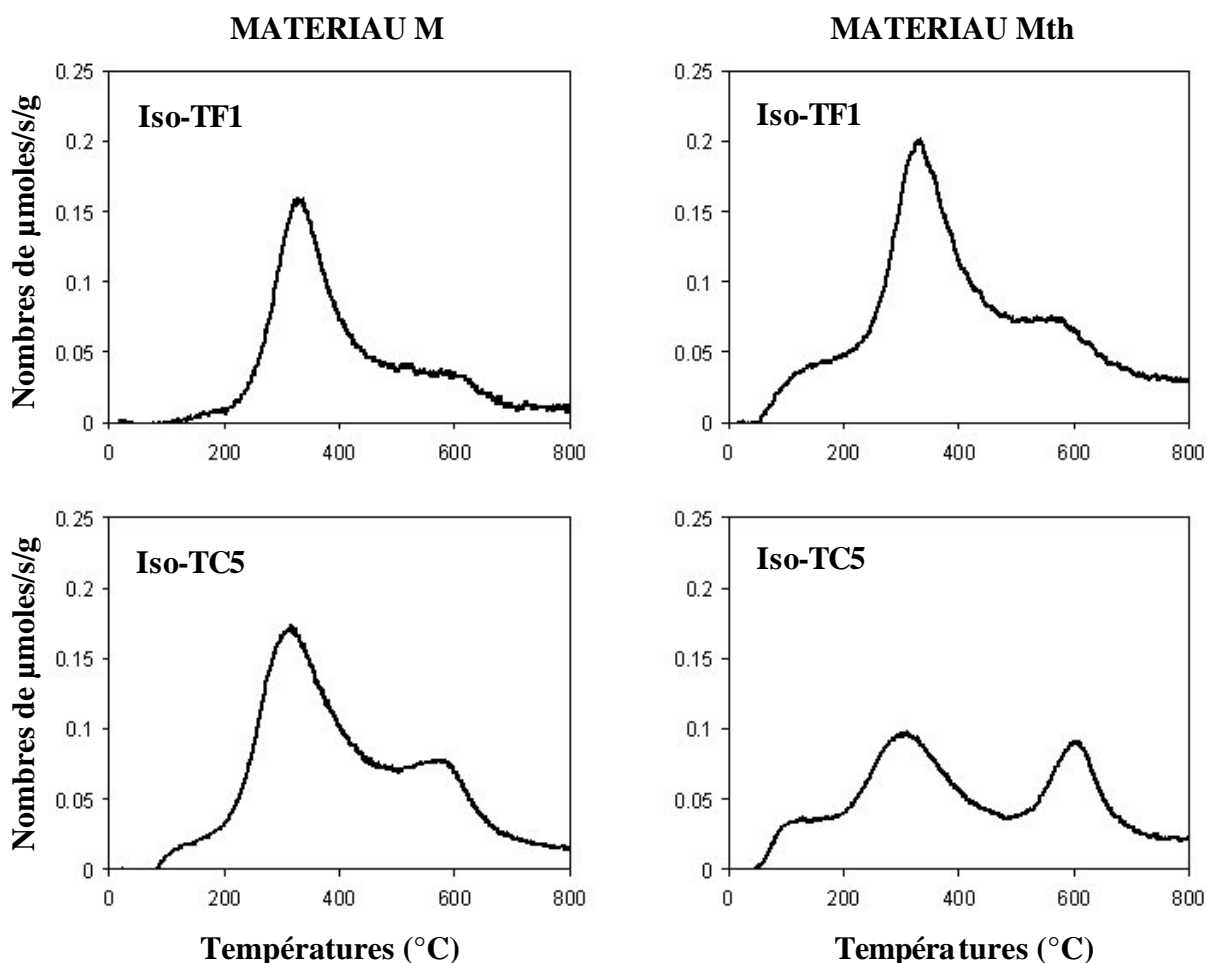


Fig. 28 : Ensemble des courbes d'émission en H₂O pour les différents échantillons lors des CTP

Ces 3 températures de dégagement d'eau peuvent être interprétées de la manière suivante :

1. autour de 100°C les molécules d'eau physisorbées par l'intermédiaire des liaisons polaires et hydrogène des acides carboxyliques désorbent,
2. autour de 330-340 °C la déshydratation des acides carboxyliques est à l'origine du dégagement d'eau,
3. autour de 550-600 °C d'autres types de réactions chimiques entre espèces oxygénées stables à plus haute température sont à l'origine du dégagement d'eau, comme la

formation de groupes éther par déshydratation de deux phénols convenablement placés.

Nous avons réalisé sur de nouveaux échantillons Iso-TC5 une montée en température jusqu'à 800 °C sous hélium avant d'effectuer la CTP (Fig. 29 et Fig. 30).

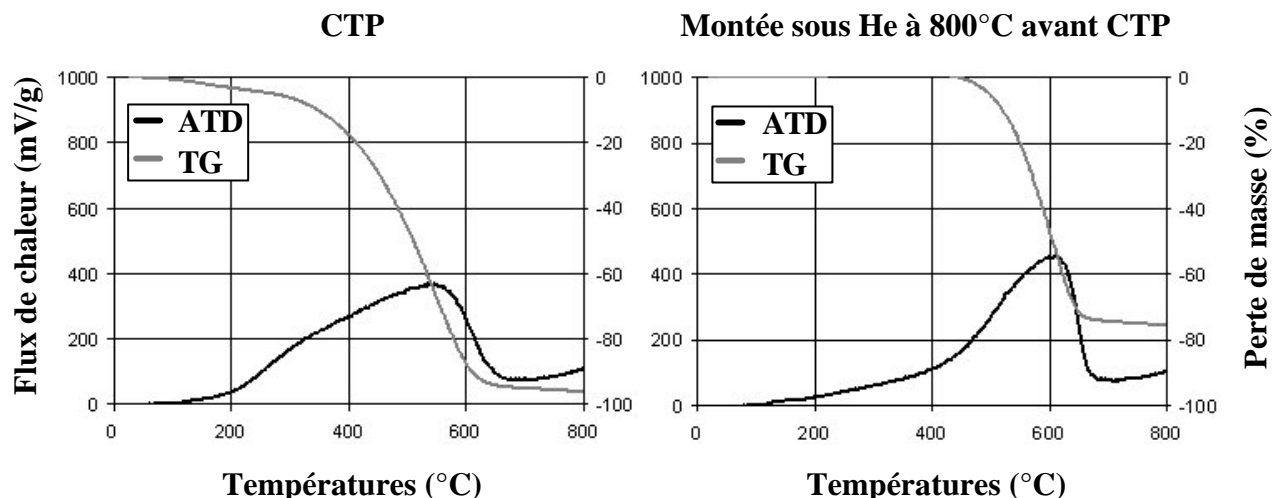


Fig. 29 : Analyse thermique différentielle (ATD) et perte de masse (TG) de l'échantillon Iso-TC5 du matériau M

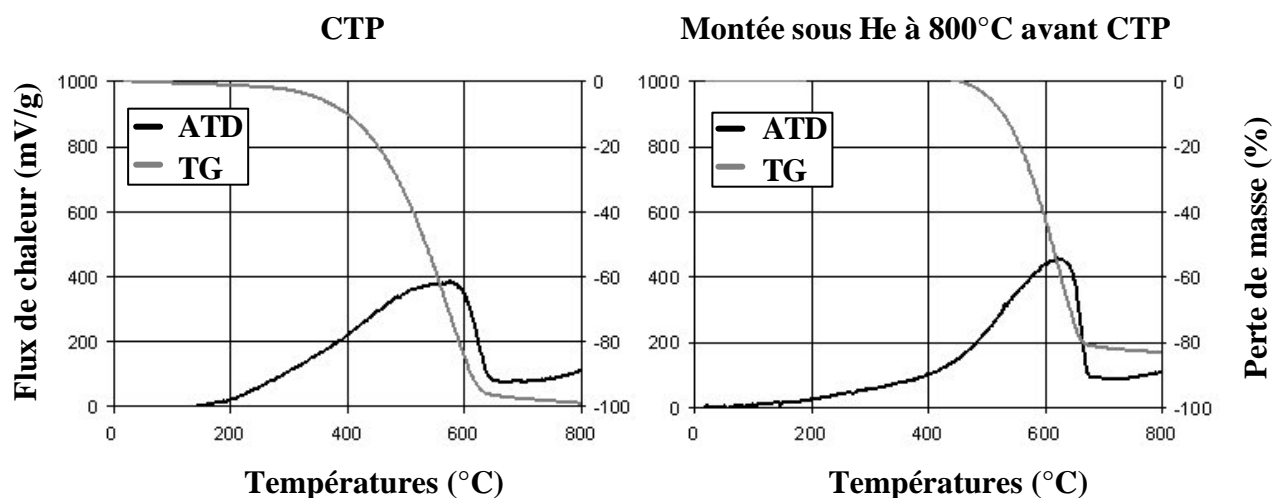


Fig. 30 : Analyse thermique différentielle (ATD) et perte de masse (TG) de l'échantillon Iso-TC5 du matériau Mth

On observe que la combustion ne débute plus à 200 °C mais à près de 400 °C et qu'elle s'achève toujours vers 650 °C. On pourrait s'attendre, au contraire, à une combustion plus rapide que pour les échantillons dégazés, puisqu'on pourrait croire que le dégazage quasi complet de la surface libère une très grande quantité de sites actifs. Le résultat obtenu montre que les sites les plus actifs créés par le dégazage sont éliminés par suite de la montée en température jusqu'à 800 °C. Il y a une guérison partielle de la surface par le traitement thermique à température élevée (Fig. 31).

Sur les courbes d'émission d'eau il n'apparaît plus que le 3^{ème} pic (Fig. 32). Les pics de dégagement d'eau autour de 100 °C et 330-340 °C sont donc bien associés aux espèces oxygénées à l'origine de ces mêmes pics en CO₂, les acides carboxyliques.

