

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 461 848

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 15793

(54)

Matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone, son procédé de fabrication et éléments de frottement.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). F 16 D 69/02; B 32 B 19/06; B 60 L 5/24; C 09 C 1/44.

(22)

Date de dépôt..... 17 juillet 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 18 juillet 1979, n° 90325/79.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

(71)

Déposant : Société dite : TOHO BESLON CO., LTD, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Hiroyuki Kosuda et Kenji Niiijima.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Société de protection des inventions,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à une matière de frottement comprenant du carbone renforcé de fibre de carbone, désignée ci-après comme étant du "CRFC" qui a une température d'oxydation d'au moins environ
5 800°C et un indice de cristallinité R de matrice d'environ 2,3 à 5,0, à son procédé de fabrication et aux éléments de frottement à base de ce CRFC.

Le CRFC a été l'objet d'une attention croissante pour son utilisation dans plusieurs matières de
10 frottement, en particulier pour les freins des avions, étant donné son faible poids et ses bonnes caractéristiques de frottement. Pour la fabrication d'une telle matière de frottement en CRFC, on connaît les procédés suivants :

15 a) on imprègne une fibre de carbone d'une résine carbonisable, on la moule et la carbonise, et l'on reproduit le procédé d'imprégnation et de carbonisation pour accroître la densité de ce CRFC ;

b) on dépose du carbone de pyrolyse sur une
20 fibre de carbone par un procédé chimique de dépôt à la vapeur (cf. SAMPE 16th National Symposium and Exhibition page 257 ; avril 1971) et

c) on imprègne une fibre de carbone d'une résine carbonisable, on la moule et la carbonise puis
25 on augmente la densité du CRFC par un procédé chimique de dépôt de vapeur.

Lors de l'utilisation de matière de frottement de type courant, en particulier de matière de freins d'avion comprenant du CRFC, on a considéré qu'il était
30 préférable, lors de la mise en oeuvre des étapes du procédé (a), (b) ou (c) ou entre les deux étapes de ces procédés, ou après la fin de ces étapes, que le CRFC soit soumis au moins à un traitement à chaud à une température élevée, généralement à une température d'au
35 moins 2500°C, pour effectuer la graphitisation du carbone de la matrice ; voir le brevet des E.U.A.

3 970 174 (correspondant à la demande de brevet japonais
mis à la disposition du public 101 770/1975). Ceci
est dû au fait que la graphitisation élevée du carbone
conduit à une réduction de la perte par abrasion
5 pendant le freinage, ce qui est souhaitable pour une
matière de freinage.

Une telle graphitisation toutefois donne
naissance à des problèmes du fait que les frais de
fabrication se trouvent accrus par le traitement à
10 chaud du CRFC à une température telle que celle qui
est indiquée ci-dessus qui est nécessaire à la graphi-
tisation et le CRFC est adouci, ce qui se traduit
par une diminution de résistance et de rigidité.
Toutefois, habituellement si le CRFC n'est pas graphiti-
15 sé, la perte à l'abrasion de la matière de freinage
pendant le freinage s'accroît, ce qui est néfaste pour
une matière de freinage.

La présente invention a pour objet de fournir
une matière de frottement intéressante, un procédé
20 pour sa fabrication et un élément de frottement à
base de cette matière de frottement.

L'invention a également pour objet de fournir
une matière de frottement, ce qui présente une faible
perte à l'abrasion aux hautes températures lorsqu'elle
25 est utilisée comme frein, et qui a des caractéristiques
de frottement suffisamment élevées, un procédé pour
sa fabrication et un élément de frottement à base de
cette matière.

La matière de frottement conforme à l'invention
30 est une matière de frottement de carbone renforcé de
fibre de carbone et qui a une valeur R, c'est-à-dire
un indice de cristallinité du carbone de matrice
d'environ 2,3 à 5,0 et contient un anti-oxydant en
quantité telle que la température d'oxydation est
35 d'au moins environ 800°C.

La production du CRFC comprend une étape au cours de laquelle le carbone de la matrice est traité à chaud à une température permettant d'obtenir une valeur R du carbone de la matrice d'environ 2,3 à 5,0 et une étape d'incorporation d'un anti-oxydant au sein du carbone en quantité telle que la température d'oxydation est au moins d'environ 800°C pendant la production du CRFC ou lorsque cette production est terminée.

La matière de frottement conforme à l'invention peut servir également comme matière d'élément de friction tel qu'un frein ou un pantographe de train.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui suit donnée en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est un graphique qui représente la diffusion aux rayons X d'un échantillon de carbone de CRFC obtenu dans l'exemple 3 ci-après ;

- la figure 2 est un graphique qui représente une relation de poids-température dans l'analyse thermogravimétrique du CRFC obtenu dans l'exemple 3.

Conformément à l'invention, la fibre de carbone est utilisée comme fibre de renforcement. La fibre de carbone est une fibre obtenue par carbonisation et/ou graphitisation, en général dans une gamme de températures comprises entre environ 1000 et 3000°C. Les fibres de carbone produites à différentes températures peuvent être utilisées en combinaison dans un rapport volumique choisi. Ces fibres peuvent servir sous forme de fibres hachées, de fibres en filaments, de fils filés, de roving, de tissus tissés, de tissus tricotés, de feutre, de tissus non tissés ou de produits identiques. Bien que le diamètre de la fibre ne soit pas critique, il est habituellement compris entre 5µ et 20µ.

La teneur en fibre du CRFC est de préférence comprise entre environ 20 volumes % et 65 volumes %

et pratiquement elle est comprise entre 25 volumes % et 50 volumes %.

Par le terme "carbone de la matrice" tel qu'il est utilisé ici, on désigne la partie du carbone de CRFC différente de la fibre de renforcement.

