

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**DEPARTEMENT DE METALLURGIE**



**THESE**

**Pour l'obtention du diplôme de :**

**DOCTORAT D'ETAT EN METALLURGIE**

**Par Mme HADDOUR Lillia**

---

**AMELIORATION DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES  
DES CERAMIQUES TECHNIQUES.**

---

Soutenue le 28/02/2010 devant la commission d'examen :

<b>Mr A. BOUBAKEUR</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>(ENP)</b>
<b>Mr N. MESRATI</b>	<b>Professeur</b>	<b>Directeur de thèse</b>	<b>(ENP)</b>
<b>Mr D. TREHEUX</b>	<b>Professeur</b>	<b>Co-directeur de thèse</b>	<b>(ECL France)</b>
<b>Mr F. HELLAL</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>(ENP)</b>
<b>Mr N. BOUKHEIT</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>(U. Constantine)</b>
<b>Mr Y. BERRICHE</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>(U. Souk Ahras)</b>
<b>Mr H. TAZEROUTI</b>	<b>Docteur</b>	<b>Invité</b>	<b>(SNVI Rouiba)</b>

**2009/2010**

**10, Avenue Hassan Badi El-Harrach, Alger, Algérie. BP 182, 16200**

ملخص:

الخزف التقني المتشكل من الألومينا له خصائص هامة، معازل للكهرباء و الحرارة و مقاوم للمواد الكيماوية و لكن بعض من خصائصه يجب أن تجود.  
الهدف من هذا العمل التطرق لدراسة العلاقة بين البنية و الخواص الميكانيكية (حجم الحبيبات / فراغات) و التآكل.  
الانكسار الكهربائي عبارة عن ظاهرة تقلص استعمال هذا الخزف الألوميني تحت شدة كهربائية عالية و تتدهور بفعل الإنصهار، الإنشقات و التقرعات.  
تلك المادة تصبح غير عازلة، البنية (حجم الحبيبات، طبيعة الطور المتواجد بين حدود الحبيبات) له تأثير على هذه الظاهرة. قمنا بشرح هذا التأثير بإيجاد العلاقة التي تربط الإنكسار الكهربائي و التآكل.  
مفاتيح الكلمات: ألومينا، البنية النهائية، المتانة، مقاومة التآكل.

## RESUME

Les céramiques à base d'alumine sont très prisées pour leurs propriétés d'isolations électriques et thermiques associées à une bonne résistance aux attaques chimiques. Cependant, certaines de leurs propriétés restent à améliorer. L'objectif de ce travail est de faire une étude sur les relations microstructures-propriétés mécaniques (taille des grains, porosité,... - usure). Le claquage diélectrique est un phénomène qui limite l'utilisation des céramiques alumineuses sous haute tension. Le matériau est détérioré (par perforation, fusion, fissuration) et l'isolation n'est plus assurée. La microstructure (taille des grains, nature de la phase intergranulaire) a une influence sur ce phénomène. Aussi, nous avons essayé de présenter cette influence ainsi qu'une corrélation entre le claquage et l'usure.

**Mots clés :** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, microstructure finale, ténacité, résistance à l'usure, rigidité dielectrique.

## ABSTRACT

Ceramics based on alumina are potentially interesting for their properties, electric and thermal isolation associated with a good resistance to chemical attacks. However, their brittleness makes their use problematic, due to a possible lack of reliability related to their elaboration, inducing structural defects such as porosity and intergranular phases. The objective of this work is study the mechanical relation between the microstructural properties (size of the grains, porosity...) and wear. Dielectric breakdown is a phenomenon which limits the use of aluminas under high voltage. The material is deteriorated by perforation, fusion, cracking and its isolation is not assured. The microstructure (size of the grains, nature of the intergranular phase) has an influence on this phenomenon. Also, we tried to present this influence as well as a correlation between breakdown and wear.

**Key words:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, microstructure final, toughness, wear resistance, breakdown.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le Professeur Mesrati Nadir qui a encadré cette thèse. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour toute l'aide qu'il a apportée à la réalisation de ce travail, tant sur le plan scientifique avec ses remarques très instructives que sur le plan technique lors de la rédaction de cette thèse.

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée au sein du laboratoire Ingénierie et Fonctionnalisation des surfaces de l'Ecole Centrale de Lyon.

Les alumines ont été élaborés à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je voudrais remercier vivement le Professeur Daniel Treheux pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire IFOS à l'Ecole Centrale de Lyon, et d'avoir co-dirigé ce travail. Je le remercie également, pour sa disponibilité à chacune de mes sollicitations que ça soit lors de mes déplacements à l'ECL ou à distance. Merci de m'avoir donné les moyens de mener à bien ce travail.

Je remercie également Madame Dominique Goeuriot pour l'élaboration des alumines, ainsi que les tests de claquage.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Monsieur A. Boubakeur de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Merci également à Messieurs F. Hellal, N. Boukheit et Y. Berriche d'avoir accepté de juger ce travail. Je n'oublie pas de remercier H. Tazerouti, directeur technique et redéploiement SNVI, Rouiba.

Je voudrais également remercier l'ensemble des membres du laboratoire IFOS, pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée durant mes séjours à l'Ecole Centrale de Lyon (MEB, RX, tribologie.....).

Merci aux membres du laboratoire Science et Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique pour leur disponibilité.

## **DEDICACES**

**A mes enfants.**

**A mon mari.**

## Sommaire

---

RESUME	iii
SOMMAIRE	iv

INTRODUCTION GENERALE.....	vii
----------------------------	-----

### CHAPITRE I : INFLUENCE DES PARAMETRES MICROSTRUCTURAUX SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

I-1- INTRODUCTION.....	1
I-2- INFLUENCE DE LA TAILLE DES GRAINS –POROSITE.....	1
I-3- RELATION TAILLE DE GRAINS- ENERGIE ET TENACITE A LA RUPTURE..	3
I-4- RELATION TAILLE DE GRAINS- DURETE.....	5

### CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA TRIBOLOGIE

II-1-INTRODUCTION .....	7
II-2-TRIBOLOGIE.....	7
II-2-1-Définition.....	7
II-2-2-Généralisation.....	9
II-2-2-1-Destruction de la surface.....	10
II-2-2-2-Détachement, piégeage, portance.....	10
II-2-2-3-Formation du troisième corps.....	11
II-2-2-4-Vie propre du troisième corps.....	11
II-2-3-Le débit du troisième corps.....	12
II-2-4- Débit et usure.....	15
II-3-USURE DES CERAMIQUES.....	16
II-3-1-Modes d'usures.....	17
II-3-2- Aspect macroscopique.....	19
II-3-3-Aspect microscopique.....	20
II-4- USURE DES ALUMINES.....	22
II-4-1-Mécanismes d'usure.....	22
II-4-2- Théorie du troisième corps .....	24
II-4-3-Paramètres, facteurs d'usure.....	24
II-4-3-1-Rôle de la taille des grains sur l'usure.....	25
II-4-3-2-Rôle de la porosité.....	28
II-4-3-3-Propriétés mécaniques.....	30
II-4-3-4-Vitesse et charge.....	30

### CHAPITRE III : THEORIES DU CLAQUAGE ET PHYSIQUE DES ISOLANTS CHARGES

III-1-BREVS RAPPELS SUR LES THEORIES CLASSIQUES DU CLAQUAGE.....	33
III-2- PHYSIQUE DES ISOLANTS CHARGES.....	35

## Sommaire

---

III-2-1-Matériaux diélectriques.....	35
III-3- CHARGES EN MOUVEMENT DANS LES ISOLANTS.....	37
III-3-1-Introduction.....	37
III-3-2-Conduction polaronique.....	39
III-3-3-Piégeage polaronique.....	42
III-3-4-Stockage d'énergie.....	43
III-3-5-Dépiégeage.....	45
III-3-5-1- Quelques conséquences de la relaxation de l'énergie de polarisation a- Claquage diélectrique.....	47
III-3-5-2- Usure des isolants.....	48
III-4- QUELQUES EXEMPLES D'EFFETS DES CHARGES SUR LES PROPRIETES DES ISOLANTS.....	50
III-4-1- Tribologie et triboelectrification.....	50
III-4-1-1-Introduction au problème.....	50
III-4-2-Rappel sur les forces de surface.....	50
III-4-3-Génération de charges électriques pendant le nanofrottement : triboelectrification.....	52
III-4-3-1-Triboémission de particules chargées.....	52
III-4-3-2-Exoémission lors d'une mise sous contrainte.....	53
III-4-3-3-Electrification de contact.....	53
III-5-INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LE CLAQUAGE DES ALUMINES.....	55
III-5-1-Rôle de la porosité.....	55
III-5-2-Influence de la densité de joints de grains.....	58
III-5-3-Influence du taux d'impuretés.....	59
<b>CHAPITRE IV : ANALOGIE ENTRE PROPRIETES MECANIQUES ET PROPRIETES DIELECTRIQUES</b>	
IV-1- INTRODUCTION.....	61
IV-2-QUELQUES EXEMPLES D'ANALOGIE.....	63
IV-2-1-Croissance sous critique.....	63
IV-2-2-Facteur de perte.....	63
<b>CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
V-I- PROCEDE D'ELABORATION DES MATERIAUX.....	66
V-1-1- Préparation des poudres.....	67
V-1-2- Mise en suspension des poudres.....	68
V-1-3- Broyage et homogénéisation.....	68
V-1-4- Ajouts de liant et plastifiant.....	68
V-1-5- Séchage de la poudre par atomisation.....	68
V-1-6- Mise en forme par pressage uniaxial.....	69
V-1-7- Déliantage.....	69
V-1-8- Frittage en phase liquide.....	69

## Sommaire

---

V-2- CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES.....	69
V-2-1- Mesure des densités.....	69
V-2-2- Microscopie Electronique à Balayage.....	70
V-2-2-1- Taille de grains.....	70
V-2-2-2-Taux de porosité.....	71
V-2-2-3- Quantité de phases secondaires.....	71
V-3- MESURE DE LA RIGIDITE DIELECTRIQUE.....	71
V-3-1-A température ambiante.....	72
V-4-CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE.....	73
V-5- CARACTERISATIONS MECANIKES.....	74
V-6-RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	74
V-6-1- Observations microscopiques.....	74
V-6-1-1-Nature et taux d'impuretés.....	74
V-6-1-2- Taille des grains.....	76
V-6-1-3-Densité et taux de porosité.....	76
V-6-2-Caractérisations mécaniques.....	78
V-6-2-1- Microdureté.....	78
V-6-2-2- Ténacité.....	81
V-6-3- Frottement et usure des alumines étudiées.....	83
V-6-3-1- Détermination du volume d'usure.....	83
V-6-3-2- Formation des débris d'usure.....	84
V-6-3-3-Analyse de la dégradation des alumines après élimination du transfert.....	88
V-6-3-4-Influence du temps de frottement.....	94
V-6-3-5-Evolution du coefficient de frottement.....	97
V-6-4-Corrélation entre propriétés mécaniques et usure.....	104
V-7- INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA RIGIDITE DIELECTRIQUE DES ALUMINES ETUDIEES.....	109
V-7-1-Réactivité du système choisi au cours du frittage et formation de la phase Intergranulaire.....	109
V-7- 1-1-Diffraction des rayons X.....	110
V-7-1-2-Synthèse sur la formation des phases intergranulaires.....	115
V-8-TAILLE DES GRAINS.....	115
V-9- ROLE DE LA POROSITE.....	117
V-10-ROLE DE LA MICRODURETE.....	117
V-11- ROLE DE LA TENACITE.....	118
V-12- ANALOGIE ENTRE RIGIDITE DIELECTRIQUE ET USURE.....	119
<b>VI-CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>124</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>127</b>

### INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des céramiques intervient de plus en plus dans les applications industrielles car ces matériaux présentent une résistance importante dans de nombreux domaines (faible usure en frottement, isolant électrique, résistance aux hautes températures et aux attaques chimiques). Cependant, contrairement aux métaux, l'étude fondamentale des céramiques est trop récente pour pouvoir dégager des lois générales de comportement qui permettent d'expliquer les différentes propriétés de ces matériaux (mécanique, thermique, électrique et chimique). De plus les études actuelles ne prennent pas suffisamment en compte l'ensemble des différents domaines de la physique et analysent séparément chaque comportement en essayant d'appliquer les raisonnements mis au point initialement pour les métaux.