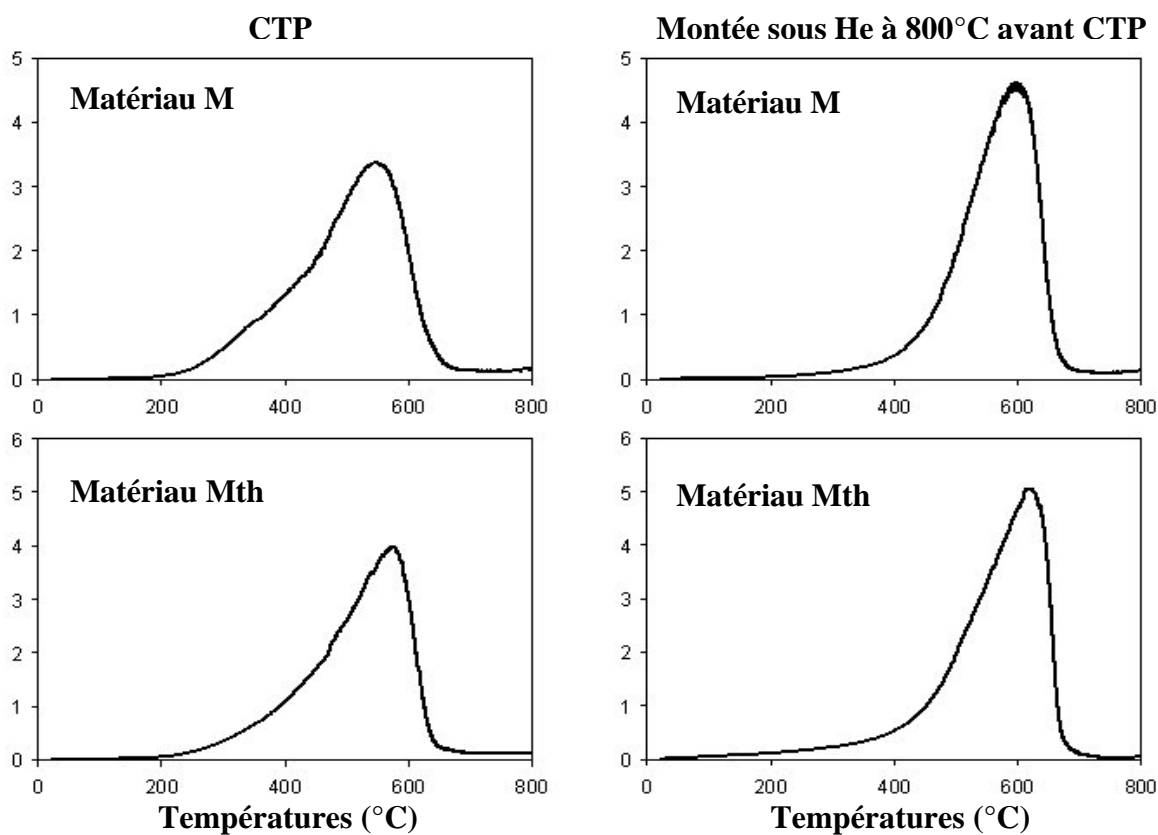


Fig. 31 : Courbe d'émission en CO_2 pour les échantillons Iso-TC5

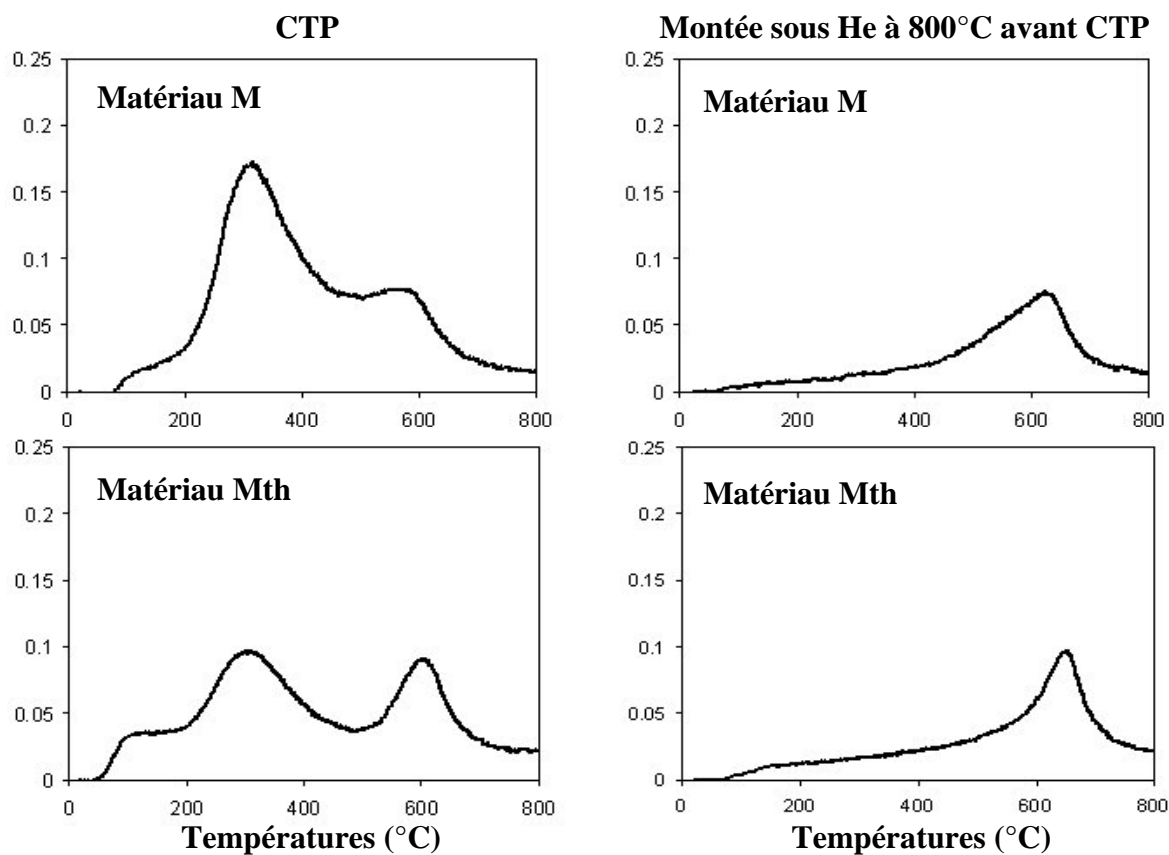


Fig. 32 : Courbe d'émission en H_2O pour les échantillons Iso-TC5

5.3. Conclusion

La combustion des matériaux vierges commence vers 600 °C, alors que la combustion des débris d'usure débute vers 200 °C et s'achève vers 650 °C.

Les espèces oxygénées ayant désorbé en laissant place à des sites actifs pour la combustion seraient majoritairement celles dont les pics d'émission de CO₂ sont centrés autour de 340-360 °C et 520-560 °C (Fig. 17), supposés être associés aux anhydrides carboxyliques et aux lactones.

Le dégagement d'eau peut être interprété de la manière suivante :

1. **autour de 100°C** les molécules d'eau physisorbées par l'intermédiaire des liaisons polaires et hydrogène des acides carboxyliques désorbent,
2. **autour de 330-340 °C** la déshydratation des acides carboxyliques est à l'origine du dégagement d'eau,
3. **autour de 550-600 °C** d'autres types de réactions chimiques entre espèces oxygénées stables à plus haute température sont à l'origine du dégagement d'eau, comme la formation de groupes éther par déshydratation de deux phénols convenablement placés.

6. Conclusion – Des phénomènes de surface au freinage réel

6.1. Composites C/C : physico-chimie et comportement tribologique

Nous rappelons dans la figure suivante les résultats d'usure et de coefficient de frottement des différents iso-freinages, présenté au chapitre 4 (Fig. 33).

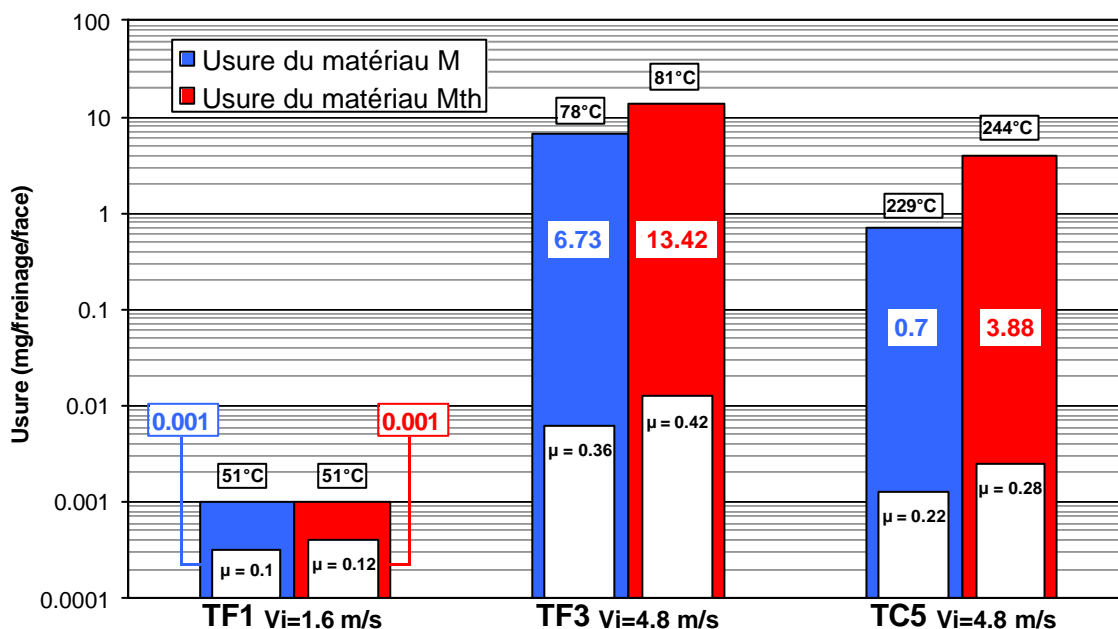


Fig. 33 : Usure, coefficient de frottement moyen et température moyenne de masse lors des iso-freinages

Le frottement est à l'origine de transformations très importantes de la physico-chimie des débris d'usure, particules qui ont joué un rôle dans le frottement et l'usure lors de leur séjour dans le contact. On peut établir des relations entre les régimes de frottement et d'usure des deux matériaux composites C/C, d'une part, et cette physico-chimie, à travers la quantité et la nature des espèces oxygénées de surface, le dégagement d'eau et la réactivité des débris à l'oxygène, d'autre part.