L'indice de cristallinité R et la température d'oxydation T_0 tels qu'ils sont utilisés dans l'invention sont définis ci-après :

Indice de cristallinité R :

Dans la relation existant entre l'angle 2θ de diffusion de rayon X et une intensité de diffusion de grand angle de diffusion aux rayons X utilisant des rayons Cu-K_α X, si l'intensité maximale d'un pic au voisinage de $2\theta = 26^\circ$, ce qui correspond à une face (0 0 2) d'un cristal de graphite, est indiquée par I_{max} , et l'intensité de diffusion à un angle de diffusion $2\theta = 14^\circ$ qui n'est pas lié à la cristallinité, est indiquée par I_{14} (voir figure 1, la partie indiquée en lignes obliques est l'intensité de diffusion due à l'air), l'indice de cristallinité R est défini par $R = I_{\text{max}}/I_{14}$; I_{max} et I_{14} sont compensés en ce qui concerne l'intensité de diffusion due à l'air.

I_{max} et I_{14} sont mesurés dans des conditions d'émission de rayons X de 35 KV et 15 mA avec une fente de réception des rayons X de $0,5^\circ$.

Au cours de la mesure de R du carbone de la matrice du CRFC conforme à l'invention, seul le carbone de la matrice est extrait de la surface rompue du CRFC au moyen d'une aiguille par exemple et on le mesure comme indiqué ci-dessus.

Température d'oxydation T_0 :

Un échantillon d'environ 3 mm x 3 mm x 3 mm, pesant environ 40 mg est découpé à partir du CRFC et placé sur la plaque d'échantillons d'un appareil d'analyse thermogravimétrique (par exemple un produit vendu par Rigaku Denki Co ou Perkin Elmer Co.) et la

diminution de poids est mesurée pendant que l'on souffle de l'air et que l'on chauffe l'échantillon en utilisant une température de 10°C/min.

Un exemple de la relation existant entre la température et la diminution de poids apparaît sur la figure 2.

En se basant sur la figure 2, la température à laquelle le poids a décru de 10% à partir du poids d'origine est mesurée et est définie comme étant la température d'oxydation T_o .

On a découvert que lorsque l'indice de cristallinité R du carbone de la matrice est d'environ 5,0 ou est inférieur à cette valeur, et que la température d'oxydation T_o maintenue à une température d'au moins environ 800°C par un procédé d'anti-oxydation du CRFC (qui peut être observé par la comparaison de l'exemple 1 et des exemples comparatifs 2 et 4), la perte par abrasion décroît soudainement.

On a découvert en outre que, seulement lorsque R est au moins égal à environ 2,3, la température d'oxydation du CRFC est réglée à une température d'environ 800°C ou à une température plus élevée par le procédé d'anti-oxydation suivant l'invention (voir l'exemple comparatif 2), et que lorsque R dépasse environ 5,0, même si la température d'oxydation est d'environ 800°C ou supérieure à cette valeur, la résistance mécanique, le module d'élasticité et la dureté du carbone de la matrice décroissent et la perte à l'abrasion augmente et le CRFC convenant comme matière de frottement ne peut pas être obtenu (ceci ressort de la comparaison de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif 7). Si R est inférieur à environ 2,3, il n'est pas possible d'accroître la température d'oxydation au-dessus d'environ 800° par un procédé d'anti-oxydation, par exemple en ajoutant une très grande quantité d'un anti-oxydant (voir l'exemple

comparatif 2).

En résumé, les buts de l'invention ne sont atteints que si la température d'oxydation est au moins d'environ 800°C et de préférence d'au moins environ 850°C et si R est compris entre environ 2,3 et 5,0 et de préférence entre environ 2,5 et 4,5.

En utilisant du CRFC de type courant, on a effectué un traitement à chaud à une température supérieure à 2500°C pour effectuer la graphitisation du carbone du CRFC et au besoin on a appliqué un procédé d'oxydation supplémentaire. Toutefois, même si la température d'oxydation était supérieure à environ 800°C, la valeur de R était généralement d'au moins 7 et il n'est donc pas possible de diminuer la perte à l'abrasion, comme c'est le cas dans la présente invention (voir exemples comparatifs 7 et 8).

Le CRFC conforme à l'invention possède des propriétés notamment supérieures en tant que matière de frottement si on le compare aux matières dans lesquelles R est supérieure à 5 et la température d'oxydation est supérieure à environ 800°C ; en particulier, la perte à l'abrasion est petite et la résistance à l'abrasion le module d'élasticité et la dureté sont élevés (voir exemples 1 à 3).

Conformément à l'invention, les procédés à température élevée qui ont été utilisés dans le but d'accroître les propriétés de la matière de frottement en particulier en ce qui concerne la diminution de la perte à l'abrasion ne sont pas utilisés. En revanche, on utilise des procédés mis en oeuvre à des températures relativement basses, de telle sorte que R se trouve à l'intérieur d'une gamme définie telle qu'indiquée ci-dessus et la combinaison des procédés à température relativement basse et des procédés d'anti-oxydation pour accroître la température de décomposition par oxydation à un niveau défini permet d'obtenir une matière de frottement ayant des caractéristiques de

frottement qui sont notablement supérieures à celles des substances de frottement contenant du CRFC de type courant.

D'une manière générale , le CRFC est obtenu
5 comme suit :

- 1) par un procédé de production de CRFC qui consiste à utiliser au moins une fibre de carbone comme fibre de renforcement, à imprégner la fibre de renforcement d'une résine carbonisable, à mouler le
10 produit ainsi obtenu et à carboniser le produit moulé pour carboniser la résine, et à imprégner alors le moulage d'une résine carbonisable et à chauffer la résine pour carboniser la résine, ce qui a pour effet d'accroître la densité du CRFC ;
- 15 2) par un procédé de dépôt de carbone sur la fibre renforcée décrite ci-dessus, par un procédé chimique de dépôt de vapeur ;
- 3) un procédé dans lequel on imprègne une fibre de renforcement telle que décrite ci-dessus au moyen
20 d'une résine carbonisable, on la moule et la carbonise pour carboniser la résine et ensuite on accroît la densité du produit carbonisé par un procédé chimique de dépôt de vapeur.