Par ailleurs, les céramiques présentent certaines caractéristiques qui limitent leur utilisation : d'une part, il s'agit de matériaux fragiles, souvent difficiles à usiner, d'autres part, des phénomènes catastrophiques apparaissent dans les différents domaines d'applications (claquage diélectrique, rupture fragile, transition brutale en frottement du régime d'usure douce au régime d'usure sévère). Or, pour améliorer efficacement les comportements de ces matériaux et pour augmenter la durée de vie des pièces en service, il est primordial d'analyser chaque phénomène en gardant un point de vue général sur l'ensemble des propriétés des céramiques.

En fait, d'après les différentes observations expérimentales, deux principaux domaines semblent se détacher et peuvent être corrélés afin de permettre une compréhension globale du comportement de ces matériaux : il s'agit des problèmes mécaniques et des problèmes électriques (ou diélectriques).

Ainsi, à titre d'exemple, des essais ont montré l'influence d'une contrainte mécanique ou de l'usinage sur le claquage diélectrique ou sur la capacité du matériau à piéger des charges électriques. De plus, l'apparition puis le mouvement de dislocations lors d'essais de claquage diélectrique a été mis en évidence alors que ces défauts linéaires sont habituellement décrits en considérant uniquement la déformation mécanique des matériaux.



## Introduction générale

---

Par ailleurs, différentes études ont observé la présence de dislocations après une usure douce des céramiques (par frottement ou par usinage), sans endommagement des joints de grains, par contre en régime d'usure sévère on observe l'explosion de ces derniers avec formation de nanograins. Il est intéressant de noter qu'une analyse classique de tels systèmes tribologiques ne permet pas d'expliquer précisément cette transition brutale entre les deux régimes d'usure. Enfin, l'étude de la ténacité par indentation est également une mesure délicate à interpréter dans le cas des céramiques. Ces essais font intervenir des mécanismes complexes et multiples à l'échelle atomique. Tout d'abord, il est possible de considérer des problèmes de frottement et de déformation plastique avec la création de dislocations autour de l'empreinte d'indentation. Puis, il est certains que des mécanismes critiques apparaissent au cours de l'essai et déclenchent l'amorçage puis la propagation de fissures (phénomènes caractérisant les liaisons atomiques et la dissipation d'énergie dans le matériau).

Les cas expérimentaux que nous venons de présenter ne sont pas à étudier comme des cas particuliers mais montrent bien l'importance d'une analyse globale du comportement des céramiques. De plus, ils mettent l'accent sur une question fondamentale : comment, pour un matériau fragile, réputé ne pas présenter de déformation plastique au cours d'une sollicitation mécanique (pour des essais en volume), des dislocations peuvent être créées sous la surface des échantillons non seulement lors du frottement ou d'une indentation mais aussi au cours du claquage ? Afin de répondre à ces différentes interrogations, il serait intéressant d'envisager des mécanismes nouveaux de formation de dislocations en intégrant les propriétés électriques des céramiques.

Compte tenu de ce contexte général, pour notre étude, nous avons cherché à préciser la corrélation entre les différents comportements de céramiques polycristallines. Pour cela nous avons choisi de suivre en parallèle le comportement mécanique (indentation, frottement) et diélectrique (claquage) bien évidemment en fonction de la microstructure de nos céramiques.

## **CHAPITRE I**

# **INFLUENCE DES PARAMETRES MICROSTRUCTURAUX SUR LES PROPRIETES MECANIQUES**

### I-1- INTRODUCTION.

Deux groupes importants de paramètres peuvent affecter les propriétés mécaniques des céramiques : les propriétés intrinsèques des matériaux (principalement la microstructure) et les conditions de l'environnement. Ces principales propriétés sont données dans le tableau 1.

**Tableau1 : Quelques paramètres affectant les propriétés mécaniques des céramiques.**

Paramètres du matériau	Paramètres de l'environnement
<ul style="list-style-type: none"><li>- Composition</li><li>- Structure du cristal</li><li>- Microstructure conventionnelle : taille des pores, taille des grains, distribution géométrique des phases, microfissures, condition de surface.</li><li>- Contraintes internes, rapportées aux différences des coefficients de dilatation et aux constantes élastiques.</li><li>- Forme et taille de l'échantillon.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Température</li><li>- Atmosphère</li><li>- Effort (ou contrainte appliquée)</li><li>- Fatigue statique ou cyclique</li><li>- Etat des contraintes.</li></ul>

Nous aborderons dans ce qui suit l'effet de la taille des grains sur la contrainte à la rupture, la ténacité et la dureté.

### I-2- INFLUENCE DE LA TAILLE DES GRAINS –POROSITE.

Spriggs et al [SPRI64], ont constaté que la contrainte à la rupture des alumines diminue lorsque la taille de grains augmente, et qu'elle dépend simultanément de la porosité (Figure 1) .En particulier, la dépendance de la porosité est plus nette pour les faibles tailles de grains.

D'autres chercheurs [KNUD59] ont confirmé ceci et ont montré que la contrainte ( $\sigma_f$ ) dépend de la porosité selon une loi exponentielle :

$$\sigma_f = \sigma_0 e^{-bP} \quad \text{équation I-1}$$

Où

$\sigma_0$  : contrainte à la rupture du matériau similaire non poreux

b : constante expérimentale

P : porosité de l'échantillon.

Cette loi reste valable pour les alumines et les zircons partiellement stabilisées à l'oxyde de magnésium (Fig2) pour lesquelles  $\sigma_f$  chute rapidement avec l'augmentation de la porosité.

Knudsen [KNUD59] a proposé la relation suivante dans laquelle la contrainte à la rupture dépend simultanément de la porosité et de la taille de grains.

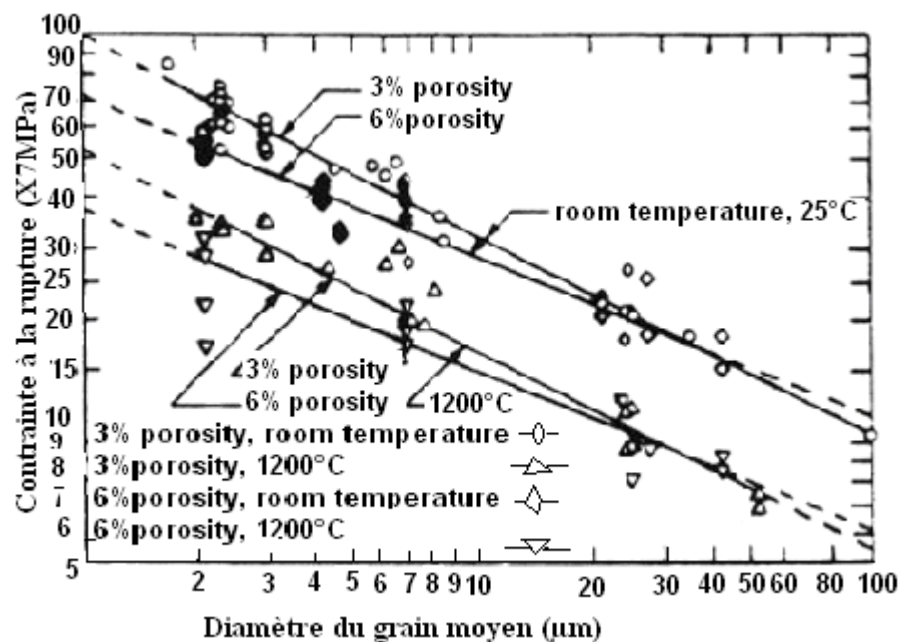
$$\sigma_f = A D^{-a} e^{-bP} \quad \text{équation I-2}$$

Où

A, a, b : constantes expérimentales

D : taille de grains

P : porosité.



**Figure 1 : Dépendance de la contrainte à la rupture avec la taille de grains et la porosité de l'alumine [SPRI64].**

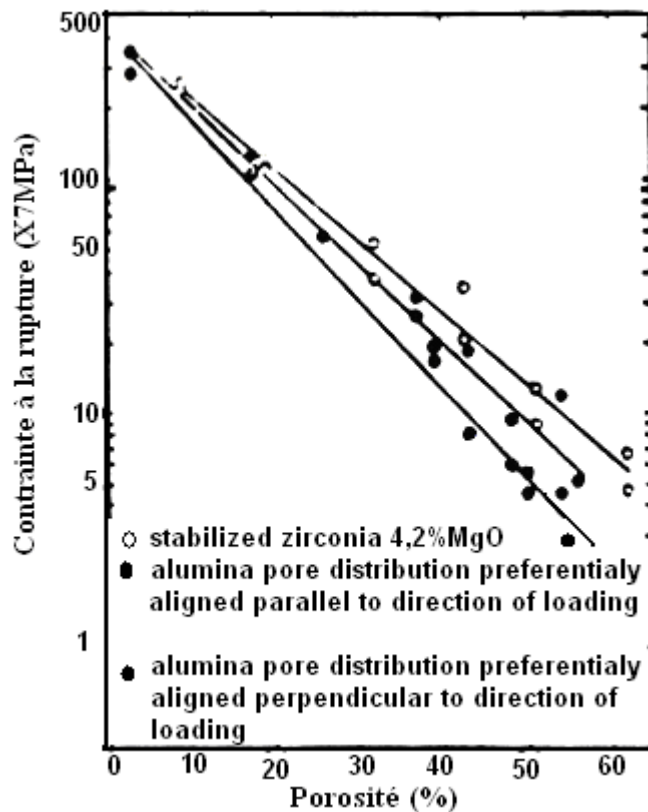


Figure 2 : Contraintes à la rupture en fonction de la porosité de l'alumine et de la zirconie stabilisée au MgO [RYSH53].