6.1.1. Rôle des espèces oxygénées dans le frottement

Les espèces oxygénées évoluent qualitativement en fonction de la température des disques lors des freinages et quantitativement en fonction des régimes de frottement et d'usure.

Les quantités d'espèces oxygénées de surface sont les plus faibles pour les débris d'usure issus de régimes bas. Comme les débris d'usure issus des régimes bas et hauts présentent des surfaces spécifiques similaires, cela laisse supposer que la sévérité de contact élevée des freinages en régime haut est à l'origine de la création d'un nombre de sites actifs (ie liaisons covalentes pendantes) beaucoup plus élevé sur lesquels l'oxygène peut se fixer pour donner naissance à différentes espèces oxygénées.

La nature et la proportion de ces espèces oxygénées de surface varient de manière significative avec la température des disques lors des freinages. Les taxiages à froid génèrent des débris d'usure ayant des sites actifs sur lesquels l'oxygène réagit et donne naissance à des groupes quinones et carbonyles stables à des températures supérieures à 700 °C. Ces espèces oxygénées représenteraient environ 40 % de l'ensemble des espèces de surface pour les débris d'usure issus des iso-freinages TF3. Pour les taxiages à chaud elles sont beaucoup plus minoritaires.

Hormis les anhydrides carboxyliques, chaque espèce oxygénée est associée soit à un dégagement de CO, soit à un dégagement de CO₂. Ainsi, les variations du rapport entre les quantités molaires totales de CO et CO₂ dégagées lors des DTP est un indicateur de l'évolution de la chimie superficielle et le coefficient de frottement est proportionnel à cette chimie superficielle (Fig. 34).

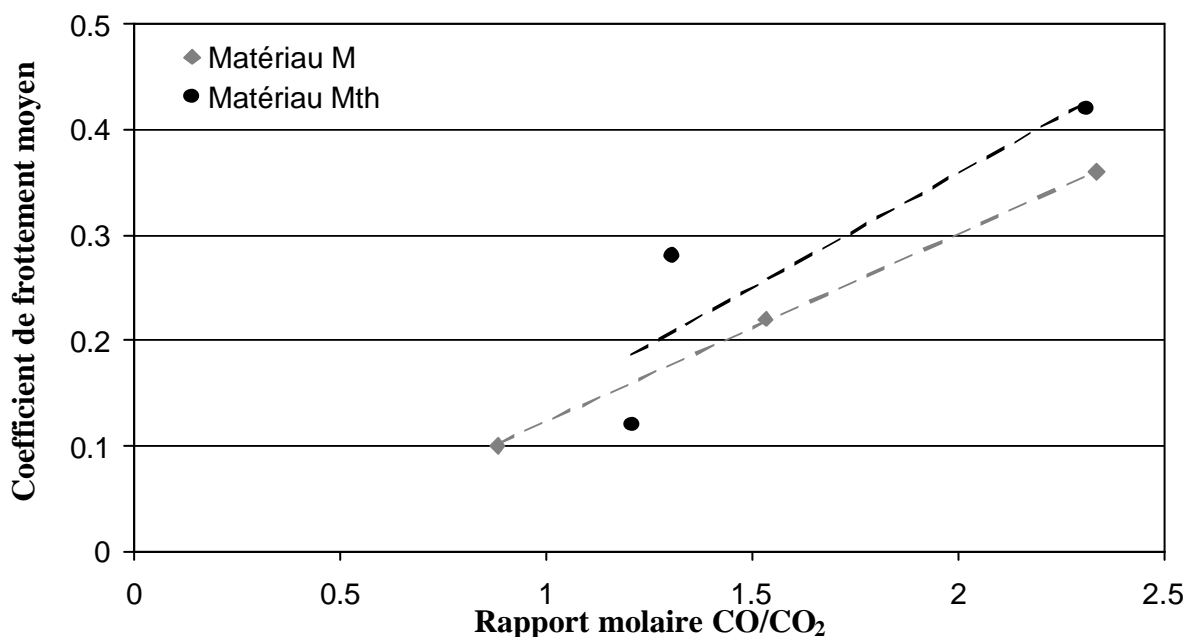


Fig. 34 : Coefficient de frottement lors des iso-freinages en fonction du rapport molaire CO/CO₂

Les espèces oxygénées associées au dégagement de CO₂ ont essentiellement un caractère acide tandis qu'une partie de celles associées au dégagement de CO présente un caractère basique. Donc l'adhésion due aux interactions acido-basiques entre les deux surfaces frottantes diffère en fonction de l'iso-freinage. Plus que le rapport CO/CO₂, c'est la proportion entre espèces oxygénées à caractère basique et à caractère acide qu'il est intéressant de mettre en relation avec le coefficient de frottement. Nous avons montré que sur les surfaces des débris d'usure sont présents des groupes éthers, de nature plutôt basique, et carbonyles, essentiellement basiques. Si l'on prend comme hypothèse que ces deux groupes interagissent avec l'ensemble des autres espèces oxygénées supposées avoir un caractère acide, les contributions de chacune des espèces au dégagement gazeux lors des DTP nous permet de tracer une première approximation de l'évolution du coefficient de frottement en fonction du rapport molaire entre espèces oxygénées à caractère basique et à caractère acide (Fig. 35).

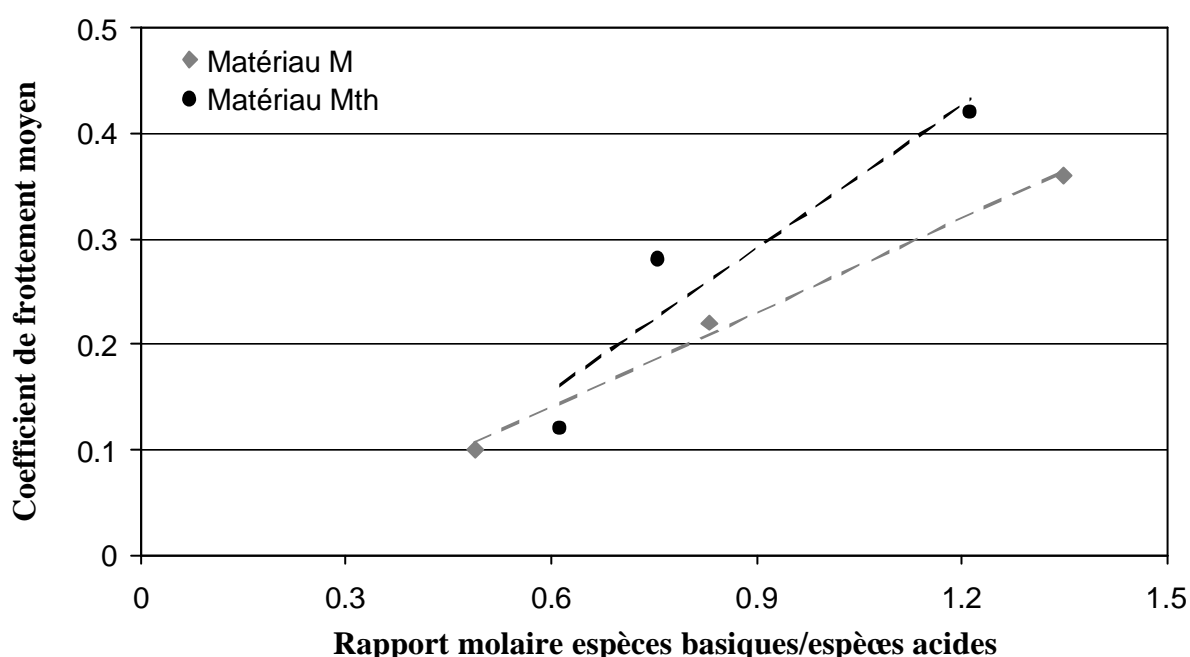


Fig. 35 : Coefficient de frottement lors des iso-freinages en fonction du rapport molaire entre les espèces oxygénées à caractère basique et à caractère acide à partir de l'hypothèse que les espèces basiques sont les groupes éthers et carbonyles et les espèces acides toutes les autres espèces oxygénées présentes à la surface des débris d'usure

Le coefficient de frottement est bien proportionnel au rapport molaire entre espèces oxygénées à caractère basique et à caractère acide. Cependant l'évaluation précise des interactions acido-basiques est encore délicate.

1. La contribution respective des carbonyles et des quinones (à caractère neutre) au pic d'émission de CO centré autour de 750-760 °C n'est, à l'heure actuelle, pas déterminable,
2. l'origine de la basicité des surfaces des matériaux carbonés est encore mal appréhendée et de nombreux auteurs avancent l'hypothèse de l'existence d'entités à caractère fortement basique constitués d'un groupe carbonyle et d'un groupe éther voisins formant une structure du type pyrone (Barton, Evans et al. 1997; Boehm 2001; Biniak, Szymanski et al. 2002),

3. l'acidité des espèces oxygénées varient selon les espèces oxygénées qui les entourent (Boehm 2001), par exemple un groupe phénol passe d'un caractère faiblement à fortement acide au voisinage d'une quinone (Dutta and Holland 1983),
4. certains pics individuels repérés sur nos échantillons n'ont pu être associés à des espèces oxygénées.