Alors que l'on peut utiliser n'importe quel
25 procédé décrit ci-dessus, il n'en est pas de même de n'importe quel traitement thermique faisant croître R à une valeur supérieure à environ 5,0. En conséquence la température du traitement thermique conforme à l'invention ne doit jamais être supérieure à 2400°C.
30 Conformément à l'invention, la température de l'étape de traitement thermique est surveillée de façon que R soit compris entre environ 2,3 et 5,0 ou au moins un traitement thermique est mis en oeuvre à une température telle que R soit compris entre environ 2,3 et
35 5,0, entre les deux étapes faisant suite à la formation du carbone de matrice ou après la fin de toutes les étapes.

Le traitement anti-oxydation du CRFC conforme à l'invention est mis en oeuvre en incorporant au moins un anti-oxydant par exemple du phosphore, du bore, ou leurs composés dans le CRFC.

5 Comme exemples de composés de phosphore et de bore qui peuvent être utilisés, on peut citer l'acide borique, l'acide phosphorique et leurs sels métalliques, tels que leurs sels de calcium, sels de zinc, leurs esters d'acide phosphorique tels que le phos-
10 phate de triméthyle, etc. Parmi ces composés, on préfère l'acide phosphorique et l'acide borique. Si le sel métallique est insoluble dans l'eau, il est possible d'obtenir une solution aqueuse du sel métallique à utiliser en combinaison à de l'acide borique
15 ou de l'acide phosphorique.

Pour l'incorporation de phosphore, de bore ou de leurs composés dans du CRFC, ce dernier est généralement imprégné d'une solution aqueuse ou d'une solution d'un solvant organique (dans le cas de l'ester
20 de l'acide phosphorique). Cette imprégnation peut être effectuée facilement puisque le CRFC est poreux. Par évacuation et application répétée de pression, la partie interne du CRFC peut aussi être imprégnée de solution. L'imprégnation peut être effectuée à n'importe
25 quel moment après la formation du carbone de matrice. Une concentration convenable de l'anti-oxydant dans la solution est comprise entre 1 % en poids et environ 10% en poids. La fonction imprégnée ne s'écoule pratiquement pas à l'extérieur du CRFC sans procédé
30 de séparation, par exemple par centrifugation.

Après son imprégnation de la solution, le CRFC est séché. Le séchage peut être effectué à n'importe quelle température comprise dans la gamme de telle sorte que la valeur R du carbone de la matrice
35 ne dépasse pas environ 5,0. Au cours de cette étape du séchage, on peut utiliser une température qui peut donner à R une valeur comprise entre 2,3 et 5,0.

Si l'on utilise de l'acide phosphorique et de l'acide borique qui sont hygroscopiques et exercent des influences néfastes sur les caractéristiques de frottement (coefficient de frottement et perte à l'abrasion), ou des composés organiques tels que les esters d'acide phosphorique, on peut soumettre le CRFC à un traitement thermique ultérieur après imprégnation dans une atmosphère non oxydante telle que de l'azote ou un produit identique, à une température comprise entre environ 400°C et 1500°C pour transformer ces composés de façon qu'ils n'aient pas d'influence néfaste.

L'utilisation du bore, du phosphore et de leurs composés en combinaison avec des anti-oxydants tels que ZnO , CuSO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 et CaCO_3 accroît encore l'effet du traitement anti-oxydation.

Bien que les composés ci-dessus utilisés en tant que anti-oxydants produisent quelquefois un changement chimique pendant le traitement thermique, il suffit dans cette invention qu'au moins l'un des deux produits, à savoir le phosphore et le bore, se trouve sous une forme quelconque dans le produit final.

Si R est compris entre 2,3 et 5,0, l'effet du traitement anti-oxydation est important, et T_o peut facilement être élevé au moins à environ 800°C et dans certains cas être aussi élevé que 930°C environ. On préfère donc faire en sorte que T_o soit aussi élevé que possible.

La quantité de l'anti-oxydant nécessaire pour effectuer le traitement anti-oxydation pour que la température d'oxydation T_o du CRFC soit d'au moins environ 800°C varie, suivant l'agent du procédé utilisé et la valeur R du carbone de la matrice du CRFC. Si R est faible, il est nécessaire d'appliquer un traitement anti-oxydation efficace afin d'accroître T_o .

à au moins environ 800°C, par contre si R est voisin de 5, T_0 est relativement élevé sans application de n'importe quel procédé et en conséquence T_0 doit être élevé jusqu'à au moins environ 800°C par un traitement anti-oxydation moins efficace. Toutefois, si R est trop faible il n'est pas possible d'élever T_0 à au moins environ 800°C par n'importe quel traitement d'oxydation. Ce point critique est d'environ 2,3.

Si R est inférieur à environ 2,3, il peut être élevé jusqu'à plus de 2,3 par application d'un traitement thermique avant ou après le traitement anti-oxydation.

La teneur en anti-oxydant du CRFC nécessaire pour élever T_0 à au moins environ 800°C est en général d'environ 0,02% à environ 0,5% en poids rapporté à la teneur en bore et en phosphore élémentaires par rapport au poids du CRFC. Lorsque R est plus élevé, c'est-à-dire plus près de 5, T_0 peut être accru jusqu'à au moins environ 800°C en utilisant de plus petites quantités d'anti-oxydant. En revanche, quand R est plus petit, c'est-à-dire plus près de 2,3, il est nécessaire d'ajouter une grande quantité, par exemple 0,4 à 0,5% en poids, de l'anti-oxydant de façon à augmenter T_0 à au moins 800°C. Bien que l'anti-oxydant puisse être utilisé en quantité supérieure à 0,5 % en poids, on ne peut pas observer un accroissement d'effet correspondant. D'une manière générale, on l'ajoute en quantité permettant d'obtenir une teneur d'environ 10 % en poids ou inférieure à ce pourcentage.