### I-3- RELATION TAILLE DE GRAINS- ENERGIE ET TENACITE A LA RUPTURE.

Lors de la rupture d'un solide, l'énergie stockée dans le matériau doit être au moins égale à l'énergie nécessaire pour la formation des deux surfaces créées par la fissure. Cette énergie peut être fournie soit mécaniquement, chimiquement ou par vaporisation à haute température.

D'autres processus de dissipation d'énergie, en particulier électrostatiques, peuvent s'ajouter à l'énergie de rupture et au travail plastique. On définit alors une énergie de surface effective  $\gamma_i$  qui tient compte des différents termes d'absorption d'énergie :  $\gamma_i$  est la somme de toutes les énergies dissipées, par unité de surface de fissure, pendant la propagation de celle-ci. Pour les matériaux fragiles tels que l'alumine,  $\gamma_i$  est de l'ordre de l'énergie des surfaces  $\gamma_s$ . Pour simplifier l'écriture, on notera donc dans ce qui suit  $\gamma_s = \gamma_i = \gamma$ .

La rupture se produit lorsque l'énergie totale  $G_I$  atteint un maximum : ce point correspond pour une contrainte donnée, à une taille de défaut critique  $a_c$ . La valeur de  $G_I$  à la rupture est appelée taux critique d'énergie fournie ou énergie de propagation de fissure : ( $G_{IC}$ ).

Pour un matériau fragile, cette valeur est égale à  $2\gamma$  ( $G_{IC} = 2\gamma$ ).

D'autre part, l'énergie de surface effective, peut être obtenue à partir des valeurs mesurées de la ténacité ou facteur critique d'intensité de contrainte,  $K_{IC}$  :

$$G_{IC} = 2\gamma = K_{IC}^2 / E \quad \text{en état de contraintes planes.} \quad \text{équation I-3}$$

Où

$$G_{IC} = 2\gamma = K_{IC}^2 (1 - \nu^2) / E \quad \text{en état de déformation planes.} \quad \text{équation I-4}$$

Où

$E$  : module de Young

et  $\nu$  : Coefficient de Poisson.

Il est à rappeler que la relation entre  $K_{IC}$  et  $D$  (taille de grains) est peu utilisée au profit des relations entre  $\gamma$  et  $D$ . Davidge [DAVI74] a noté qu'il est plus commode d'utiliser les valeurs de  $\gamma$ , lorsque les effets microstructuraux sont analysés. En rappelant cependant, que la majorité des valeurs de  $\gamma$  sont obtenues à partir de celle de  $K_{IC}$  et que, la variation de  $\gamma$  avec  $D$ , entraîne celle de  $K_{IC}$ .

Rice [RICE77] a montré que la relation entre l'énergie de rupture  $\gamma$  et la taille de grains, dépend de la structure cristalline du matériau. En effet, les matériaux à structure cubique n'ont aucune anisotropie de dilatation thermique et par conséquent la variation de  $\gamma$  avec  $D$  est très limitée. Par contre, pour les matériaux à structure non cubique (ex  $Al_2O_3$ ), l'anisotropie de dilatation thermique est importante et semble être à l'origine de la variation de  $\gamma$  avec  $D$ .

Certains auteurs [SWAN72, SIMP73], montrent que  $\gamma$  augmente avec  $D$ , atteint un maximum aux environs de  $D = 100\mu m$ , puis décroît pour de grandes tailles de grains.

Gros et Gutshall [GUTS69] ont constaté une augmentation de  $\gamma$  avec la taille de grains de l'alumine, attribuant ceci à l'accroissement du taux de rupture transgranulaire lié à celui de la taille de grains. L'évolution du mode de rupture avec la taille de grains est un

phénomène assez connu, la rupture prédominante à faible taille de grains est du type intergranulaire alors que celle à gros grains est du type transgranulaire.

Dans le cas où le mode de rupture n'évolue pas, Simpson [SIMP73] a observé que  $\gamma$  décroît quand  $D$  augmente et également lorsque la porosité croît. Il a attribué la décroissance de  $\gamma$  quand  $D$  augmente à la présence dans les gros grains de contraintes résiduelles considérables, dues au blocage des dilatations différentielles. Ces contraintes sont donc dues à l'anisotropie de dilatation thermique accumulée après refroidissement lors de l'élaboration des matériaux.

En fait, la présence de l'anisotropie de dilatation thermique dans les matériaux de structure non cubique est à l'origine de la variation de  $\gamma$  avec  $D$ . L'absence de cette anisotropie pour les matériaux à structure cubiques explique, quant à elle, l'absence de relation entre  $\gamma$  et  $D$ , ou tout au plus la variation très limitée de  $\gamma$  avec  $D$ . En effet, l'anisotropie de dilatation thermique provoque la création de microcontraintes entre les grains de différentes orientations. Lorsque la taille d'un grain est supérieure à une valeur critique, ces microcontraintes créent des microfissures qui se forment généralement aux joints de grains. Plus le rapport taille de grain, taille de grain critique croît, plus les microfissures s'amplifient, absorbant plus d'énergie, ce qui entraîne l'augmentation de  $\gamma$ . Cependant, quand l'extension de ces microfissures devient importante, il peut y avoir formation de macrofissures par couplage des microfissures réduisant ainsi l'énergie à la rupture  $\gamma$ .

Pour les alumines étudiées par Benabdallah [ABDA90], la ténacité décroît avec l'augmentation de la taille des grains. Pour les petites tailles de grains, les valeurs de  $K_{IC}$  mesurées par indentation semblent être constantes. Le mode de fissuration est alors de type palmquist (du moins pour les faibles charges). Lorsque la taille des grains augmente, le mode de rupture est plutôt de type median.

### **I-4- RELATION TAILLE DE GRAINS- DURETE.**

Pour l'alumine pure ou pour  $Y_2O_3$ , Tani et al [TANI86] n'ont observé aucune variation significative de la dureté en fonction de la taille de grains.

## **Chapitre I : Influence des paramètres microstructuraux sur les propriétés mécaniques**

---

Cependant, Page et al [PAGE78] ont constaté que, contrairement aux métaux, la dureté de la céramique MgO croît avec la taille de grains. Ces résultats ont été attribués à l'effet de la fragilisation aux joints de grains, l'influence de l'anisotropie des cristaux de MgO sur la dureté, et la tendance des matériaux à grains fins à se déformer isotropiquement.



## **CHAPITRE II**

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA TRIBOLOGIE**

### II-1-INTRODUCTION.

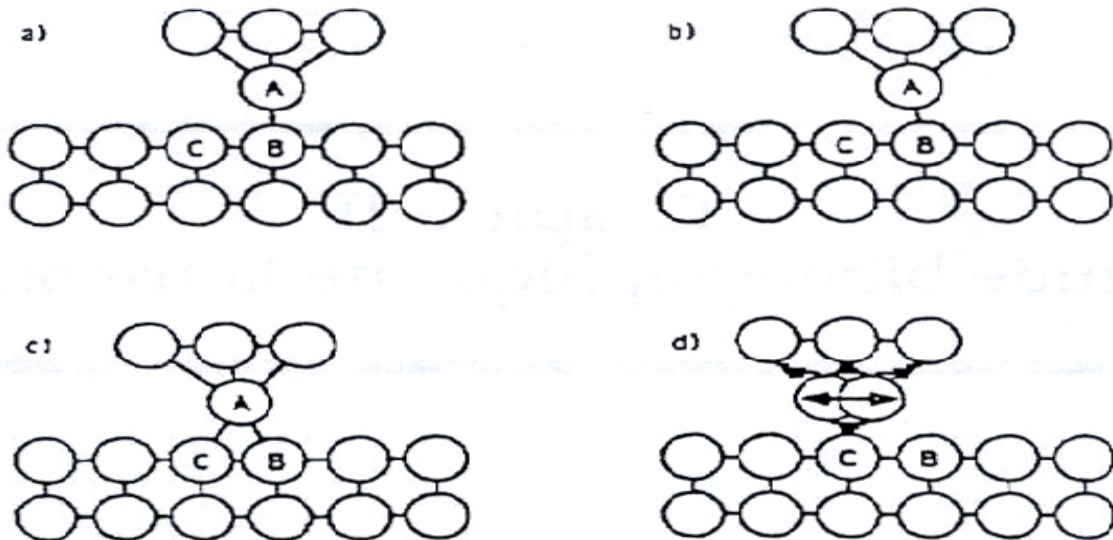
L'étude du frottement et de l'usure ne peut se faire sans une bonne compréhension des phénomènes tribologiques. En effet, il ne suffit pas de s'intéresser aux propriétés mécaniques des matériaux, car elles ne permettent pas de comprendre entièrement les mécanismes d'usure, d'autres notions comme celle du troisième corps, ou des effets électrostatiques, sont indispensables à cette étude.

Dans cette partie nous allons nous intéresser à la tribologie d'une manière générale, par une approche globale des contacts entre plusieurs corps avant d'appliquer celle-ci aux céramiques.

### II-2-TRIBOLOGIE.

#### II-2-1-Définition

La tribologie regroupe la lubrification, le frottement et l'usure. C'est une science pluridisciplinaire qui fait appel à la mécanique et à la physico-chimie des volumes et des surfaces. Ce sont ces dernières qui vont interagir dans un premier temps comme le montre la figure 3. C'est Amontons, qui en 1966, proposa la relation qui lie force normale et force tangentielle et donne accès au coefficient de frottement.



**Figure 3 : Principes de frottement : a- position d'énergie minimale au contact ; b- léger glissement : la liaison A-B est étirée et A est hors équilibre par déformation élastique ; c- la liaison A-B va pouvoir se rompre d- A vibre autour de sa position d'équilibre et relâche de l'énergie.**

L'usure va être définie par l'élimination progressive de matière hors de la zone de contact. Cela consiste en une déformation puis la rupture des liaisons par des contraintes de contact dues aux forces normales et tangentielles. [FISC92].

En fait, la tribologie est passée de la tribologie des volumes, qui consistait à faire frotter un corps contre un autre et à en tirer des lois de frottement et d'usure, à la tribologie des surfaces qui a vu l'introduction de la physique des surfaces dans cette discipline, puis à la tribologie des surfaces qui se focalise sur le rôle de l'interface, ou troisième corps TC, qui sépare les deux éléments frottants ou premiers corps PC.

Faits établis et premières conclusions :

Il est bon de noter ici que la tribologie fait intervenir :

- ➡ Les mécaniciens en ce qui concerne la taille des particules détachées des premiers corps, les conditions du contact qui entraînent la destruction des écrans surfaciques et la durée de vie des particules dans le champ de vitesse.
  
- ➡ Les spécialistes des matériaux en ce qui concerne la taille des particules, la cinétique de formation des nouveaux écrans et la vie des particules (évolution de leur composition).