6.1.2. Rôle de la réactivité avec l'oxygène dans le frottement

Le passage d'un coefficient de frottement bas à haut peut être mis en parallèle avec la réactivité accrue des débris d'usure vis-à-vis de l'oxygène. Nous avons vu que la combustion des débris d'usure débute vers 200 °C contre 600 °C pour le matériau vierge de toute sollicitation de frottement. Or des travaux sur les deux matériaux de notre étude réalisés par *M. Gouider* (Gouider 2002) à partir d'un montage pion/disque dans lequel les gaz issus du frottement sont récupérés à travers le pion par un capillaire et analysés par un spectromètre de masse montre la simultanéité vers 200 °C de la transition d'un coefficient de frottement bas vers un coefficient haut avec la consommation d'oxygène et le dégagement de CO₂. la consommation d'oxygène et le dégagement de CO₂ simultanés est un bon indicateur de la combustion qui peut donc être à l'origine du bouleversement des conditions permettant d'obtenir un frottement bas.

6.1.3. Rôle de l'eau et des acides carboxyliques dans le frottement et l'usure

Le deuxième point de discrimination entre régimes de frottement et d'usure est la quantité d'eau dégagée lors des DTP : les débris d'usure issus de régimes bas ont les quantités d'eau les plus élevées. Ceci est en concordance avec l'action lubrifiante bien connue de l'eau physisorbée relevée par de nombreux auteurs (Savage 1948; Lancaster 1990; Chen, Chern Lin et al. 1996; Yen 1996). Pour expliquer la transition du graphite entre les régimes haut et bas de frottement, *J.K. Lancaster* avance que le frottement crée constamment des sites actifs sur les surfaces prismatiques et que les molécules d'eau physisorbées sur les plans de base, du fait de leur proximité et de leur mobilité, se chimisorbent sur ces sites actifs pour réduire l'énergie de surface. Lorsque la température interfaciale dépasse 150-200 °C, les molécules d'eau physisorbées sont désorbées et les réservoirs de molécules d'eau ne désactivent plus les sites actifs fraîchement formés (Lancaster 1975; Ishihara and Yen 1995; Ishihara, Yamamoto et al. 1997). L'accroissement d'adhésion qui en résulte provoque un enchaînement d'événements conduisant à un régime de frottement haut.

Cependant les iso-freinages TF3, pendant lesquelles la température des disques ne dépasse pas 100 °C, présentent une usure et un coefficient de frottement nettement plus élevés que ceux des iso-freinages TC5, pendant lesquelles la température des disques dépasse 200 °C, et ses débris d'usure dégagent 2 à 3 fois moins d'eau (Fig. 36).

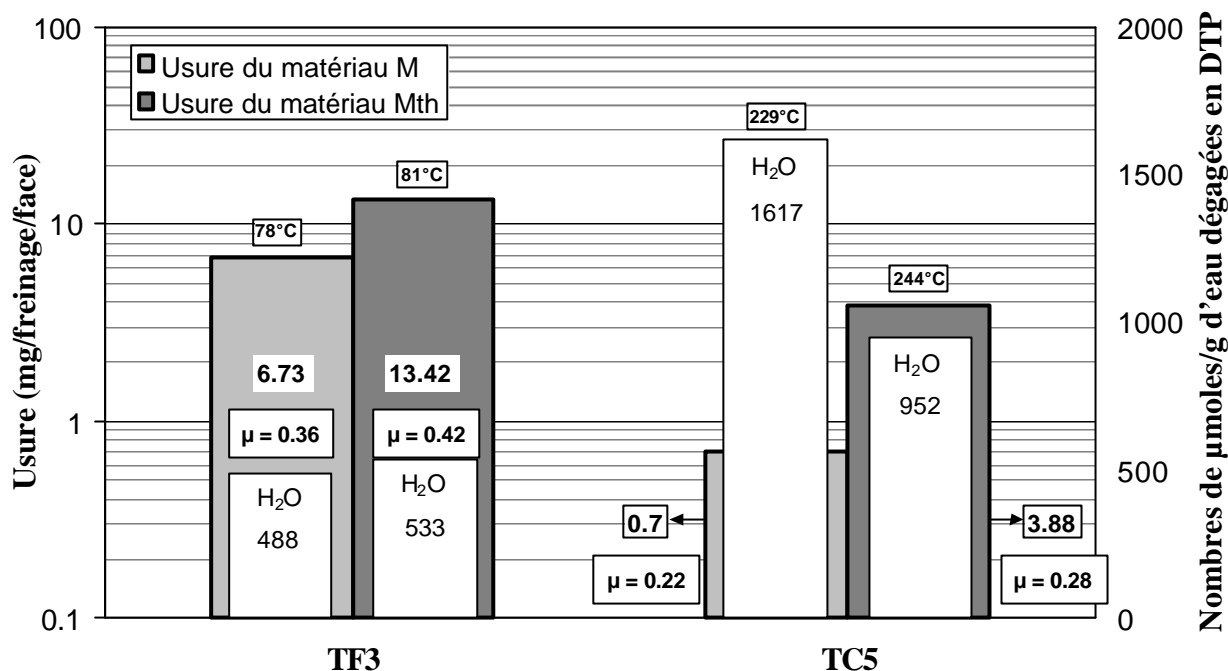


Fig. 36 : Température moyenne des disques, usure et quantité d'eau dégagée par les débris d'usure lors des DTP des iso-freinages TF3 et TC5

Nous avons vu en DTP que de l'eau est dégagée par les débris d'usure jusqu'à 800 °C. Nous avons associé ce dégagement avec trois températures et mécanismes caractéristiques :

1. **autour de 100°C** les molécules d'eau physisorbées par l'intermédiaire des liaisons polaires et hydrogène des acides carboxyliques désorbent,
2. **autour de 330-340 °C** la déshydratation des acides carboxyliques est à l'origine du dégagement d'eau,
3. **autour de 550-600 °C** d'autres types de réactions chimiques entre espèces oxygénées stables à plus haute température sont à l'origine du dégagement d'eau, comme la formation de groupes éther par déshydratation de deux phénols convenablement placés.

Pour expliquer le comportement des iso-freinages TC5, qui devraient présenter l'usure et le coefficient de frottement les plus élevés on peut avancer l'hypothèse suivante. Lors des iso-freinages TC5 l'eau physisorbée tient jusqu'à 200°C, mais en parallèle la déshydratation des acides carboxyliques fournit aussi des molécules d'eau jusqu'à des températures supérieures à 200 °C. Localement, les conditions de proximité de sites actifs ainsi que de température et pression, permettraient aux molécules d'eau formées lors du frottement de jouer leur rôle de lubrifiant et ainsi entraîner un régime de frottement et d'usure moindre.

L'eau et les acides carboxyliques peuvent aussi jouer un rôle dans la cohésion des plaquettes observées dans les débris d'usure. Nous avons vu au chapitre 3 que des plaquettes issues des iso-freinages TC5 disparaissaient complètement après un traitement de 5 minutes dans un bain à ultrasons suivi de la mise en étuve à 200 °C pendant 45 minutes, et laissaient alors place à des particules micrométriques. Or un tel traitement ne peut pas casser des ponts chimiques formés par des atomes d'oxygène. En revanche à 200 °C l'eau physisorbée a totalement désorbé et les acides carboxyliques ont commencé à se décomposer. L'action des

liaisons hydrogène et polaires provenant de l'eau physisorbée et des acides carboxyliques a disparu et la cohésion des plaquettes s'en trouve amoindrie. Cependant il ne semble pas que le traitement subi par les plaquettes soit suffisant pour rompre les liaisons entre les unités élémentaires nanométriques. Des liaisons plus fortes existeraient entre ces unités élémentaires, peut-être de nature acido-basique.

6.1.4. Rôles de la nature des espèces oxygénées dans l'usure

Les iso-freinages TF3 ont l'usure la plus importante et nous avons vu au chapitre trois que leurs surfaces frottantes présentent très peu de 3^{ème} corps en dehors des macro-porosités. En outre lors de l'ouverture du contact entre deux freinages TF3 on observe le détachement de 3^{ème} corps sous le simple effet de la gravité. La nature chimique des espèces oxygénées de surface serait l'un des paramètres gouvernant le maintien ou non du 3^{ème} corps dans le contact. La proportion très importante des espèces oxygénées stables à haute température de la famille des quinones et des carbonyles serait nuisible à une bonne adhésion du 3^{ème} corps au 1^{er} corps.

6.2. Eléments de compréhension des différences de comportement tribologique des deux matériaux C/C.

Les différents rôles joués par la physico-chimie sur le comportement tribologique des matériaux C/C que l'on vient de présenter nous permettent d'avancer deux éléments de compréhension des différences entre les matériaux M et Mth étudiés dans cette étude.

6.2.1. Frottement

Pour toutes les sollicitations de frottement présentés dans les chapitres 3 et 4 le matériau Mth a toujours les coefficients de frottement les plus élevés. Or pour un rapport molaire entre espèces basiques et acides identique, il semblerait que pour le matériau Mth les interactions acido-basiques apporte une contribution adhésive au frottement plus importante.

6.2.2. Usure

En taxiage à froid les deux matériaux génèrent des débris d'usure très similaires en termes d'analyses élémentaires, de perte de masse lors des DTP, de nature des espèces oxygénées de surface et de quantité d'eau. En revanche en taxiage à chaud les débris d'usure des deux matériaux différent notablement : les débris du matériau M contiennent plus d'oxygène, présentent une perte de masse plus élevée en DTP, une quantité d'espèces oxygénées de surfaces plus importante et surtout une quantité d'eau dégagée lors des DTP presque deux fois plus importante (environ 1600 contre 950 μ moles/g). Or c'est la sollicitation de taxiages à chaud qui présente la différence d'usure la plus forte entre les deux matériaux (rapport de 6, contre 1 et 2 respectivement en TF1 et TF3). La capacité plus développée du matériau M à pouvoir former de l'eau à « haute » température par réactions chimiques entre espèces oxygénées (et notamment par la déshydratation des acides carboxyliques) seraient un des facteurs expliquant la différence importante de l'usure des deux matériaux en taxiage à chaud.