Le traitement d'imprégnation tel que décrit ci-dessus permet l'introduction presque uniforme d'un composé de phosphore et/ou d'un composé de bore dans la partie interne du CRFC. Lorsque le CRFC est utilisé comme matière de frottement, il n'est pas toujours nécessaire d'introduire de façon uniforme de tels éléments dans sa partie interne puisque les effets de cette in-

vention peuvent être obtenus aussi longtemps que de tels éléments existent à sa surface ou, au voisinage de sa surface.; c'est-à-dire si ces éléments peuvent être introduits en quantité telle que décrite ci-dessus

5 dans la zone où ils doivent être exposés après abrasion ou dans son voisinage. Dans le cas d'une telle imprégnation, il n'est pas nécessaire d'appliquer le procédé indiqué ci-dessus d'application de vide et de pression.

10 Si T_0 est inférieur à environ 800°C , même si R est d'environ 5,0 ou plus petit, une matière de frein ou un pantographe utilisé dans l'air à de hautes températures est soumise à un accroissement brusque d'abrasion pendant son utilisation. En outre, si R est

15 supérieur à environ 5,0, même si T_0 est supérieur à environ 800°C , la perte à l'abrasion s'accroît et en outre la résistance à l'abrasion, le module d'élasticité et la dureté du CRFC décroissent.

Comme il ressort de la définition donnée ci-

20 dessus, la valeur de R du carbone de la matrice tel qu'utilisé dans la présente invention est une mesure indiquant l'ampleur de la cristallisation du carbone de la matrice, une valeur de R d'environ de 5,0 ou inférieure à cette valeur indique que le carbone est

25 pratiquement amorphe. En général le carbone est soumis à une cristallisation par traitement thermique à de hautes températures et la facilité de cristallisation varie suivant la matière de départ. Ces carbones produits à partir des fractions de pétrole, par exemple

30 de l'asphalte et obtenus par le procédé chimique de déposition à la vapeur, cristallisent aisément et subissent une cristallisation par traitement thermique à températures élevés. D'un autre côté, ces carbones obtenus à partir d'une résine phénolique, d'une résine

35 furane, d'un goudron de charbon ou d'une matière identique cristallisent seulement avec une certaine

difficulté, et un traitement thermique de tels carbones à de hautes températures est nécessaire pour produire la cristallisation. En outre, l'application de contraintes pendant le traitement thermique accélère la cristallisation.

Dans le but de surveiller que la valeur R du carbone de la matrice du CRFC se trouve dans une gamme comprise entre environ 2,3 et 5,0, il est nécessaire de soumettre ce carbone de matrice au moins pendant sa fabrication au traitement thermique à une température spécifique habituellement entre environ 1 minute et environ 1 heure ou plus. Alors que la température à laquelle est appliqué le traitement thermique varie suivant la facilité de cristallisation du carbone de la matrice, dans le cas du carbone d'une matrice qui cristallise aisément, elle est d'environ 1200°C à 2100°C, et dans le cas du carbone de matrice qui cristallise difficilement elle est d'environ 1300° à 2400°C. Le choix d'une température dans la gamme comprise entre 1300° et 2100°C permet à la valeur R de n'importe quelle résine carbonisable d'être contrôlée dans la gamme de cette invention.

Au cours de la production de la matière de frottement en CRFC conforme à l'invention, les conditions dans lesquelles le traitement thermique et le procédé anti-oxydation sont effectués devraient être déterminées de telle façon que les valeurs de R et de T_0 du CRFC obtenues ici, mesurées expérimentalement, soient respectivement d'environ 2,3 à 5,0 et d'environ 800°C ou plus.

Si la température au cours de l'un quelconque des traitements thermiques après la formation du carbone de matrice dépasse 300°C, le traitement thermique doit être mis en oeuvre dans une atmosphère non oxydante telle que l'azote.

L'ordre dans lequel le procédé anti-oxydation après l'étape de carbonisation et le traitement thermique pour contrôler R sont effectués n'est pas critique. Le procédé d'augmentation de l'intensité peut être
5 mis en oeuvre à plusieurs moments, par exemple avant ou après les deux traitements indiqués ci-dessus ou entre chacun d'eux. Si le procédé anti-oxydation est effectué au moins avant l'un des traitements ci-
dessus, on peut éviter le séchage et le traitement
10 thermique tel que décrit ci-dessus qui est appliqué pour éviter la diminution des caractéristiques de frottement par application d'acide phosphorique, d'acide borique ou d'esters d'acide phosphorique.

Le procédé (1) est expliqué ci-après en
15 détail.

La fibre de renforcement dans la forme décrite ci-dessus est imprégnée d'une résine thermodurcissable carbonisable telle qu'une résine furanique, une résine
20 phénolique ou une matière semblable puis est moulée. Alors que les conditions de moulage varient suivant la résine, habituellement la température est comprise entre environ 100° et 300°C et la pression est comprise entre 0 et 100 bars. Après moulage, un traitement
d'oxydation préliminaire à l'air entre 200 et 350°C
25 si l'on désire accroître le rendement en carbone de la carbonisation est mis en oeuvre et ensuite le traitement thermique est appliqué en atmosphère inerte entre environ 700°C et 1500°C et, de préférence, entre 900°C et 1500°C pour effectuer la carbonisation.

30 La vitesse d'élévation de la température peut varier dans de larges mesures, par exemple entre 0,1°C/mn et 100°C/mn et de préférence entre 1 à 10°C/mn à une température à environ 200°C. On maintient à une température de 1700°C à 1500°C pendant plus d'une
35 minute, et de préférence pendant plus de 10 minutes, et ensuite on refroidit progressivement. D'une manière

générale, il n'est pas nécessaire de la maintenir pendant plus de 5 heures entre 1700°C et 1500°C mais cette période de temps doit comprendre l'élévation de température, le refroidissement progressif, etc, 5 on peut quelquefois maintenir cette température plus longtemps, par exemple 24 heures à plus de 700°C sans qu'il en résulte d'action néfaste sur la valeur de R. Suivant la matière à carboniser et la température la valeur R peut être maintenue entre environ 2,3 et 10 5,0 par cette étape de traitement thermique. Le CRFC ainsi obtenu a habituellement une densité basse et donc il est imprégné d'une résine carbonisable et chauffé pour carboniser la résine, ce qui produit un accroissement de sa densité.