On peut également citer comme acquis [GODE86] que :

- les surfaces sont rugueuses,
- les surfaces (films d'oxydes, films adsorbés...) écrantent les solides et modifient ainsi l'adhérence entre ces solides,
- ces écrans statiques sont fragiles et peuvent être détruits par le frottement,
- l'usure peut être soit régulière (ou douce), par élimination des écrans soit destructive quand ces derniers ne peuvent plus jouer leurs rôles.

La destruction de ces écrans suppose la création de débris qui sont piégés dans le contact, il faut alors insister sur le rôle de ces débris et ajouter à la notion d'écran statique celle d'écran dynamique ou troisième corps.

Pour les mécaniciens, la destruction des écrans ou de la surface a un rôle très important. Il faut introduire la notion de piégeage des particules d'usure suivie de celle de séparation des surfaces et finalement la notion de portance des débris d'usure.

Les résultats observés, indépendamment des systèmes, peuvent être résumés comme suit :

- (1) Les particules d'usure sont piégées dans le contact et peuvent y demeurer un temps certain.
- (2) Les particules sont véhiculées dans le contact à des vitesses différentes.
- (3) Les différences de vitesses au contact peuvent être alors accommodées le long de l'interface par des gradients de vitesse.
- (4) Le frottement va être contrôlé par ces gradients.
- (5) La distribution de charge est gouvernée par le transport des particules (ou capacité de portance).
- (6) L'usure est gouvernée par l'orientation des échantillons.
- (7) Les conditions à l'entrée déterminent l'usure.
- (8) Les particules sont créées dans tout le contact. Dans le cas de systèmes alternatifs, elles sont transportées de droite à gauche et souvent éliminées à mi-course perpendiculairement au déplacement.
- (9) La dynamique du contact gouverne piégeage et élimination des débris.

### II-2-2-Généralisation

On peut décrire les phénomènes d'usure qui se produisent dans le contact par l'enchaînement suivant :

- destruction de la surface
- formation et piégeage des particules d'usure
- formation d'un écran dynamique ou 3<sup>ème</sup> corps
- vie propre de ce 3<sup>ème</sup> corps in situ.

Faut-il pour autant remiser les idées anciennes sur les mécanismes d'usures ? La réponse est non, simplement il faut les considérer maintenant comme des mécanismes de destruction des surfaces, premières composantes de l'usure identifiée précédemment. Après cette destruction de la surface des massifs en contact, il faut suivre l'évolution des débris issus de cette surface qui jouent un rôle déterminant dans la répartition des charges le long du contact et dans la protection des surfaces contre l'usure.

### II-2-2-1-Destruction de la surface

Celle-ci se fait par détachement de particules par les mécanismes classiques dits d'usure :

- Usure par adhérence
- Usure par abrasion
- Usure par délamination
- Usure par fatigue
- Usure par corrosion
- Usure par rupture, etc....

C'est cette première étape de destruction des premiers corps qui va permettre l'alimentation du troisième corps en débris d'usure. Les différents mécanismes peuvent être sollicités au cours du temps dans le contact ou coexister à des degrés variables.

### II-2-2-2-Détachement, piégeage, portance

Il n'est guère possible de relier la taille des grains des particules créées aux caractéristiques des matériaux et en plus ces particules se modifient avec le temps et l'environnement. Elles peuvent combler des creux, se coller aux sommets des aspérités et finalement créer un pontage. Elles peuvent être éliminées du contact dans le cas de débris formant une poudre sèche qui ne se compactera pas.

Le piégeage des particules et donc le troisième corps portent la signature du tribomètre. Dans le cas d'un contact bille/plan, on se rend compte que les particules adhèrent à la bille à l'entrée du contact et créent ainsi des moustaches latérales (voir figure 4) .On aura alors également une portance latérale qui peut modifier la vie du contact.

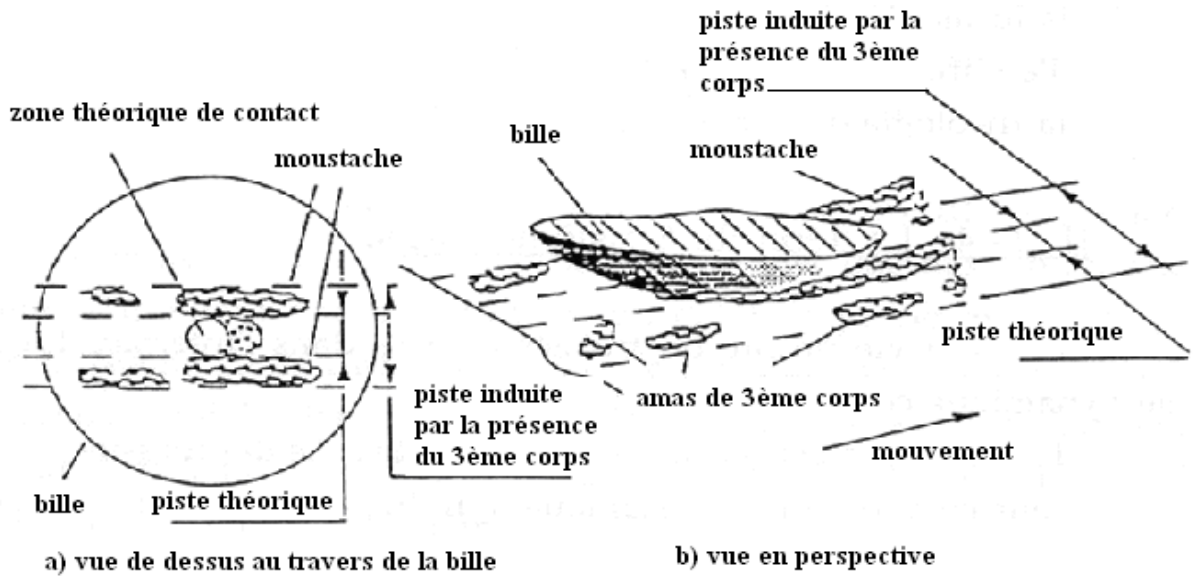


Figure 4 : Contact bille/plan. Moustaches latérales qui modifient la portance

#### II-2-2-3-Formation du troisième corps

Quand le volume d'Abbot (creux inter-aspérités) est plein c'est le troisième corps qui prédomine. Il va y avoir séparation ou portance par le troisième corps, ce qui ne signifie pas forcément arrêt de l'usure. On déduit cependant de cette notion de portance qu'un bon système tribologique doit être capable de former des débris et de les maintenir dans le contact afin d'assurer la séparation des premiers corps.

En d'autres termes pour reprendre l'expression employée par Godet : « un bon système est prêt à sacrifier sa surface pour sauvegarder son volume. Du devenir du troisième corps va dépendre le taux d'usure » [BERT88].

#### II-2-2-4-Vie propre du troisième corps

La destruction des premiers corps en surface ne se transforme pas obligatoirement en usure, elle est liée au devenir des débris créés. La vie de ces débris dans l'interface dépendra de :

- l'adhérence entre premiers et troisième corps
- l'autoadhérence des particules
- la forme du contact
- l'environnement vibratoire

- la rhéologie du 3<sup>ème</sup> corps.

### II-2-3-Le débit du troisième corps

En fait la vie propre du troisième corps dans l'interface lui donne un rôle dynamique conditionné par :

- la nature des débris, qui reste proche de celle des massifs
- leur comportement mécanique, qui, lui, est totalement différent.
- On va avoir ainsi un circuit tribologique qui sera ouvert lorsque les débris sont perdus (l'usure sera alors maximale) ou fermé lorsque les débris recirculent (l'usure est moindre). Le débit source ou alimentation est constitué par le détachement des particules des premiers corps.

Dans ce circuit fermé, on distingue le débit interne du débit externe qui, lui seul, entraîne de l'usure (figure 5). Il est relativement aisé de modéliser l'importance du débit interne, en analysant la cohérence du troisième corps, son adhérence aux premiers corps et l'état des surfaces.

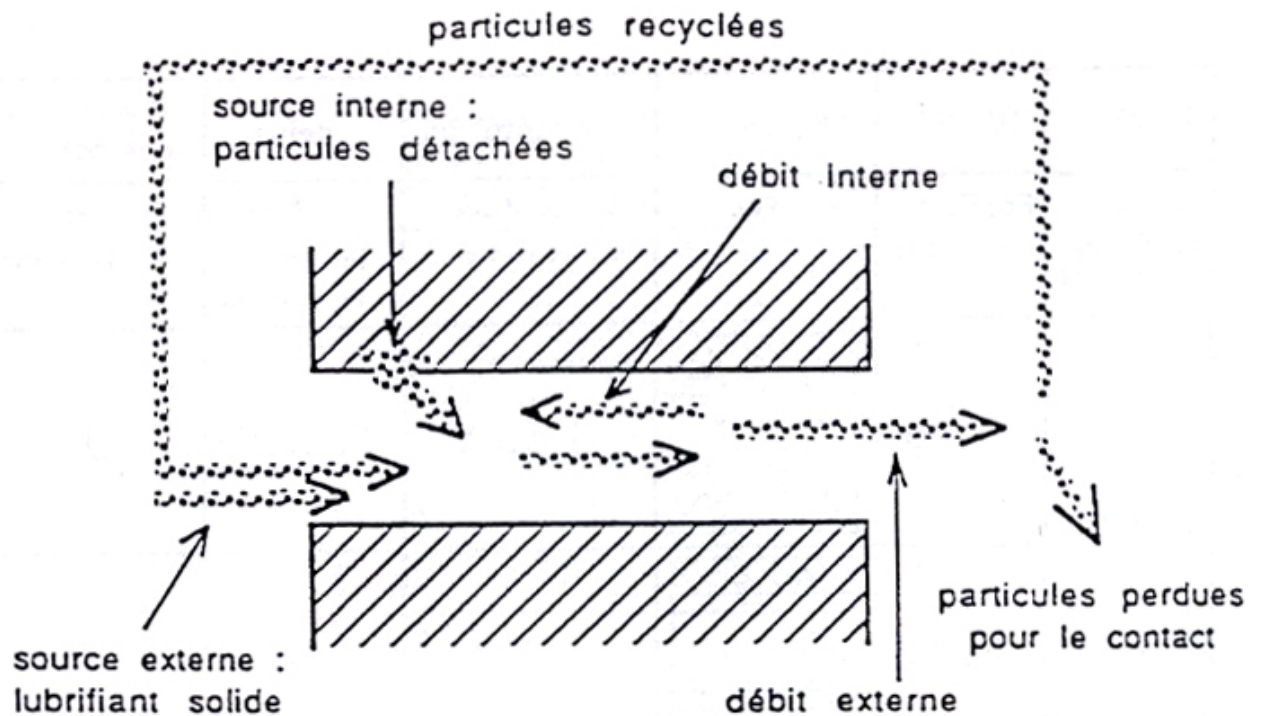


Figure 5 : Circuit tribologique

Sur le tableau 2, on montre l'influence des paramètres précédents (adhérence, cohésion état de surfaces) sur le débit interne de troisième corps dans le cas de surfaces lisses. La même analyse dans le cas de surfaces rugueuses ou mixtes est donnée dans la référence [BERT88b].