6.3. Eléments de compréhension du frottement et de l'usure en freinage aéronautique

Pendant les essais conduits sur le banc d'essai BETSI, le contact entre les deux surfaces frottantes des disques est ouvert entre chaque freinage. La réactivité avec l'environnement des particules présentes sur ces surfaces est extrêmement importante donc il semble très probable que les différentes espèces oxygénées étudiées dans ce chapitre soient présentes sur les surfaces des disques.

6.3.1. Histoire physico-chimique

Des mesures de Désorptions Thermo-programmées réalisées sur des débris d'usure générés par l'enchaînement de Cycles Compagnie pour le matériau M font apparaître que des espèces oxygénées stables à haute température similaires à celles observées sur les échantillons Iso-TF3, et dans une moindre mesure Iso-TF1, sont présentes à la surface de ces débris (Fig. 37).

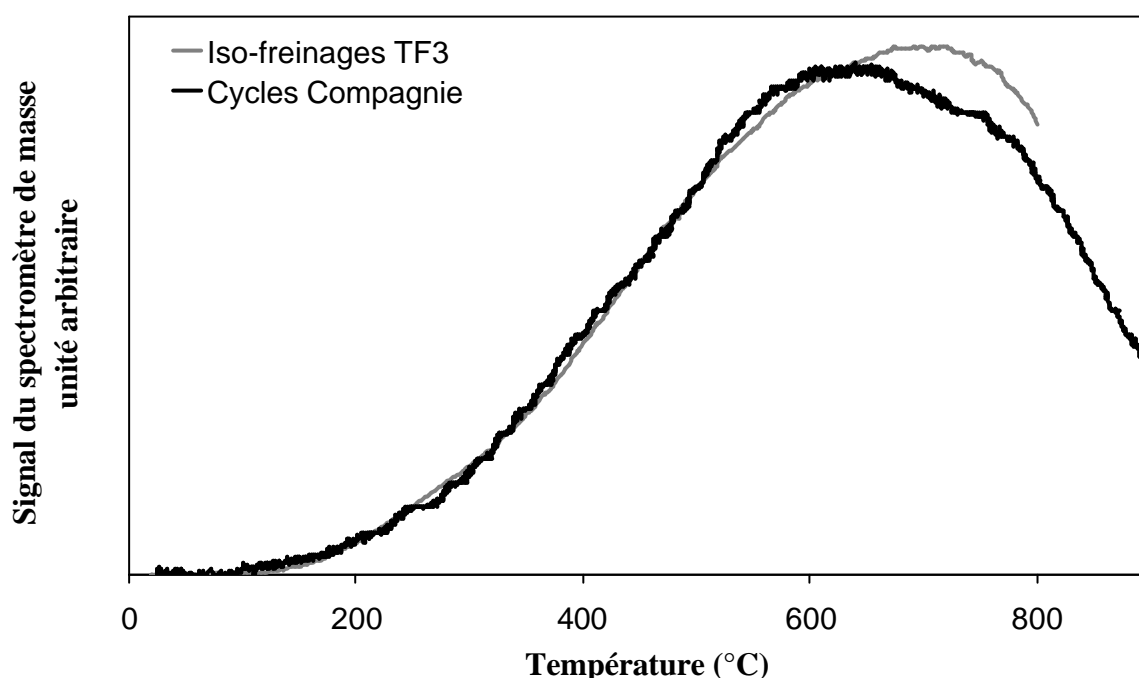


Fig. 37 : Courbes d'émission de CO lors des DTP

Cela veut dire que lors des Cycles Compagnie les taxiages à froid, et surtout les taxiages TF3 et TF5, génèrent des sites actifs à l'origine de la présence permanente d'espèces oxygénées de la famille des quinones et carbonyles tout au long de l'enchaînement des Cycles Compagnie. Les taxiages à froid TF3 et TF5 modifient de manière permanente et irrémédiable la physico-chimie des particules générées lors des Cycles Compagnie et c'est dans ce sens qu'on peut parler d'histoire physico-chimique.

Nous avons vu au chapitre 3 que le coefficient de frottement du premier taxiage à froid du Cycle Compagnie est beaucoup plus sensible aux taxiages à chaud précédent dans le cas du matériau Mth (Tableau 11).

Coefficient de frottement moyen de TF1

	Matériau M	Matériau Mth
Cycles (5TF + 1 AS)	0.1	0.1
Cycles Compagnie (5TF + 1 AS + 5 TC)	0.1	0.4

Tableau 11 : Coefficient de frottement moyen du 1^{er} taxiage à froid en présence et en absence des taxiages à chaud

Or les débris d'usure du matériau M générés lors des iso-freinages TC5 ont beaucoup plus d'espèces oxygénées de surface que ceux du matériau Mth (environ 3900 contre 2900 $\mu\text{mol/g}$ de CO et CO₂ dégagés lors des DTP). Sachant que ces freinages génèrent une proportion d'espèces oxygénées à caractère acide plus importante que les iso-freinages TF3, la proportion entre espèces de nature basique (dont font partie les carbonyles issus des taxiages à froid précédents) et acide diffère notablement et donc la contribution des interactions acido-basiques au frottement pour chaque matériau diffère au moment du premier taxiage à froid du Cycle Compagnie suivant.

6.3.2. Rôle de l'eau

Lors des 5 taxiages à chaud la température des disques varie entre 200 et 350 °C. Or l'eau physisorbée tient jusqu'à 200°C, mais en parallèle la déshydratation des acides carboxyliques fournit aussi des molécules d'eau jusqu'à des températures supérieures à 200 °C. Localement, les conditions de proximité de sites actifs ainsi que de température et pression, permettraient aux molécules d'eau formées lors du frottement de jouer le rôle de lubrifiant lors des taxiages à chaud.

La formation d'eau à très haute température (pic de DTP centré autour de 550-600 °C) associée aux réactions entre espèces oxygénées stables à haute température (comme la formation de groupes éther par déshydratation de deux phénols convenablement placés) ne peut avoir lieu dans nos conditions d'essai. En revanche il est plausible qu'en situation de freinage d'urgence (RTO) les températures atteintes par les disques permettent de tels réactions.

La variation de l'usure des disques de frein avec la température et l'humidité relative en situation réelle est connue. Or la formation d'acides carboxyliques sur un site actif sur lequel un oxygène est fixé est consommateur d'oxygène et d'eau provenant de l'environnement. Une humidité relative importante peut être à l'origine d'une quantité plus importante d'acides carboxyliques sur les surfaces. Or lors des taxiages à chaud la déshydratation de ces espèces oxygénées produit de l'eau et en quantité plus importante pour le matériau M. Donc on peut s'attendre à ce que l'usure des taxiages à chaud des deux matériaux diffère d'autant plus que l'humidité relative est élevée.

CONCLUSION GENERALE

Depuis une vingtaine d'années les matériaux composites C/C ont supplanté les aciers dans l'élaboration des disques de frein d'avion. L'étude des propriétés tribologiques du graphite, et les mécanismes d'usure et de frottement qui y sont associés, a débuté il y a plusieurs décennies. Ces propriétés sont aujourd'hui bien connues. En revanche les propriétés tribologiques des matériaux composites C/C, et, plus particulièrement, les mécanismes d'usure et de frottement impliqués lors des freinages aéronautiques, sont encore mal connus.

Notre étude avait pour but d'appréhender les différents régimes de frottement et d'usure de ces matériaux en sollicitation aéronautique et les paramètres qui les gouvernent. Pour cela nous sommes partis de l'étude d'un protocole d'essai utilisé pour la caractérisation industrielle des propriétés tribologiques des composites C/C représentatif de la sollicitation réelle d'un cycle de décollage/atterrissage. Ce protocole, appelé Cycle Compagnie, est composé de trois phases distinctes : 5 freinages à faible vitesse et à température basse appelés Taxiages à Froid (TF) suivis d'un Atterrissage de Service (AS) à grande vitesse et enfin de 5 freinages à faible vitesse et à température « haute » appelés Taxiage à Chaud (TC).

Les essais ont été menés sur deux matériaux composites, nommés M et Mth, qui présentent des réponses en frottement et en usure différente lors des Cycles Compagnie.

LA SOLLICITATION AERONAUTIQUE

Lors d'un Cycle Compagnie le matériau Mth présente un coefficient de frottement supérieur à 0.3 pour tous les freinages, alors que le matériau M connaît un régime de frottement bas pour les deux premiers taxiages à froid ($\mu = 0.1$). L'usure du matériau Mth est trois fois plus élevée que celle du matériau M et des essais spécifiques nous ont permis d'évaluer la répartition de l'usure entre les différentes phases du cycle et d'identifier l'influence réciproque de chaque phase sur le comportement des matériaux. Nous avons ainsi vérifié que les taxiages à froid sont à l'origine de plus de la moitié de l'usure totale d'un cycle pour les deux matériaux. De plus, ces taxiages influencent de manière notable l'usure des freinages suivants dans le cas du matériau M seulement. En revanche, les 5 taxiages à chaud modifient fortement les coefficients de frottement des taxiages à froid du Cycle Compagnie suivant dans le cas du matériau Mth.

La caractérisation des surfaces frottantes et des débris d'usure pendant un Cycle Compagnie nous a permis d'appréhender les mécanismes opérants lors des freinages.

Tous les freinages du Cycle Compagnie engendrent un polissage des surfaces frottantes qui s'accroît au cours du cycle. Ce polissage progressif des surfaces a pour conséquence d'accumuler naturellement les particules de 3^{ème} corps dans les macro-porosités caractéristiques de la texture du 1^{er} corps. Ces macro-porosités forment des « réservoirs » importants de 3^{ème} corps pulvérulents, qui, une fois la surface frottante atteinte, est compacté sous forme de film stratifié. Le 3^{ème} corps compacté peut ensuite être éjecté à tout moment de la macro-porosité et remis en circulation dans le contact.

Les premiers freinages du Cycle Compagnie génèrent des particules pulvérulentes micrométriques. Les freinages suivants sont à l'origine de la compaction de ces particules dans les macro-porosités aboutissant à la formation de plaquettes que l'on retrouve dans les débris d'usure.