15 Comme exemples de résines carbonisables, on peut citer la résine phénolique, le goudron de charbon, l'asphalte et les mélanges de ces produits. Si l'on utilise des matières solides ou très visqueuses, telles que les différents asphaltes, elles sont liquéfiées 20 par chauffage. L'imprégnation est effectuée en répétant l'évacuation et l'application de pressions dans une cuve.

La carbonisation est effectuée comme indiqué ci-dessus et elle peut être effectuée à pression 25 élevée, comprise entre 10 et 1000 bars.

La densité de la matière de frottement est généralement d'au moins 1,4 g/cm³, et de préférence d'au moins 1,5 g/cm³. Pour obtenir une telle densité l'étape ci-dessus d'accroissement de la densité est 30 répétée généralement plus de deux fois et habituellement de 5 à 10 fois. En général, la densité peut être accrue jusqu'à environ 1,8 g/cm³. L'imprégnation au moyen d'une solution aqueuse contenant un anti-oxydant est effectuée généralement à n'importe quelle étape 35 après la première étape de carbonisation. Si aucun traitement thermique n'est appliqué à une telle tempé-

rature de telle sorte que la valeur de R est d'environ 2,3 au plus jusqu'à la fin des étapes, un traitement thermique est mis en oeuvre à n'importe quelle étape souhaité afin d'obtenir une valeur de R comprise entre 2,3 et 5,0.

Le procédé (2) peut être effectué comme suit :

La fibre de renforcement est interposée entre deux plaques constituées par exemple par une substance de carbone et placées dans un four, et ensuite elle est chauffée à une température comprise entre 900°C et 1500°C pendant l'écoulement d'un hydrocarbure qui est soumis à la pyrolyse et forme du carbone, tel que : méthane, éthane, propane, acétylène, benzène, méthanol, etc en combinaison à un gaz non oxydant tel que l'azote, l'argon, l'hydrogène etc, à la suite de quoi le carbone formé par pyrolyse de l'hydrocarbure se dépose sur la fibre de renforcement. Le dépôt est effectué jusqu'à ce que la densité du CRFC atteigne au moins 1,4 g/cm³. Si le dépôt de carbone recouvre la surface et la densité ne s'accroît pas, la surface est soumise à l'abrasion et le dépôt chimique de vapeur est appliquée à nouveau, ce qui augmente encore la densité.

Le procédé (3) est une combinaison des procédés (1) et (2) indiqués ci-dessus. L'ordre des opérations est indiqué ci-dessus.

La matière de frottement conforme à l'invention a d'excellentes caractéristiques de freinage et résiste bien à l'abrasion à haute température. Conformément au procédé de l'invention, le traitement thermique n'est pas effectué à haute température, il est donc intéressant du point de vue économique.

On donne les exemples suivants pour illustrer l'invention en détail.

Bien que l'explication donnée ci-dessus et l'exemple suivant se rapportent principalement à l'utilisation du CRFC conforme à l'invention en tant que frein d'avion, il peut être utilisé non seulement à cet effet, par exemple comme matière de frottement pour un élément de frottement mais également comme élément de frottement pour frein de train, d'automobile, de moto, de pantographe de train; puisque lorsqu'il est utilisé dans l'air à haute température l'abrasion d'oxydation est faible; le CRFC est une excellente matière de frottement.

EXEMPLES 1 à 3

EXEMPLES COMPARATIFS 1 à 9

On a imprégné 41 feuilles de tissu filé (290 g/m²) d'une fibre de carbone (produite par Toho Beslon Co., Ltd.; ayant une résistance à la rupture de 3×10^9 Pa; un module d'élasticité de 240×10^9 Pa avec une résine phénolique disponible sous le marché sous le nom commercial de "Sumilight PR-50273", laminée et comprimée à 150°C et à une pression de 50 bars pendant une heure pour obtenir un produit moulé (40 x 40 x 1,7 cm) comportant une teneur de fibre de 40 vol. % et une densité de 1,18 g/cm³. La température du moulage a été élevée à 1000°C pendant environ 3 heures sous atmosphère d'azote et maintenue à 1000°C pendant 1 heure pour carboniser la résine phénolique et ensuite on l'a refroidie. On a ainsi obtenu du CRFC.

Comme la densité du CRFC est tombée à 1,2 g/cm³, on l'a plongé dans un goudron de charbon qui était placé dans une cuve et on l'a imprégné de goudron de charbon en créant un vide de $9,86 \times 10^4$ Pa pendant 1 heure puis en comprimant à 5 bars. On a alors effectué la carbonisation comme décrit ci-dessus. Le procédé de densification (par exemple d'accroissement de la densité par imprégnation et carbonisation) a été effectué 10 fois jusqu'à l'obtention d'une densité de 1,5 g/cm³.

On a soumis la matière ainsi obtenue à un traitement thermique aux températures indiquées dans le tableau 1 sous atmosphère d'azote (en maintenant une heure aux températures indiquées dans le tableau 1) et ensuite on en a fait un pet de nonne d'une épaisseur de 1,5 cm, de diamètre extérieur de 390 mm et de diamètre intérieur de 200 mm. On a plongé ce pet de nonne dans une solution aqueuse d'acide phosphorique ayant les concentrations indiquées dans le tableau 1, on l'a séchée à 150°C et maintenue à 700°C sous azote pendant 60 minutes.