On voit nettement que les paramètres du contact ont déjà une énorme influence sur le débit du troisième corps. Il faut noter que les modifications du système entraînent une modification du débit : la présence d'azote peut rendre le troisième corps très cohésif dans le cas d'un système acier/acier et mener à un débit faible alors que sous air, le débit est fort à cause d'une faible cohésion du troisième corps (tableau 2). La rugosité et la nature des revêtements ont le même type d'influence [BERT88].

Le passage débit interne/ débit externe dépend lui aussi fortement des paramètres du système, à savoir :

- la forme du contact : un contact ouvert (plan/disque) favorise le passage plus qu'un contact fermé (sphérique, rotule),
- la dynamique de la machine : la vibration influence l'élimination,
- la rhéologie du troisième corps : importance de la résistance au cisaillement, les lits de poudres non cohésives sont plus facilement éliminables que les lubrifiants adhérents,
- les conditions aux limites : si l'adhésion à l'interface du troisième corps- premiers corps est importante ce passage est faible [BERT88].



## Chapitre II : Etude bibliographique de la tribologie

**Tableau 2 : Adaptation de vitesse dans le cas de surfaces lisses [BERT 88 a] (TC : troisième corps, PC : premiers corps).**

TC / TC	TC / PC	diagramme	adaptation	débit	Morphologie des particules							
Fo : Fort Fa : Faible	Fo : Fort Fa : Faible	+ : fort - : faible	S : surface V : volume	Fo : Fort M : Moyen Fa : Faible	D : débris F :feuillets							
Fo	Fo Fo	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td> </td></tr> <tr><td>+++++</td></tr> <tr><td>+++++</td></tr> <tr><td>+++ +</td></tr> <tr><td>+</td></tr> <tr><td>+++++</td></tr> <tr><td> </td></tr> </table>		+++++	+++++	+++ +	+	+++++		S ou V	Fa ou Fo	D
	+++++											
+++++												
+++ +												
+												
+++++												
Fo Fa	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td> </td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>+++++</td></tr> <tr><td>+++ +</td></tr> <tr><td>+</td></tr> <tr><td>+++++</td></tr> <tr><td> </td></tr> </table>		-----	+++++	+++ +	+	+++++		S	Fa	/	
-----												
+++++												
+++ +												
+												
+++++												
Fa Fa	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td> </td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>+++++</td></tr> <tr><td>+++ +</td></tr> <tr><td>+</td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td> </td></tr> </table>		-----	+++++	+++ +	+	-----		S	Fo	F	
-----												
+++++												
+++ +												
+												
-----												
Fa	Fo Fo	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td> </td></tr> <tr><td>+++++</td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>+++++</td></tr> <tr><td> </td></tr> </table>		+++++	-----	-----	+++++		V	Fo	D	
	+++++											
-----												
-----												
+++++												
Fo Fa	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td> </td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>+++++</td></tr> <tr><td> </td></tr> </table>		-----	-----	-----	+++++		S ou V	Fa ou Fo	D ou F		
-----												
-----												
-----												
+++++												
Fa Fa	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td> </td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td>-----</td></tr> <tr><td> </td></tr> </table>		-----	-----	-----	-----		S ou V	Fa, M ou Fo	D ou F		
-----												
-----												
-----												
-----												

II-2-4- Débit et usure

Le passage du débit au taux d'usure n'est pas simple, il faut faire intervenir encore une fois les propriétés rhéologiques du troisième corps pour connaître son devenir. Les deux antagonistes n'ayant pas la même vitesse, la vie du troisième corps va dépendre des mécanismes dits d'accommodation de vitesse (tableau 2 et figure 6).

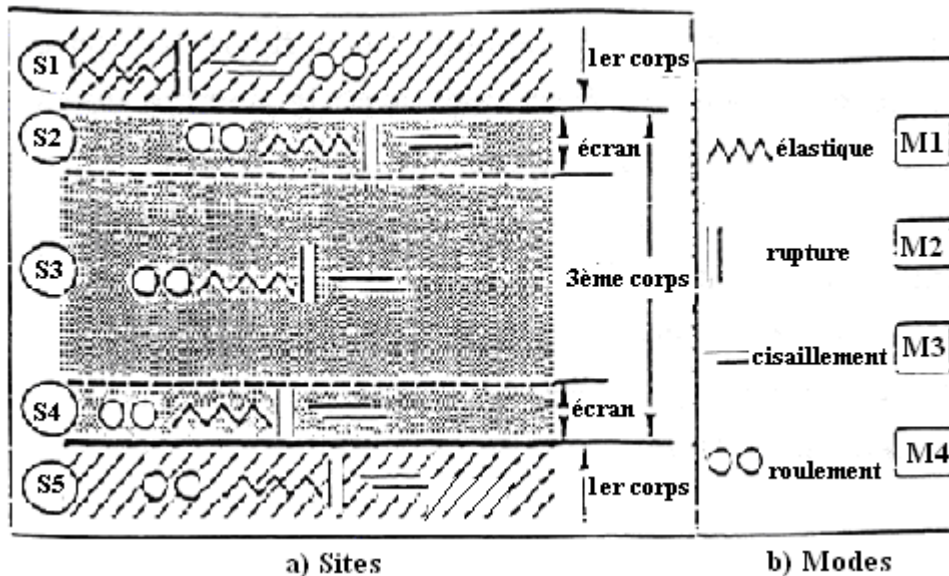


Figure 6 : Mécanismes d'accommodation de vitesse [BERT88a].

Sites  $S_i$  : Interfaces où se fait l'accommodation.

- $S_1$  et  $S_5$  : les premiers corps qui participent à l'alimentation du troisième corps.
- $S_2$ ,  $S_4$  et  $S_3$  : le troisième corps proprement dit qui forme l'interface entre les massifs.

Modes  $M_i$  : Rhéologie du troisième corps

- $M_1$  élastique : déformation élastique réversible par définition
- $M_2$  rupture : par sollicitation en tension ou bien en compression au-delà de la limite de rupture, non réversible.
- $M_3$  cisaillement : écoulement irréversible du matériau.
- $M_4$  roulement : par formation de corps roulant à l'intérieur du contact.

On aura donc en tout 20 mécanismes possibles que l'on appellera les  $S_iM_j$ . On trouve des exemples de ces mécanismes dans la thèse de Berthier [BERT88a]. Un des mécanismes les plus rencontrés étant le cisaillement du troisième corps  $S_3M_3$ .

En fait à l'intérieur d'un contact, on peut avoir plusieurs SiMj et / ou une évolution de ces mécanismes au cours du temps par modification tribo-chimique, modification des paramètres d'entrée etc....

On retrouve très bien cette variation sur la figure 7 qui représente l'évolution du coefficient de frottement avec le nombre de cycles. On distingue très bien les différentes étapes :

- élimination des écrans ( $S_2, S_4$ )
- interaction entre premiers corps ( $S_1, S_5$ ),
- création de débris : passage de 2 à 3 corps,
- évolution des débris.

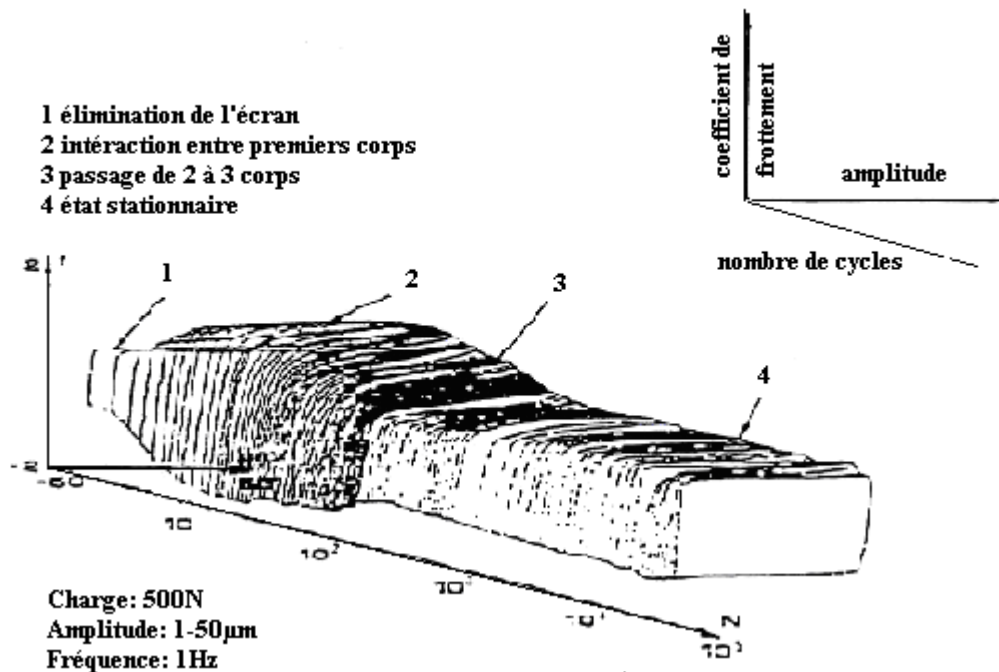


Figure 7 : Courbe « fdn » [BERT88a].

### II-3-USURE DES CERAMIQUES.

Il faut bien noter ici que, si l'on se place dans des conditions douces où les contraintes sont faibles, le frottement n'entraîne pas forcément une usure des matériaux. Pour des conditions plus sévères, les surfaces vont être détériorées avec émission de particules.

De nombreuses études concernant l'usure des céramiques ont été effectuées mais la majorité d'entre elles concernent des contacts céramique – métal et non céramique-céramique. De

plus, le rôle et l'importance du 3<sup>ème</sup> corps sont souvent oubliés et l'on se borne aux simples mécanismes d'usure des surfaces.

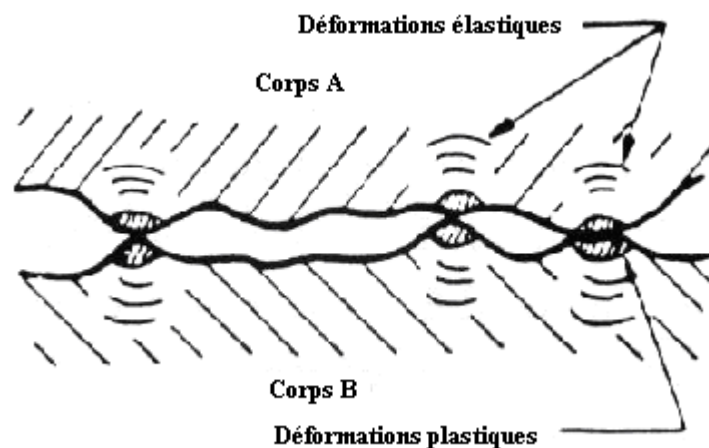
En fait par leur nature même, les céramiques sont peu sensibles, à température ambiante, aux phénomènes de déformation plastique ; le caractère fragile des céramiques apparaît comme le facteur le plus déterminant pour leur comportement au frottement. Leur résistance à l'usure est intuitivement liée à leurs propriétés mécaniques, telles que les résistances à la rupture ( $\sigma_R$ ), à la propagation des fissures ( $K_{IC}$ ) ou à la dureté (H).