Les deux matériaux présentent des mécanismes d'usure similaires, hormis le fait que pour le matériau Mth le 3^{ème} corps est présent en plus grande quantité sur les surfaces frottantes et

après un séjour dans les macro-porosités il peut avoir des trajectoires privilégiées entre deux macro-porosités et former des traînées.

Les différents régimes de frottement et d'usure identifiés lors du Cycle Compagnie ne sont pourtant pas associés à des surfaces frottantes et des débris d'usure spécifiques. L'enchaînement de freinages très différents ne permet pas d'appréhender facilement l'impact de chaque régime de frottement et d'usure sur les surfaces frottantes. C'est pour cette raison que des essais impliquant l'enchaînement de freinages identiques ayant des coefficients de frottement et des taux d'usure stabilisés ont été réalisés.

LES ISO-FREINAGES

Pour les essais d'iso-freinages nous avons choisi d'enchaîner des taxiages à froid 1 (TF1), la sollicitation la plus faible du Cycle Compagnie, des taxiages à froid 3 (TF3), freinage pour lequel le coefficient de frottement du matériau M passe à 0.3 pendant le Cycle Compagnie, et des taxiages à chaud 5 (TC5).

Pour les deux matériaux les iso-freinages présentent trois régimes de frottement et d'usure stables :

TF1 : frottement bas et usure quasiment nulle, température des disques inférieure à 100 °C

TF3 : frottement haut et usure très élevées, température des disques inférieure à 100 °C

TC5 : frottement haut et usure élevée, température des disques supérieure à 200 °C

Ces essais nous ont appris que lors du Cycle Compagnie l'usure provenant des 3^{ème} et 5^{ème} taxiages à froid, qui sont similaires, peut représenter jusqu'à 60 à 70 % de l'usure des 5 taxiages à froid. **Les 3^{ème} et 5^{ème} taxiages à froid contribueraient à près de 40 % de l'usure totale des 11 freinages du cycle complet.**

Pour les deux matériaux l'usure des iso-freinages TF1 est identique, et celle des iso-freinages TF3 du matériau Mth double de celle du matériau M. En revanche, lors des iso-freinages TC5 l'usure du matériau Mth est 6 fois supérieure à celle du matériau M.

La caractérisation des surfaces frottantes et des débris d'usure générés par les iso-freinages nous ont permis d'affiner le scénario élaboré à partir de l'étude du Cycle Compagnie.

Au cours du Cycle Compagnie nous avons observé un polissage des 1^{ers} corps et l'accumulation du 3^{ème} corps dans des sites privilégiés en relation avec la texture du matériau. Ces mécanismes sont d'autant plus accentués que l'énergie du freinage est grande.

Le premier taxiage à froid a tendance à former des zones distinctes d'accumulation de 3^{ème} corps et de polissage. Les taxiages à froid suivants, qui ont des sévérités de contact plus importantes, ont quant à eux tendance à expulser ce 3^{ème} corps hors du contact et à polir uniformément les surfaces. Simultanément il se forme des sillons d'usure dans le 1^{er} corps. En revanche, les taxiages à chaud suivants ont tendance à piéger, à nouveau, du 3^{ème} corps dans le contact, ce qui coïncide avec la disparition des sillons d'usure. Les surfaces subissent encore un polissage uniforme.

La tendance du freinage TF1 à « structurer » les surfaces en bandes, ainsi que celle du TF3 à générer des sillons d'usure, seraient à l'origine des ondulations radiales qu'on observe sur les surfaces frottantes après les Cycles Compagnies.

Les sites d'agglomération de 3^{ème} corps, qui conditionnent sa présence dans le contact, évoluent aussi significativement lors du Cycle Compagnie. Lors du premier taxiage à froid le 3^{ème} corps, essentiellement pulvérulent, s'accumule sur des bandes concentriques. Par la suite ce 3^{ème} corps est expulsé hors du contact et dans les macro-porosités. Lorsqu'il atteint la surface frottante il est compacté et forme un film stratifié qui peut être éjecté de la macro-porosité et remis en circulation dans le contact. Les taxiages à chaud présentent deux sites supplémentaires à l'origine du maintien de particules de 3^{ème} corps sur les surfaces frottantes même : les cavités laissées par la rupture de fibres parallèles et les décohésions entre fibres normales et matrice.

Les **débris d'usure** peuvent être classés en deux populations : des particules pulvérulentes de dimensions micrométriques, voire sub-micrométriques, et des plaquettes de dimensions variées pouvant atteindre plusieurs millimètres. Cependant, **quel que soit le freinage, les débris d'usure sont toujours composés d'unités élémentaires nanométriques (10-20 nm) similaires.** Notre étude ne permet pas de déterminer l'origine de ces particules nanométriques mais on peut envisager que c'est le mécanisme de polissage des surfaces qui les génèrent. Ensuite, **dans le contact, ces unités élémentaires s'agglomèrent en 3^{ème} corps pulvérulent qui, lui-même, si la sévérité de contact est « suffisante », est compacté dans les macro-porosités pour former des plaquettes.**

Les mécanismes de frottement et d'usure mis en œuvre lors du Cycle Compagnie sont très proches pour les deux matériaux M et Mth. Seule leur amplitude semble varier. D'une part, le matériau Mth produit plus de 3^{ème} corps qui est davantage piégé sur les surfaces sous forme de traînées surtout pour le taxiage à chaud TC5. Or l'usure mesurée avec les iso-freinages TC5 est 6 fois plus grande pour le matériau Mth que pour le matériau M. D'autre part, les iso-freinages TF3 génèrent des sillons d'usure dans le 1^{er} corps plus profonds pour le matériau M que pour le matériau Mth. A contrario, l'usure mesurée avec les iso-freinages TF3 est 2 fois plus faible pour le matériau M que pour le matériau Mth. Cette dernière observation souligne la difficulté de remonter à l'usure d'un freinage à partir de l'endommagement des surfaces.

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques de surface distinctes des matériaux M et Mth sont sans doute à l'origine de ces différences de comportement. Or d'après la bibliographie les propriétés physico-chimiques peuvent être plus facilement reliées aux propriétés tribologiques. C'est cette analyse que nous présentons au chapitre suivant.

L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES PHENOMENES

Les matériaux non frottés présentent très peu d'espèces oxygénées de surface. En revanche les freinages génèrent des débris d'usure présentant un nombre très élevé de sites actifs susceptibles d'interagir avec les atomes d'oxygène, et éventuellement l'eau, de l'environnement pour former des espèces oxygénées. Cependant des différences notables existent entre les iso-freinages et les matériaux non frottés.

Les débris d'usure issus des régimes de frottement et d'usure hauts se distinguent par une quantité d'espèces oxygénées de surface beaucoup plus importante que ceux provenant des régimes bas.

La nature de ces espèces évoluent avec la température des disques lors des iso-freinages. Les taxiages à froid génèrent des débris d'usure ayant des sites actifs sur lesquels l'oxygène peut se fixer pour donner naissance à des **quinones et des carbonyles stables à des températures supérieures à 700 °C**. Ces espèces représentent jusqu'à 40 % de la quantité totale des espèces oxygénées de surface dans le cas des échantillons Iso-TF3. Pour les taxiages à chaud ces espèces oxygénées sont beaucoup plus minoritaires.

La nature et les proportions respectives des différentes espèces oxygénées présentes sur les surfaces des débris d'usure sont assez proches pour les deux matériaux. Les échantillons Iso-TF3 présentent également des courbes d'émission de CO et CO₂ lors des DTP presque superposables. **En revanche les échantillons Iso-TF1 et Iso-TC5 du matériau M ont des quantités d'espèces oxygénées plus importantes que ceux du matériau Mth.**

En DTP les **débris d'usure présentent des dégagements d'eau importants et surtout persistants jusqu'à 800 °C**. Dans un premier temps elle provient de la désorption des molécules d'eau physisorbées par l'intermédiaire des liaisons polaires et hydrogène des acides carboxyliques. Ensuite la déshydratation des acides carboxyliques et les réactions chimiques entre espèces oxygénées stables à haute température sont à l'origine du dégagement d'eau.

Les quantités totales d'eau dégagées sont plus importantes pour les débris d'usure issus du régime de frottement et d'usure bas que pour ceux issus du régime haut. De plus, les débris issus des iso-freinages TF3 dégagent 2 à 3 fois moins d'eau que ceux issus des iso-freinages TC5. Enfin si on compare les deux matériaux, on remarque que les débris d'usure issus des taxiages à froid dégagent la même quantité d'eau. En revanche ceux issus des iso-freinages TC5 présentent des dégagements presque deux fois plus importants dans le cas du matériau M.

Enfin les Combustions Thermo-Programmées nous ont appris que la combustion des matériaux non frottés commence vers 600 °C, alors que **la combustion des débris d'usure débute vers 200 °C et s'achève vers 650 °C**. Les espèces oxygénées laissant place, après leur désorption, à des sites actifs pour la combustion seraient majoritairement des anhydrides carboxyliques et des lactones.

On peut établir des relations entre les coefficients de frottement et les taux d'usure des deux matériaux composites C/C d'une part et la quantité et la nature des espèces oxygénées de surface, le dégagement d'eau et la réactivité des débris à l'oxygène d'autre part.

Le coefficient de frottement des iso-freinages est proportionnel au rapport molaire entre la quantité de CO et de CO₂ dégagés par leurs débris d'usure lors des DTP. Or, hormis les anhydrides carboxyliques, chaque espèce oxygénée est associée soit à un dégagement de CO, soit à un dégagement de CO₂. Les variations du rapport molaire CO/CO₂ sont donc des indicateurs de l'évolution de la chimie superficielle. L'une des évolutions majeures de cette chimie superficielle est la proportion entre la quantité d'espèces oxygénées à caractère acide et celle à caractère basique, provenant essentiellement des groupes éther, carbonyles et des structures du type pyrone (composées de deux groupes éther et carbonyle voisins). En effet, en première approximation, **le coefficient de frottement est proportionnel aux rapports molaires entre espèces à caractère basique et espèces à caractère basique. Il est envisagé une contribution adhésive dues aux interactions acido-basiques dans les mécanismes de frottement.**

Pour toutes les sollicitations de frottement le matériau Mth présente des coefficients de frottement plus élevés que le matériau M. On peut envisager que pour un rapport molaire entre espèces basiques et acides identique, le matériau Mth présente des interactions acido-basiques dont la contribution adhésive au frottement est plus importante.