On a mesuré l'indice de cristallinité R, la température d'oxydation T_o, la résistance à la courbure et les caractéristiques de frottement de ce CRFC ainsi obtenu. Les résultats sont consignés dans le tableau 1. Conditions de mesure des caractéristiques de freinage.

On a mesuré le coefficient de frottement moyen et la perte à l'abrasion après un arrêt (réduction d'épaisseur d'un disque de freinage) lorsqu'une source d'énergie de $3,14 \times 10^3$ Joule/cm² de surface de frottement est arrêtée par une pression de surface de frein de 20 bars.

La température de la matière de frottement s'est accrue jusqu'à atteindre 1.000°C à cause de la chaleur de frottement.

TABLEAU 1

	Détraitement à chaud Température (°C) **	Concentration en acide phos- phorique (%) *	Teneur en phosphore (%)	R	T ₀ (°C)	Résistance à la cour- bure 10 ⁹ Pa	Coefficient de frottement	Perte d'abrasion (10 ⁻⁴ mm/ arrêt)
Exemple 1	1.600	1,0	0,061	2,8	820	182	0,36	50
" 2	1.600	5,0	0,082	2,8	860	181	0,34	16
" 3	2.000	5,0	0,080	4,5	870	177	0,37	20
Exemple comparatif								
1	Néant **	Néant	0	2,1	640	140	0,34	< 1000
2	Néant	5,0	0,084	2,1	780	142	0,32	< 1000
3	1.600	Néant	0	2,8	710	181	0,35	< 1000
4	1.600	0,5	0,0081	2,8	760	179	0,37	800
5	2.000	Néant	0	4,5	740	175	0,35	300
6	2.400	Néant	0	7,2	770	162	0,33	210
7	2.400	5,0	0,082	7,2	890	160	0,31	85
8	3.000	Néant	0	28,8	830	123	0,26	150
9	3.000	5,0	0,083	28,8	920	126	0,28	124

* "Néant" dans la colonne de la concentration d'acide phosphorique indique qu'aucun traitement anti-oxydation n'a été appliqué.

** "Néant" dans la colonne de température de traitement thermique indique que la température de traitement thermique maximale était de 1.000°C (température de carbonisation).

Le tableau 1 indique clairement que dans ces exemples la perte à l'abrasion est faible en comparaison des pertes enregistrées dans les exemples comparatifs c'est pourquoi ils conviennent comme matière de freinage.

- 5 En d'autres termes on voit que le traitement thermique donnant à R une valeur comprise entre 2,3 et 5,0 et le traitement anti-oxydation donnant à T₀ au moins la valeur de 800°C permet de produire une matière de frottement excellente.

10 EXEMPLES 4 à 5 et EXEMPLES COMPARATIFS 10 à 13.

- Comme dans l'exemple 1 mis à part le fait que comme fibre de renforcement on a utilisé un tissu de fibre filamenteuse (370 g/m²) constitué d'une fibre de filament de fibre de carbone de forte résistance (pro-
- 15 duite par Toho Beslon Co., Ltd. ; résistance à la traction : $3,3 \times 10^9$ Pa ; module d'élasticité : 240×10^9 Pa ayant un nombre de filaments d'environ 6.000) ou une fibre de carbone à module d'élasticité élevé (résistance à la traction : $2,5 \times 10^9$ Pa ; module d'élasticité :
- 20 350×10^9 Pa ; nombre de filaments d'environ 6.000), on a effectué le moulage, l'imprégnation et la densification et ensuite on a appliqué le traitement thermique de l'exemple 1 aux températures indiquées dans le tableau 2. On a appliqué un traitement anti-oxydation
- 25 en utilisant une solution d'acide phosphorique à 5 % de la même façon que dans l'exemple 1 dans certains cas comme celà est indiqué dans le tableau 2.

- Pour mesurer la valeur R du carbone de la matrice on a découpé et enlevé certaines parties de la
- 30 matrice du CRFC obtenu. A titre de référence on a mesuré la valeur R de tout le CRFC y compris la fibre de renforcement et on a porté les résultats dans le tableau 2. Les valeurs de R de la fibre de carbone à haute résistance à la traction et le module d'élasticité élevé de
- 35 la fibre de carbone étaient respectivement de 2,6 et 16,5.

Sur le CRFC ainsi obtenu, on a effectué un
essai de freinage dans les mêmes conditions que celles
indiquées dans l'exemple 1 et on a mesuré les caractéristiques de frottement. On a consigné les résultats
5 dans le tableau 2.

TABLEAU 2

	Tissu de fibre carboné	Température (°C) traitement à la chaleur	Procédé de l'acide phosphorique	Température (°C) d'oxydation	R		Coefficient de frottement	Degré d'abrasion (10 ⁻⁴ mm/arrêt)
					Entier	Matrice		
Exemple 4	*	1.600	oui	860	3,0	2,8	0,35	48
" 5	**	1.600	oui	875	8,9	2,9	0,33	25
Exemple comparatif 10	*	1.600	non	710	3,0	2,8	0,34	>1000
" 11	**	1.600	non	730	8,9	2,9	0,33	>1000
" 12	*	3.000	non	830	30,5	27,9	0,29	450
" 13	**	3.000	non	830	31,8	28,5	0,27	380

* Résistance à la traction élevée.

** Module d'élasticité élevé.

Il ressort de la comparaison des exemples et des exemples comparatifs qu'il est important pour cette invention que la valeur R de la matrice de carbone soit de 5 ou inférieure à cette valeur et que même si on
5 utilise une fibre de carbone ayant un module d'élasticité élevé comme fibre de renforcement (dans ce cas R de tout le CRFC est élevé), l'effet de cette invention peut être obtenu en effectuant le traitement thermique de telle façon que la valeur de R de la matrice soit de
10 5 ou inférieure à cette valeur, et le traitement anti-oxydation d'une manière telle que la température d'oxydation soit au moins de 800°C.