Cet aspect de l'usure lié aux propriétés macroscopiques des matériaux peut être opposé à un aspect microscopique qui tient compte de l'effet de la microstructure et de l'environnement tout en mettant l'accent sur le rôle que peut jouer le troisième corps.

### II-3-1-Modes d'usure

La réponse d'un matériau à une contrainte extérieure va dépendre de sa valeur :

- Pour des contraintes modérées les atomes sont déplacés par déformation élastique : pour des contraintes plus élevées, la déformation devient plastique (figure 8). Sachant que la dureté est mesurée grâce à la trace laissée par un indenteur pyramidal sur la surface, elle renseigne donc sur la résistance à la déformation plastique.



**Figure 8 : Déformation élastique et plastique lors d'un contact.**

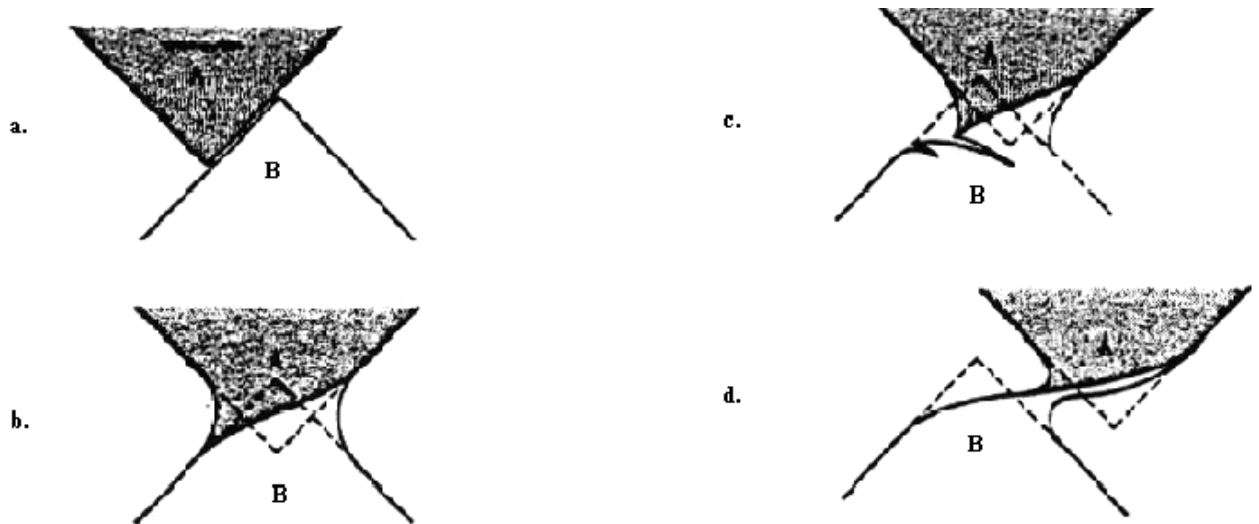
- La fracture intervient lorsque les contraintes de tension ou de cisaillement sont supérieures à la contrainte moyenne (arête, tête de fissures, vides non sphériques). La

résistance à la fracture est appelée ténacité, elle est reliée à la force des liaisons atomiques ainsi qu'à la dureté.

On définit ici les différents modes de dégradation des surfaces céramiques, cas particuliers des modes cités dans la partie (destruction de la surface) :



Usure adhésive : ce mode d'usure se produit lorsque des liaisons adhésives fortes s'établissent au niveau des jonctions entre les aspérités de deux premiers corps. Il y'a ensuite déformation puis rupture de ces jonctions, on a alors transfert de l'un des massifs sur la surface opposée (figure 9). L'intensité de l'usure va dépendre de ce transfert.



**Figure 9 : Usure adhésive. a- formation des liaisons adhésives, b- déformation plastique, c- rupture par cisaillement, d- rupture en tension [FAY87].**



Usure abrasive : c'est un phénomène essentiellement mécanique qui résulte de l'action d'une particule dure ou d'une aspérité dure de la surface antagoniste. Elle conduit à la formation d'un sillon avec ou sans émission de particules (figure 10). L'usure sera contrôlée par la pression appliquée qui fera prédominer les mécanismes de ruptures ou de déformation plastique. Si les contraintes sont faibles, on aura seulement un polissage (les particules sont émoussées et schématiquement sphérique).

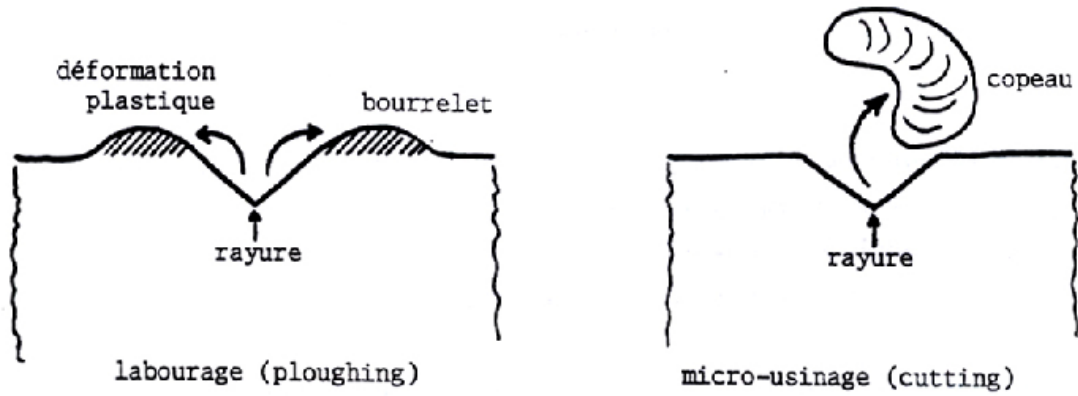


Figure 10 : Formation d'une rayure sur une surface.

➔ Usure par délamination : elle résulte de l'application cyclique d'efforts de compression et de cisaillement lors d'interactions répétées d'aspérités. L'émission de particules se fait par fissuration amorcée en sous-couche : lorsque les fissures atteignent la surface, elles créent des particules souvent de forme lamellaires (figure 11).

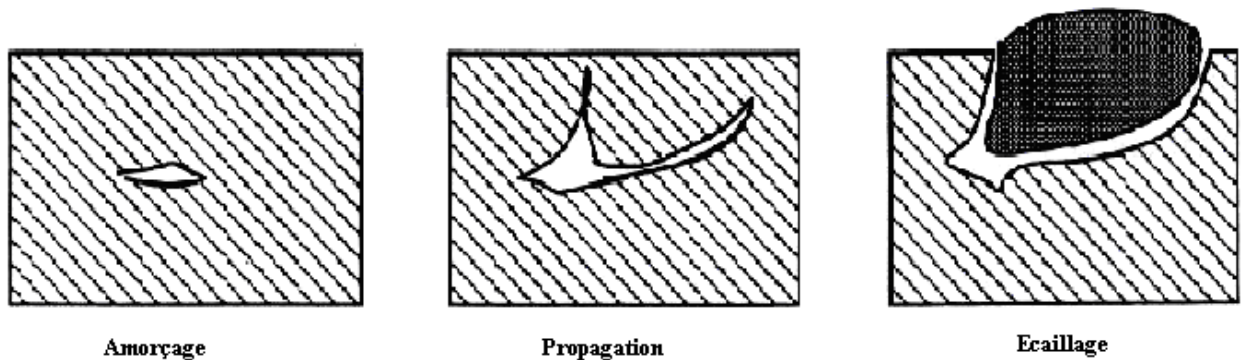


Figure 11 : Mécanisme de délamination.

### II-3-2- Aspect macroscopique

En ce qui concerne cet aspect de l'usure, de nombreux modèles ont été mis au point et semblent concorder avec les résultats expérimentaux. La notion de seuil de fracture est très importante. Elle entraîne en effet une modification des mécanismes d'usure ainsi qu'une augmentation de la sévérité de cette dernière, d'où la définition d'une charge seuil  $P$  [EVAN80].

$$P = \xi \frac{K_{Ic}^4}{H_v^3} f\left(\frac{E}{H}\right) \quad \text{équation II-1}$$

Où

H: dureté Vickers

$K_{IC}$  : ténacité ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )

E : module de Young (GPa)

$\xi$  : constante fonction de la nature des fissures.

En fait, on observe de manière générale que les matériaux présentant une combinaison optimale (ténacité et dureté élevées), sont les plus résistants à l'usure. Cependant, il reste une certaine ambiguïté quant au rôle de la dureté. En effet, même si une forte dureté diminue le taux d'usure, la force seuil est également diminuée par une augmentation de la dureté, ce qui peut alors entraîner localement une augmentation de l'usure.

Ceci a été repris par Gueroult et al [GUER94] qui proposent un état de l'art tenant compte des différents modèles. Il est possible d'optimiser les propriétés mécaniques par un usinage adapté, qui évite la création de trop nombreux défauts superficiels, et ainsi augmenter la résistance à l'usure. Les conditions surfaciques affectent cependant seulement les premiers instants de l'usure ; dès que la couche usinée est éliminée, on atteint un état stationnaire.