D'après la littérature les iso-freinages TF3, pendant lesquelles la température des disques ne dépasse pas 100 °C, devraient présenter un coefficient de frottement et des taux d'usure plus faible que ceux des iso-freinages TC5, pendant lesquelles la température des disques dépasse 200 °C. Or c'est l'inverse que nous observons.

Les débris d'usure issus des iso-freinages TF3 dégagent 2 à 3 fois moins d'eau que ceux des iso-freinages TC5. Les molécules d'eau physisorbées restent sur les surfaces jusqu'à 200°C, mais en parallèle **la déshydratation des acides carboxyliques fournit aussi des molécules d'eau jusqu'à des températures supérieures à 200 °C**. Il est envisagé que lors des iso-freinages TC5 certaines conditions locales de proximité de sites actifs ainsi que de température et de pression permettraient aux molécules d'eau formées lors du frottement de jouer leur rôle de lubrifiant et ainsi d'entraîner un régime de frottement et d'usure moindre.

Cette hypothèse de la formation d'eau à « haute température » ayant une action lubrifiante serait un élément d'explication de l'usure six fois supérieure des iso-freinages TC5 dans le cas du matériau Mth. En effet les débris d'usure de ce matériau issu des iso-freinages TC5 dégagent presque deux fois moins d'eau que ceux du matériau Mth.

En outre les surfaces des iso-freinages TF3 présentent très peu de 3^{ème} corps en dehors des macro-porosités et lors de l'ouverture du contact entre deux freinages TF3 on observe le détachement de 3^{ème} corps sous le simple effet de la gravité. La nature chimique des espèces oxygénées de surface serait l'un des paramètres gouvernant le maintien ou non du 3^{ème} corps dans le contact et par là même gouvernant l'usure du matériau. **La proportion très importante des espèces oxygénées stables à haute température de la famille des quinones et des carbonyles serait nuisible à une bonne adhésion du 3^{ème} corps au 1^{er} corps.**

Enfin les liaisons polaires et hydrogène des molécules d'eau physisorbées et les acides carboxyliques conditionnent la cohésion des particules micrométriques constituant les plaquettes retrouvés dans les débris d'usure. Cependant les liaisons entre unités élémentaires nanométriques semblent plus fortes, peut-être de nature acido-basique.

Pendant le Cycle Compagnie, le contact entre les deux surfaces frottantes des disques est ouvert entre chaque freinage. En raison de la réactivité très importante du 3^{ème} corps toutes les espèces oxygénées observées lors des iso-freinages se forment sur les surfaces des disques.

Les différentes actions du frottement sur les propriétés physico-chimiques de surface est à l'origine de l'existence d'une histoire physico-chimique des surfaces frottantes influençant le comportement des matériaux lors des Cycles Compagnie.

Les DTP réalisés sur les débris d'usure générés par les Cycles compagnie montrent, par exemple, que les quinones et carbonyles, stables à haute température, sont présents en grande quantité à la surface de ces débris. **Les taxiages à froid TF3 et TF5 très similaires modifieraient donc de manière permanente et irrémédiable la physico-chimie des particules générées lors des Cycles Compagnie.**

En outre, pour le matériau Mth, la quantité moindre d'espèces oxygénées après les taxiages à chaud pourrait être à l'origine de l'influence de ces taxiages sur le coefficient de frottement du taxiage à froid suivant en modifiant, de manière plus importante que dans le cas du matériau M, la contribution des interactions acido-basiques au frottement.

L'analyse du rapport CO/CO₂ obtenu en DTP des débris d'usure générés par les iso-freinages ont permis de proposer certaines corrélations entre propriétés physico-chimiques de surface et mécanismes de frottement et d'usure mis en œuvre lors du cycle compagnie. **Cette caractérisation physico-chimique couplée aux iso-freinages s'avère donc très intéressante pour comprendre le comportement tribologique d'un matériau composite C/C en cycle compagnie.**

CONSIDERATIONS GENERALES

Notre étude nous permet de tirer trois conclusions générales sur la tribologie des composites C/C :

1. la nature du matériau composite C/C est secondaire dans sa réponse tribologique aux sollicitations à basse température alors qu'elle est prépondérante en sollicitation à haute température,
2. la sollicitation de frottement est bien spécifique car elle conduit à la formation de débris d'usure ayant des propriétés physico-chimiques proches des carbones activés sans avoir leurs surfaces spécifiques élevées,
3. lorsqu'on cherche à caractériser les propriétés d'usure d'un matériau, il est judicieux de ne pas seulement considérer son aptitude à générer des particules lors du frottement mais aussi son aptitude à conserver ces particules dans le contact.

Notre étude a permis de réaliser des avancées dans la compréhension de la tribologie des matériaux composites C/C en sollicitation de freinage, mais il reste beaucoup de travaux à réaliser pour lesquels l'interdisciplinarité prend tout son sens.

La détermination des mécanismes d'usure et de frottement associés à chacun des deux matériaux est apparue délicate car ces derniers ont des caractéristiques très similaires en raison de leur procédé de fabrication très proche. **C'est la physico-chimie qui nous a apporté le plus d'éléments de discrimination pour ces deux matériaux.**

PERSPECTIVES

La détermination plus précise de la basicité et de l'acidité des espèces oxygénés présentes sur les surfaces des débris d'usure nécessitent l'utilisation de méthodes complémentaires à celles de Désorption et Combustion Thermo-Programmée, comme les spectroscopies infra-rouge et X.

L'étude d'autres types d'iso-freinages est bien sûr envisageable. L'enchaînement d'atterrissages de service nous permettrait d'étudier le comportement des matériaux à des températures similaires à celles des taxiages à chaud mais avec des sévérités de contact beaucoup plus élevées. L'enchaînement de taxiages à faible sévérité de contact et à haute température (supérieure à 200 °C) nous permettrait de savoir si un frottement bas et/ou une usure basse sont possibles à haute température.

Il reste à imaginer un dispositif expérimental nous permettant de déterminer si les unités élémentaires nanométriques constituant les débris d'usure sont issues directement des I^{ers} corps ou formées par broyage de particules plus grandes.

Enfin, une campagne d'essais sur tribomètre de laboratoire, en configuration anneau/anneau, a été commencée lors de cette étude, mais son état d'avancement ne nous apparaissant pas satisfaisant nous n'avons pas présenté les premiers résultats obtenus. Ces essais ont pour but de mettre en relation le coefficient de frottement avec le détachement de particules à partir du suivi de zones repérées sur les surfaces frottantes. En outre ce tribomètre permet l'introduction dans le contact d'un flux gazeux. En faisant évoluer la nature du gaz, nous pouvons faire varier la quantité et la nature des espèces oxygénées de surface et, ainsi, étudier de manière approfondie la relation entre la proportion des différentes espèces oxygénées de surface, et notamment leurs contributions acides et basiques, et les propriétés de frottement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ahmed, S. and M. H. Back (1985). "The role of the surface complex in the kinetics of the reaction of oxygen with carbon." Carbon **23**: 513-524.

Amateau, M. F., J. M. McKittrick, et al. (1984). "Wear behavior of graphite-fiber-reinforced glass." Wear **96**: 285-299.

Andrews, G. I. and A. J. Groszek (1970). Some adsorptive properties of polar and basal plane sites in graphite. 3rd conférence on industrial carbons and graphite.

Appleyard, S. P., D. M. Elliott, et al. (1998). A tribological comparison of some carbon-carbon composites sliding against stainless steel. Leeds, Lyon.

Awasthi, S. and J. L. Wood (1988). "C/C composite materials for aircraft brakes." Advanced Ceramics Materials **3**(5): 449-451.

Backer, S. (1984). Carbon fibers: 12-77.

Barton, S. S., M. J. B. Evans, et al. (1997). "Acidic and basic sites on the surface of porous carbon." Carbon **35**(9).

Berthier, Y. (1990). "Experimental evidence for friction and wear modelling." Wear **139**: 77-92.

Bill, R. C. (1978). Friction and wear of carbon-graphite materials for high-energy brakes. 2ND International Conference on Solid Lubrication, Denver.

Biniak, S., G. S. Szymanski, et al. (2002). "The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon." Carbon(In Press).

Boehm, H. P. (1984). "Some aspect of the surface chemistry of carbon blacks and other carbon." Carbon **32**(5): 759-769.

Boehm, H. P. (2001). "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment." Carbon **40**: 145-149.

Bragg, L. (1928). Introduction to crystal analysis. Bell. London: 64.

Brenlé, M. and P. Diss (1997). 3rd body topography and sliding speed: the role of stick-slip and tribochemistry. World Tribology Congress Mechanical Engineers Publications.

Brenlé, M., J. Fatkin, et al. (1990). "Mechanisms of graphite transfer on steel as studied by image analysis." Tribology Transactions **33**(4): 471-480.

Brenlé, M. C., P. H. Diss, et al. (1999). "3D optical-profilometric assessment of transfer and its significance for the mechanisms of primary particle detachment and wear." wear **225-229**: 417-426.

Brennan, R. O. (1948). Journal of Applied Chemistry **19**: 1-10.