EXEMPLE 6

On a imprégné trente feuilles du même type de
15 tissu tissé en fibre de carbone tel que celui utilisé dans l'exemple 1 d'une résine furanique (Hitafuran 502, produite par Hitachi Chemical Co., Ltd.), laminé et moulé en pression en conservant pendant 30 minutes les conditions de température de 120°C et de pression de
20 35 bars et ensuite de 1 heure dans les conditions de température de 200°C et de pression de 35 bars pour obtenir un moulage de 40 x 40 x 1,7 (cm) ayant une teneur en fibre d'environ 30 % en volume et une densité de 0,98 g/cm².

25 On a carbonisé le moulage ainsi obtenu comme dans l'exemple 1 pour obtenir un CRFC ayant une densité de 0,80 g/cm³.

On a repris l'imprégnation-densification onze fois de la même manière que dans l'exemple 1 mis à part
30 que dans la onzième imprégnation-densification la température de traitement thermique était de 1800°C. On a alors plongé CRFC dans une solution aqueuse à 8 % d'acide borique. Après l'application d'un vide de $8,7 \times 10^4$ Pa on a rétabli la pression atmosphérique. De cette
35 façon on a imprégné le CRFC avec une solution aqueuse d'acide borique, on l'a séché à 140°C puis on l'a traité

à 500°C pendant 20 minutes sous azote.

La densité du CRFC ainsi obtenue était de 1,53, la teneur en bore était de 0,048 % en poids et T_g était de 850°C, et l'indice de cristallinité R du carbone de la matrice était de 3,3. En effectuant une mesure comme dans l'exemple 1 le coefficient de frottement était de 0,34 et la perte au frottement était de 28×10^{-4} mm/arrêt.

Il est bien entendu que le mode de réalisation décrit ci-dessus doit être donné qu'à titre illustratif et que de nombreuses modifications pourront y être apportées par les spécialistes sans se départir pour autant ni du cadre ni de l'esprit de cette invention.

REVENDEICATIONS

1. Matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone, caractérisée en ce qu'elle contient du carbone de matrice et en tant que fibre de renforcement au moins une fibre de carbone ayant un indice de cristallinité R du carbone de matrice compris entre environ 2,3 et 5,0, et un anti-oxydant en quantité telle que sa température d'oxydation T_o est au moins d'environ 800°C.
2. Matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en fibre de renforcement est comprise entre environ 20 % et 65 % en volume sur la base des volumes totaux de la matière.
3. Matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'anti-oxydant comprend au moins du phosphore ou du bore ou leurs composés.
4. Matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'anti-oxydant est présent en quantité comprise entre environ 0,02 et 0,5 % en poids exprimé par rapport à la teneur en phosphore et en bore élémentaires basée sur le poids total de la matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone.
5. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone et contenant comme fibre de renforcement au moins une fibre de carbone, caractérisé en ce que le carbone de la matrice est traité thermiquement à une température telle que l'indice de cristallinité R du carbone de la matrice soit compris entre environ 2,3 et 5,0 et le procédé anti-oxydation est mis en oeuvre pendant la production du carbone renforcé de fibre de carbone après la formation du carbone de la matrice, ou après la fin de cette formation, en incorporant un anti-oxydant en quantité suffisante pour accroître la température d'oxydation T_o .

du carbone renforcé de fibre de carbone à au moins environ 800°C.

6. Procédé pour fabriquer une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on incorpore du phosphore, du bore ou leurs composés en tant qu'anti-oxydant dans le carbone renforcé de fibre de carbone.

7. Procédé de fabrication de la matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'anti-oxydant est incorporé dans cette matière en quantité telle que sa teneur est comprise entre environ 0,02 et 0,5 % en poids sur la base de la teneur du bore et du phosphore élémentaires, basée sur le poids total de la matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone.

8. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la production de carbone renforcé de fibre de carbone comprend les étapes d'imprégnation de la fibre de renforcement de résine thermodurcissable carbonisable, de moulage, de calcination pour carboniser la résine thermodurcissable, et d'imprégnation de carbone renforcé de fibre de carbone ainsi obtenue au moyen d'une résine carbonisable et de carbonisation par calcination pour accroître de cette façon la densité du carbone renforcé de fibre de carbone.

9. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 8, caractérisé en ce que la résine thermodurcissable carbonisable est au moins une résine phénolique ou une résine furanique.

10. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 8, caractérisé en ce que la résine carbonisable utilisée pour accroître la densité est au moins

l'une des résines suivantes : une résine furanique, un asphalte, un goudron de charbon.

11. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 5, caractérisé en ce que la production du carbone renforcé de fibre de carbone comporte une étape de traitement thermique à une température comprise entre 1300°C et 2100°C dans une atmosphère non oxydante.

12. Procédé de fabrication d'une matière de frottement de carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 10, caractérisé en ce que la résine carbonisable est au moins une résine phénolique, une résine furanique ou un goudron de charbon et la production du carbone renforcé de fibre de carbone comprend une étape de traitement thermique effectuée à une température comprise entre 1300°C et 2400°C en atmosphère non oxydante.

13. Procédé de fabrication d'une matière de frottement de carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 10, caractérisé en ce que la résine carbonisable est au moins un asphalte et la production de carbone renforcé de fibre de carbone comporte une étape de traitement thermique à une température comprise entre 1200°C et 2100°C en atmosphère non oxydante.

14. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le carbone renforcé de fibre de carbone comprend une fibre de renforcement sur laquelle a été déposé du carbone par un procédé de dépôt chimique de vapeur.

15. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 14, caractérisé en ce que le dépôt de carbone sur la fibre de renforcement comprend une étape de traitement thermique effectuée entre environ 1200°C

et 2100°C sous atmosphère non oxydante.

16. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que les étapes de production comportent l'imprégnation de la fibre d'une résine thermodurcissable carbonisable, le moulage la calcination pour carboniser la résine, et l'accroissement de la densité du produit calciné par un procédé chimique de dépôt de vapeur.