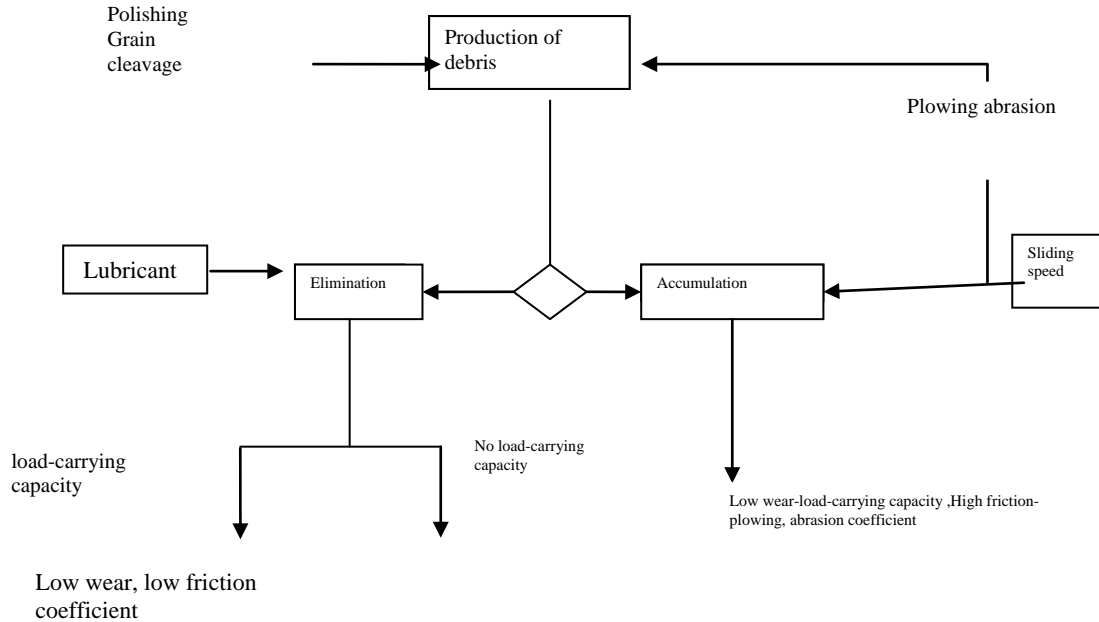
### II-3-3-Aspect microscopique

Des différentes études faites sur le frottement des céramiques, on retiendra encore une fois le travail de Gueroult et al [GUER94] qui regroupe différents matériaux. Citons tout d'abord le rôle prépondérant de l'interface, puisque les principaux mécanismes d'usure sont amorcés en surface. La présence de films adsorbés ou de lits de poudre peut modifier la nature et le rôle de l'interface et au final, l'usure du matériau.

Les observations, sur le troisième corps, faites précédemment (partie tribologie) se retrouvent bien sur dans le cas des céramiques [GUER94, GODE 86, DENA90], où le troisième corps est alors principalement constitué des débris d'usure qui conservent un caractère abrasif.

On retrouve les mêmes mécanismes de formation des débris à partir des premiers corps. Ces débris vont ensuite évoluer en forme et taille dans l'interface avant d'avoir un comportement propre, duquel dépendra directement la sévérité de l'usure.

Le devenir des débris (élimination ou augmentation dans le contact avec une augmentation du coefficient de frottement) est fonction des conditions du test. [DENA90, DENA86]. On retrouve cela dans la figure 12.



**Figure 12 : Devenir et influence des débris [DENA90].**

La vitesse, par exemple, influe également sur le comportement de ces débris. Pour des vitesses faibles, les débris créés sont trop peu nombreux pour avoir un effet de portance, pour des vitesses élevées ils sont éliminés du contact (figure 13).



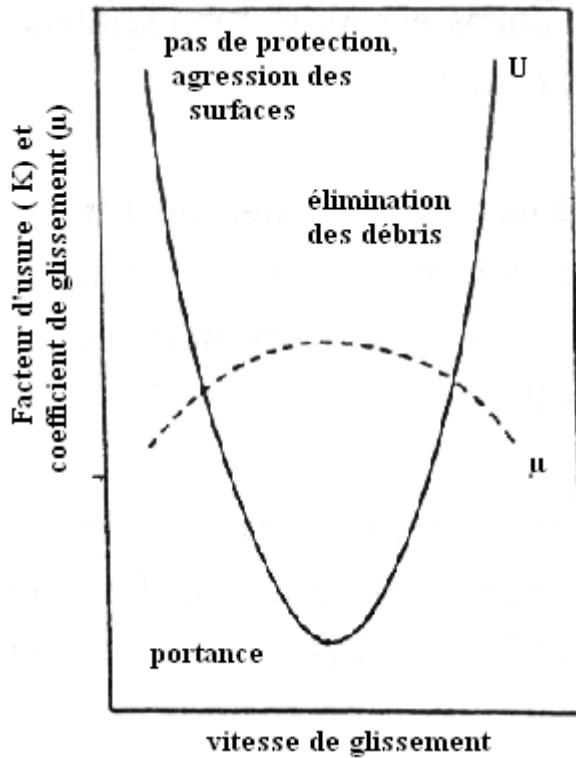


Figure 13 : Influence de la vitesse sur l'usure [DENA86].

La microstructure intervient également dans la résistance à l'usure principalement par la concentration en défauts. En effet, la porosité ou les joints de grains peuvent bloquer les glissements, on peut alors avoir production d'une fissure qui se propage et entraîne un écaillage ou inversement arrêt de la propagation par division de la fissure. De même, des grains sphériques diminuent l'usure car la concentration en défauts est moindre.

La température intervient aussi dans l'usure, notamment par l'élimination des films adsorbés. L'environnement peut modifier la résistance des matériaux : la présence d'eau peut ainsi déstabiliser les céramiques oxydes ; les lubrifiants peuvent, eux, conduire à une attaque des joints de grains [FISC92, BUCK84].

## II-4- USURE DES ALUMINES

### II-4-1-Mécanismes d'usure

L'usure abrasive des matériaux fragiles peut être divisée en deux régimes. Dans le cas des situations d'usures sévères impliquant des contacts hautement chargés et de grandes particules abrasives, l'enlèvement de matière se produit essentiellement par rupture fragile. Tandis que dans les conditions d'usure douce (polissage), le matériau est enlevé par l'un des processus de déformation plastique [MOOR 78, MOOR81].

Les grandes particules abrasives sont capables (produisant une charge normale suffisante à la surface du matériau testé) de conduire à des indentations ou des rayures de taille suffisantes (rayon de ces particules supérieur à une taille critique  $C^*$ ) et amorcer des fissures. Les particules avec un rayon plus petit que  $C^*$  ne peuvent pas induire de fractures puisqu'elles ne peuvent pas produire d'indentations assez grandes. De même, les valeurs de la charge normale sur chaque particule abrasive ou aspérité doivent atteindre une valeur critique  $P^*$  pour produire des fractures. Puisque le nombre de particules ou d'aspérités qui touchent la surface par unité d'aire est donné par  $N$  proportionnel à  $D^{-2}$  [MOOR78], ou  $D =$  diamètre des particules, les grandes particules produiraient de faibles valeurs de  $N$ . Ainsi il est raisonnable de supposer qu'une taille moyenne de particule existe, au delà de laquelle les charges au niveau du contact/tailles d'indentation sont suffisantes pour causer la fracture de la surface d'usure.

La transition « ductile-fragile » de l'usure est importante car elle est accompagnée par une augmentation rapide du taux d'usure [MOOR80]. Les matériaux qui résistent bien dans un régime d'usure, présentent souvent une résistance moindre dans un autre [EVAN81]. Ainsi, en plus des variables qui contrôlent les taux d'usure dans chaque régime,  $P^*$  et  $C^*$  sont des paramètres importants.

Pour le régime contrôlé par la fracture, Evans [EVAN 81] suppose que la formation de débris se produit en premier lieu par l'intermédiaire des fractures d'indentation au contact des aspérités, de la combinaison des fissures médianes /radiales et , plus spécialement, des éclats latéraux entraînant l'enlèvement du matériau..

Diverses analyses mécaniques de fractures appliquées à cette situation ont été tentées parmi lesquelles celle d'Evans [EVAN 81] qui prédit une expression pour le volume de matériau enlevé par unité de distance parcourue ( $W$ ) :

$$W \text{ proportionnel à } P^{9/8} K_{IC}^{-1/2} H^{-5/8} (E/H)^{4/5} \quad \text{équation II-2}$$

Evans [EVAN81] rapporte de bonnes corrélations entre le paramètre  $K_{IC}^{-1/2} H^{-5/8}$  et les taux d'usures déterminés dans le cas du meulage au diamant et des expériences de sciages sur une variété de céramiques. Par ailleurs, Moore et King [MOOR80] rapportent une faible corrélation entre un paramètre similaire  $K_{IC}^{-3/4} H^{-1/2}$  et des taux d'usure durant l'abrasion par

des papiers SiO<sub>2</sub> et SiC. Un facteur important dans leurs expériences pourrait être la dégradation des particules abrasives, particulièrement l'abrasif silice, plus tendre que les matériaux testés lorsque ceux-ci sont très durs [RICH68].

### **II-4-2- Théorie du troisième corps.**

Rappelons ici que l'usure peut se séparer en plusieurs étapes à savoir la formation des débris, leur évolution dans le contact, leur comportement (évacuation ou accumulation). Les débris ont ainsi une action mécanique très importante et contrôlent l'usure ainsi que la réponse au frottement.

Denape [DENA90] a montré que les débris se compactaient en films surfaciques denses à partir de grains arrachés des surfaces. Une quantité constante de débris conduit à une stabilisation du coefficient de frottement et une augmentation de ce coefficient traduit une phase de compaction alors qu'une diminution reflète une élimination de débris. En fait, il y a souvent accumulation de débris jusqu'à une valeur maximale correspondant à un état stationnaire.

Comme précédemment, on peut dire que l'action agressive ou protectrice des débris dépend essentiellement de la quantité piégée dans le contact et que le troisième corps aura soit un rôle lubrifiant soit un rôle abrasif. Le devenir du troisième corps va être modulé par divers facteurs que nous allons étudier maintenant.

### **II-4-3-Paramètres, facteurs d'usure**

De même que la transformation de phase ou les débris d'usure, les paramètres intrinsèques ou environnementaux ont une influence sur l'usure. Les paramètres suivants affectent l'usure simultanément, ce qui rend la compréhension et la modélisation difficiles :

- Taille des grains
- Porosité
- Propriétés mécaniques (dureté, ténacité)
- Vitesse de frottement
- Charge
- Environnement
- Traitement de surface
- Géométrie du test

### II-4-3-1-Rôle de la taille des grains sur l'usure

L'étude de l'influence de la taille des grains sur l'usure dans un essai à la rayure a montré une décroissance du volume usé avec la taille des grains sur de nombreuses céramiques :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [WU85a]. La figure 14 montre une croissance linéaire de la résistance à l'usure en fonction de l'inverse de la racine de la taille des grains.

L'extrapolation de cette courbe à une taille de grains infinie donnerait une usure supérieure à celle des monocristaux. Ceci peut s'expliquer par la présence de joints de grains fortement sollicités par les contraintes résultant des anisotropies d'élasticité des grains qui conduisent à une fissuration n'apparaissant pas dans les monocristaux. Le phénomène est encore plus marqué pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , matériau à structure trigonale où, en sus des anisotropies d'élasticité interviennent des anisotropies de dilatation thermique.