- Bryant, P. J., P. L. Gutshall, et al. (1964). "A study of mechanisms of graphite friction and wear." Wear **7**: 118-126.
- Chang, H. W. (1982). "Correlation of wear with oxidation of carbon-carbon composite." Wear **80**: 7-14.
- Chaireire, J. L. and J. Salen (1995). Process for the production of a part, particularly a carbon-carbon brake disk and to the part obtained. USA, Aerospatiale: 8.
- Chen, C. I., C. P. Ju, et al. (1994). "Low energy wear behavior of polyacrylonitrile, fiber reinforced, pitch-matrix, carbon-carbon composites." Carbon **32**(5): 971-977.
- Chen, J. D., J. H. Chern Lin, et al. (1996). "Effect of humidity on the tribological behavior of carbon-carbon composites." Wear **193**: 38-47.
- Chen, J. D., J. H. Chern Lin, et al. (1996). "Effect of load on tribological behaviour of carbon-carbon composites." Journal of Materials Science **31**: 1221-1229.
- Chen, J. D. and C. P. Ju (1994). "Friction and wear of PAN/pitch-, PAN/CVI- and pitch/resin/CVI-based carbon/carbon composites." Wear **174**: 129-135.
- Chen, J. D. and C. P. Ju (1995). "Effect of sliding speed on the tribological behavior of a PAN-pitch carbon-carbon composite." Materials Chemistry and Physics **39**: 174-179.
- Chen, J. D. and C. P. Ju (1995). "Low energy tribological behavior of carbon-carbon composite." Carbon **33**(1): 57-62.
- Chern Lin, J. H., C. P. Ju, et al. (1996). "Surface effect on braking behavior of PAN-pitch carbon-carbon composite." Wear **199**: 228-236.
- Chern Lin, J. H., C. P. Ju, et al. (1997). "Electron microscopic study of worn PAN-pitch based carbon-carbon composite." Carbon **35**(5): 613-620.
- Chern Lin, J. H., C. P. Ju, et al. (1997). "Simulated-stop tribological behavior of pitch-resin-CVI carbon-carbon composite." Materials Chemistry and Physics **49**: 217-224.
- Clark, W. T. and J. K. Lancaster (1963). "Breakdown and surface fatigue of carbons during repeated sliding." Wear **6**: 467-482.
- Crelling, J. C., T. J. Hutton, et al. (1997). "Structural studies of wear debris from carbon-carbon composite aircraft brakes." Carbon **37**: 907-916.
- De La Puente, G., P. Grange, et al. (1997). "Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **43**: 125-138.
- Deacon, R. F. and J. F. Goodman (1958). "Lubrication by lamellar solids." Proc. R. Soc. London Ser. A **243**: 464.

Delahunt, C. (1997). Etude tribologique des surfaces glacées de freins en C/C. Lyon, Ecole Centrale de Lyon, LTDS: 80.

Diss, P. (2000). "Travaux dans le cadre du Contrat Programme Recherche "Freinage".

Don, J., F. A. Fortunato, et al. (1991). "Microstructure of worn pitch/resin/CVI C-C composites." Carbon **29**(3): 335-342.

Dutta, P. K. and R. J. Holland (1983). "Acidic groups in coal and coal-derived materials." Fuel **62**: 732-737.

Ehrburger, P. and C. Vix-Guterl (2001). Surface properties of carbons for advanced carbon-based composites. Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. B. Rand, Kluwer Academic Publishers: 85-122.

Fayeulle, S., C. Langlade, et al. (1993). "Characterization of graphite superficial thin films achieved during friction." Applied Surface Science **65/66**: 83-89.

Figueiredo, J. L., M. M. A. Freitas, et al. (1999). "Modification of the surface chemistry of activated carbons." Carbon **37**: 1379-1389.

Gane, N., J. Skinner, et al. (1971). Nature Phys. Sci. **232**: 195-196.

Gouider, M. (2002). Travaux dans le cadre du Contrat Programme Recherche "freinage". Laboratoire de Mécaniques des Contacts. Lyon.

Ignatyeva, Z. V., A. M. Kenigfest, et al. (1994). "The effect of reinforcing filler on friction behavior and surface structure of carbon-carbon composites." Journal of Friction and Wear **15**(5): 50-56.

Ikuhara, Y., J. Tang, et al. (1995). "A transmission electron microscopy study of amorphization of graphite by mechanical milling." Carbon **33**: 1177-1180.

Ishihara, T., I. Yamamoto, et al. (1997). "Influence of environment and temperature on dusting wear transitions of carbon-carbon composites." Journal of Material Science **32**: 681-686.

Ishihara, T. and B. K. Yen (1995). "An investigation of friction and wear mechanisms of carbon-carbon composites in nitrogen and air at elevated temperatures." Carbon **34**(4): 489-498.

Ishihara, T. and B. K. Yen (1996). "On temperature-dependent tribological regimes and oxydation of carbon-carbon composites up to 1800 °C." Wear **196**: 254-262.

Joly, J. P., S. Haydar, et al. (2000). "Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbon." Carbon **38**: 1297-1308.

Ju, C. P. (1994). "Interfacial morphology of PAN-CVI carbon-carbon composite." Materials Chemistry and Physics **38**: 102-104.

- Ju, C. P. and N. Murdie (1993). "Microstructure of pitch fiber-phenolic/CVI matrix carbon-carbon composite." Materials Chemistry and Physics **34**: 244-250.
- Ju, C. P., S. Takano, et al. (1993). "Stress-induced préferential alignment of basal planes in phénolic-based carbon-carbon composite." Materials Chemistry and Physics **36**: 150-155.
- Kim, D. G., D. W. Kweon, et al. (1993). "The wear properties of carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition." Journal of Materials Science Letters **12**: 8-10.
- Kimura, S., N. Narita, et al. (1983). "Friction and wear of carbon /carbon composite." Journal of JSLE **28**(3): 185-191.
- Kowbel, W. and C. H. Shan (1990). "The mechanism of fiber-matrix interactions in carbon-carbon composites." Carbon **28**(2/3): 287-299.
- Kwon, O. K., H. H. Shim, et al. (1992). "Effects of fiber orientation and humidity on friction and wear properties of graphite fiber composites." Wear **157**: 141-149.
- Lancaster, J. K. (1975). "The friction and wear of nongraphitic carbons." ASLE Transactions **20**(1): 43-54.
- Lancaster, J. K. (1975). "Transitions in the friction and wear of carbons and graphites sliding against themselves." ASLE Transactions **18**(3): 187-201.
- Lancaster, J. K. (1978). Stabilization of the friction and wear of non-graphitic carbon by additives. ASLE Tribology Conférence, Denver.
- Lancaster, J. K. (1990). "A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear." Tribology International **23**(6): 371-389.
- Lancaster, J. K. and J. R. Pritchard (1980). "On dusting wear regimpe of graphite sliding against carbon." J. Phys. D : Appl. Phys. **13**: 1551-1564.
- Lancaster, J. K. and J. R. Pritchard (1981). "The influence of environment and pressure on the transition to dusting wear of graphite." Journal Phys. D : Appl. Phys. **14**: 747-762.
- Lepage, J. and J. M. Brion (1991). Rôle of wear debris in the environmental effect in tribology. Leeds-Lyon Symposium on Tribology.
- Lepage, J., A. Mezin, et al. (1989). "The influence of the environment on the friction and wear of graphitic carbons." Applied Surface Science **40**: 103-114.
- Lepage, J., A. Mezin, et al. (1990). "On a mechanism of lubrication by adsorbed gases." Wear **140**: 149-163.

- Longley, R. I., J. W. Midgley, et al. (1963). Mechanism of the frictional behaviour of high, low and non-graphitic carbon. Lubrication and Wear Convention.
- Marchon, B., N. Heiman, et al. (1989). Evidence for tribochemical wear on amorphous carbon thin films. Magnetic Recording Material Conference, Rimini.
- Midgley, J. W. and D. G. Teer (1961). "Surface orientation and friction of graphite, graphitic carbon and non graphitic carbon." Nature **189**: 735.
- Murdie, N. and M. Wood (1996). Characterization of C-C composite friction films. The European Carbon Conférence "Carbon 96".
- O'Pierson, H. (1990). The element carbon. Carbon, graphite, diamand and fullerenes - Properties, processing and applications. N. Publications: 11-69.
- O'Pierson, H. (1990). Pyrolytic graphite. Graphite, Diamand and fullerenes. M. Donnet, Noyes Publication.
- Roselman, I. C. and D. Tabor (1976). "The friction of carbon fibers." Journal Phys. D : Appl. Phys. **9**: 2517-2532.
- Rowe, G. W. (1960). "Some observations on the frictional behaviour." Wear **3**: 454.
- Savage, G. (1993). Carbon-carbon composites. Les structures composites, Chapman and Hall: 159-186.
- Savage, R. H. (1948). "Graphite lubrication." Journal of Applied Physics **19**(1): 1-10.
- Savage, R. H. (1951). "Physically and chemically adsorbed films in the lubrication of graphite sliding contacts." Annals New York Academy of Sciences **53**: 862-869.
- Savage, R. H. and D. L. Schaefer (1956). "Vapor lubrication of graphite sliding contacts." Journal of Applied Physics **27**(2): 136-138.
- Shimura, H. (1992). "Friction and wear of C/C composites reinforced with PAN-based carbon fiber." Japanese Journal of Tribology **37**(3): 375-385.
- Stempfélé, P. (2001). Tribologie des matériaux carbonés - Etude des mécanismes contrôlant la formation et la stabilité du 3ème corps en frottement sec, Université de Haute-Alsace.
- Tatarzycki, E. M. and R. T. Webb (1992). "Friction and wear of aircraft brakes.": 582-587.
- Terminologie (1984). "Comité international pour la caractérisation et la terminologie du carbone - "Publication de 30 définitions". " Carbon **22**(6): 629-632.
- Yen, B. K. (1995). "Roles of oxygen in lubrication and wear of graphite in "dusting" and ambient conditions." Journal of Materials Science Letters **14**: 1481-1483.

Yen, B. K. (1996). "Influence of water vapor and oxygen on the tribology of carbon materials with sp² valence configuration." Wear **192**: 208-215.

Yen, B. K. and T. Ishihara (1994). "The surface morphology and structure of carbon-carbon composites in high-energy sliding contact." Wear **174**: 111-117.