10 17. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 15, caractérisé en ce que la production du carbone renforcé de fibre de carbone comprend un traitement thermique effectué à une température comprise
15 entre environ 1200°C et 2100°C sous atmosphère non oxydante.

18. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon l'une quelconque des revendications 8, 14 et 16, caractérisé en ce que la production du carbone renforcé de
20 fibre de carbone comprend une étape de traitement thermique dans lequel R est contrôlé de façon à être compris entre environ 2,3 et 5,0 après l'étape de carbonisation.

25 19. Élément de frottement caractérisé en ce qu'il comprend du carbone renforcé de fibre de carbone dans lequel l'indice de cristallinité R du carbone de la matrice est compris entre environ 2,3 et 5,0, et un oxydant en quantité telle que la température d'oxydation
30 est au moins égale à environ 800°C et cet élément contient également au moins une fibre de carbone comme fibre de renforcement.

20. Élément de frottement selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'élément de friction est un
35 frein d'avion, d'automobile de train ou de moto.

21. Élément de frottement selon la revendica-

tion 19, caractérisé en ce que l'élément de frottement est un pantographe de train électrique.

22. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape d'accroissement de la densité est effectuée avant les étapes de traitement thermique et d'anti-oxydation.

23. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape d'accroissement de la densité est effectuée entre les étapes de traitement thermique et d'anti-oxydation.

24. Procédé de fabrication d'une matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape d'accroissement de la densité est effectuée après les étapes de traitement thermique et d'anti-oxydation.

25. Matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en fibre de renforcement est comprise entre 25 % et 50 % en volume basée sur le volume total de la matière.

26. Matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisée en ce qu'elle contient un anti-oxydant supplémentaire choisi parmi : ZnO , CuSO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 et CaCO_3 .

27. Matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'indice de cristallinité R est compris entre environ 2,5 et 4,5.

28. Matière de frottement en carbone renforcé de fibre de carbone selon la revendication 1, caractérisée en ce que la température d'oxydation T_o est au moins d'environ 850°C.

1/1

FIG. 1

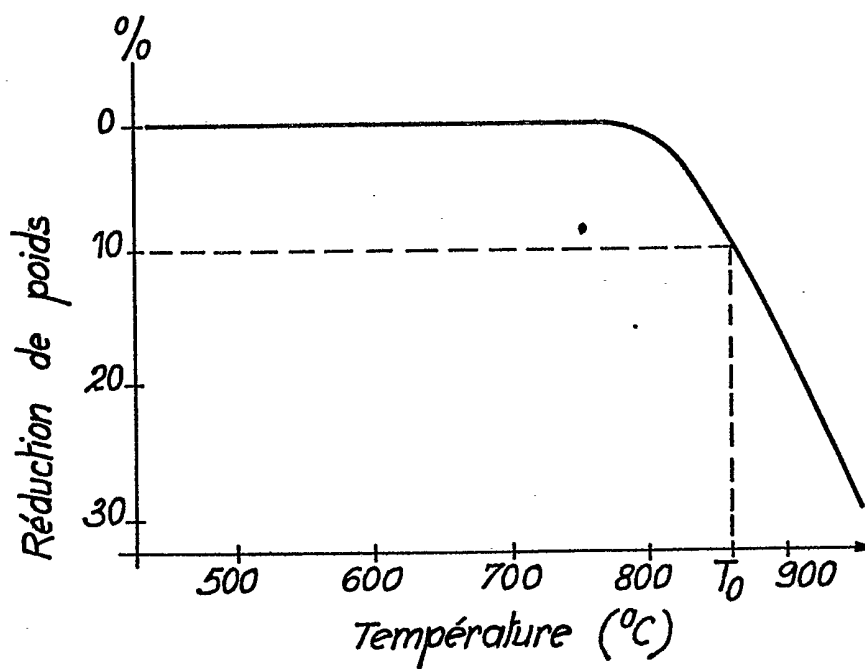
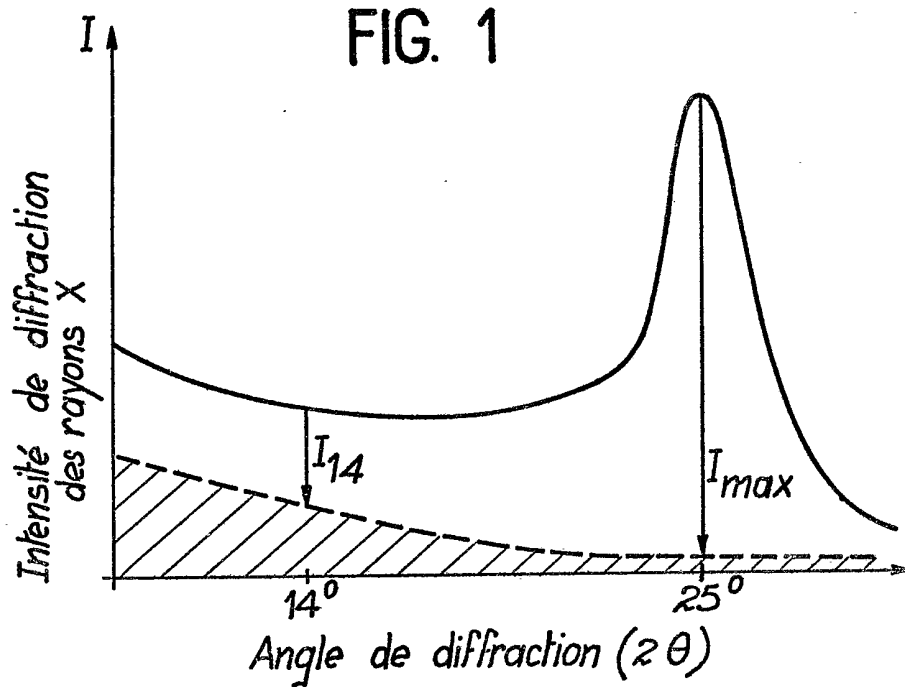


FIG. 2