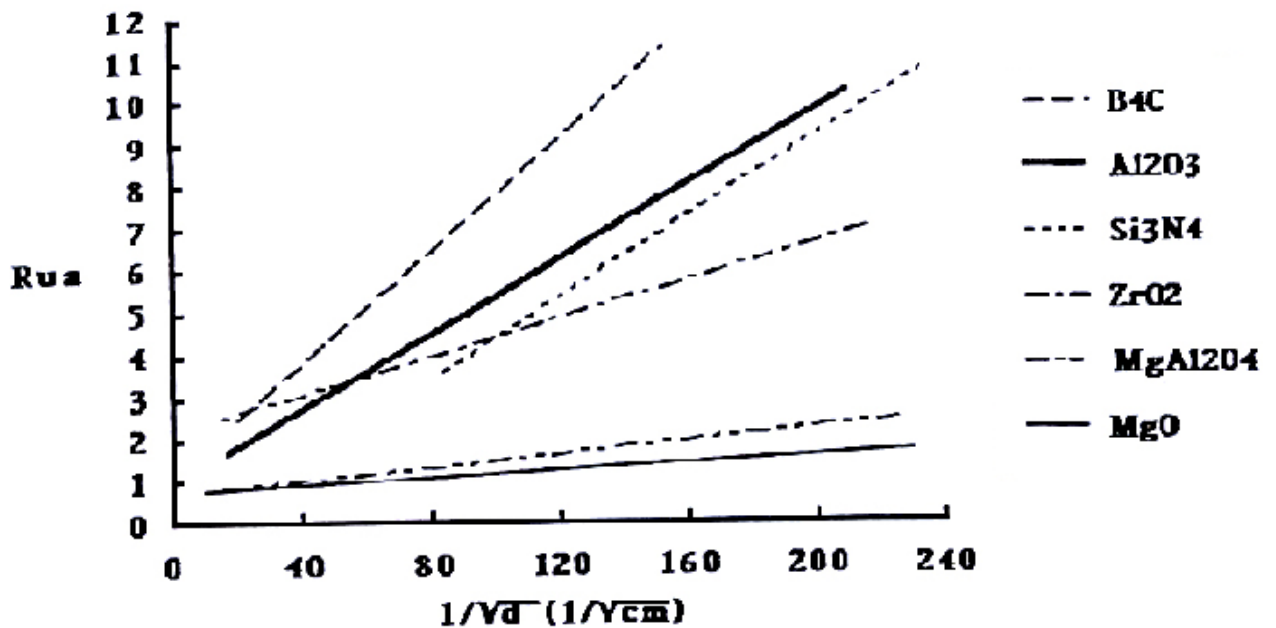


Figure 14 : Influence de la taille des grains ( $d$ ) sur la résistance à l'usure abrasive ( $R_{ua}$ ) lors d'un essai à la rayure [WU85a].

Une étude de CHO et al [CHO89] met en évidence l'influence de la dilatation thermique entre joints de grains et grains sur les mécanismes de microfracture de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ . Ces auteurs comparent les cicatrices d'usure obtenues après frottement lubrifié à l'huile d'une bille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à une charge de 450 N sur 3 plans en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  de diverses tailles de grains, disposés en configuration tétraédrique autour de la bille (Figure 15).

Après une durée de frottement critique fonction de la taille des grains, l'usure augmente rapidement. Cette transition brutale reflète un changement de mécanisme d'usure : d'abord contrôlée par un phénomène de déformation plastique du matériau correspondant à un régime d'usure douce de l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , la cause principale d'usure devient alors la fracturation.

Cette transition vers un régime d'usure sévère intervient plus rapidement pour les alumines à grosses granulométries que pour celles à faibles granulométries.

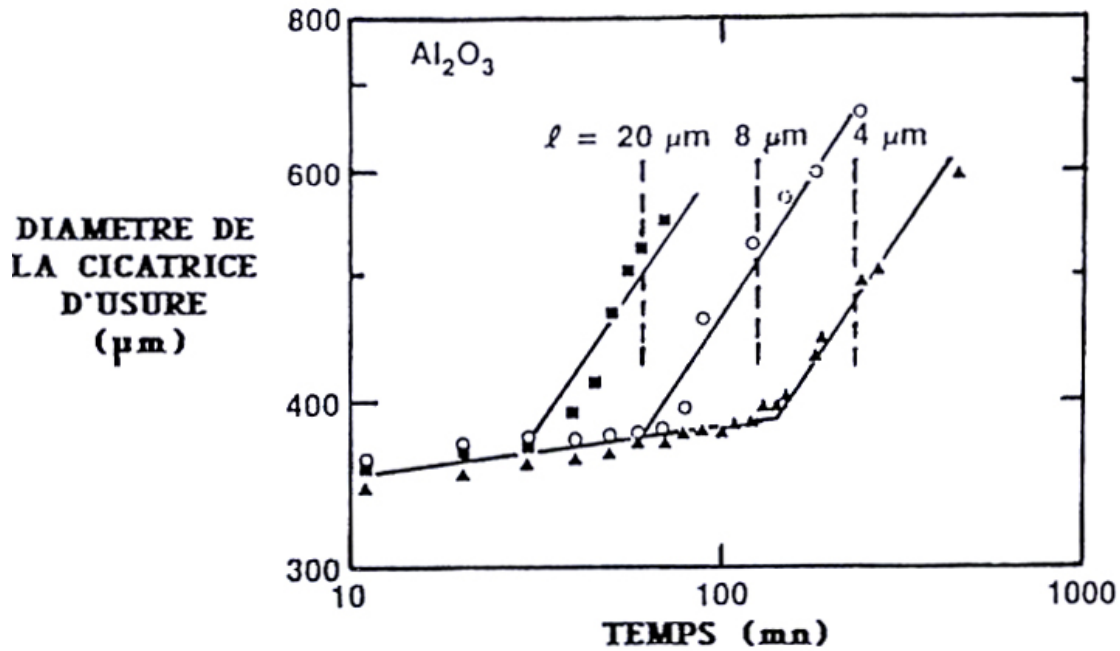


Figure 15 : Evolution de la taille des cicatrices d'usure sur des plans d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  de diverses tailles de grains en fonction du temps. Contact lubrifié bille  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\Phi$  12mm) / plan  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  ( $P_m = 1,9 \text{ GPa}$ ) [CHO89].

CHO et al [CHO89] attribuent la propagation spontanée des fissures à l'action combinée d'un champ de contraintes dû à la pression de contact  $\sigma_D$  et d'un champ de contraintes internes  $\sigma_I$ .  $\sigma_I$  qui apparaît durant le frittage du fait de la différence de dilatation thermique entre grains et joints de grains et est indépendant de la taille des grains.

L'équilibre mécanique du système nécessite que la somme des champs de contraintes ( $\sigma_D + \sigma_I$ ) n'induit pas de facteur d'intensité de contrainte supérieur à la ténacité des joints de grains. Dans le cas contraire, des phénomènes de fracturation apparaissent. En supposant la taille des défauts cristallographiques induits par le frottement proportionnelle à la taille des grains  $d$ , CHO et al [CHO89] proposent une relation permettant le calcul du champ des contraintes critiques  $\sigma_D$  conduisant à la propagation des fractures et donc à une usure sévère :

$$\sigma_D = \sigma_I [(d^*/d)^{1/2} - 1] \quad \text{équation II-3}$$

Avec  $d$  : diamètre moyen des grains

$d^*$  : diamètre critique de propagation spontanée du fait de la seule dilatation thermique ( $\sigma_D = 0$ ),  $d^* \text{ Al}_2\text{O}_3 = 400\mu\text{m}$ . [CHO89].

Plus la granulométrie de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est fine, plus la valeur du champ de contraintes nécessaire à la fracturation  $\sigma_D$  est élevée ; le régime d'usure sévère est alors retardé.

L'analyse du champ de contraintes permet une évaluation empirique du volume usé  $V$  (en  $\text{m}^3$ ), prenant en compte la taille des grains par l'intermédiaire de  $\sigma_D$  [WANG90] :

$$V = C \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_D} \times \frac{W}{H} \quad \text{équation II-4}$$

Avec

$W$  : charge normale appliquée (N).

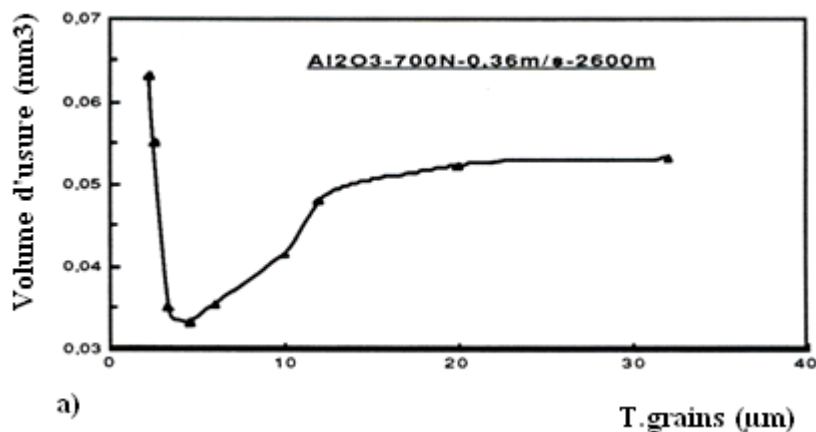
$H$  : dureté du matériau (Pa)

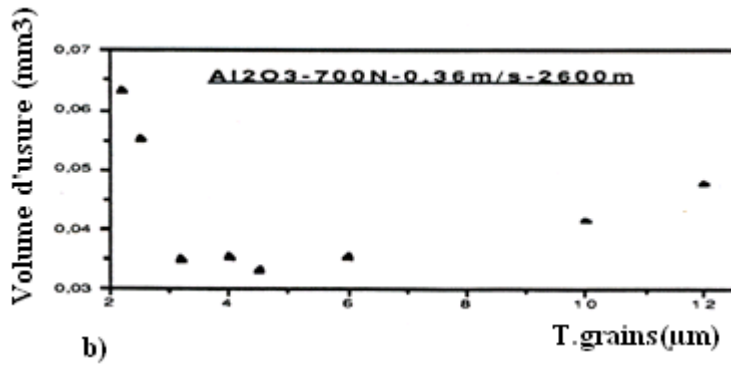
$C$  : constante (m)

$\sigma_{\max}$  : contrainte maximum de traction induite par le frottement.

$\sigma_D$  : champ de contrainte du aux défauts induits par le frottement et calculé d'après la relation II-3.

Benadallah [ABDA90] a montré qu'un optimum de la résistance à l'usure a été trouvé en fonction de la taille de grains d'alumine (Fig. 16). Cet optimum (résistance maximale à l'usure) correspond à une taille de grains comprise entre 3 et  $10\mu\text{m}$ , sous la charge de 700N.





**Figure 16 : Influence de la taille de grains sur l'usure de l'alumine pour une distance parcourue de 2600m, dans l'eau sous une charge de 700N.**

**a) D de 2 à 32 µm ; b) détail de a) : D de 2 à 12µm. [ABDA90]**

L'amélioration de la résistance à l'usure est due au changement du mode de fracture quand la taille de grains augmente. En effet, l'observation des fissures autour de l'indentation Vickers sur ces matériaux [LIAN87], montre qu'il y a un changement de mode de rupture vers des tailles de grains moyennes (autour de 5µm). Une grande densité de microfissures a été observée le long des joints de grains au sein de ces alumines à grains fins ( $D < 3\mu\text{m}$ ). Lorsque la taille de grains augmente ( $D > 5\mu\text{m}$ ), la densité de microfissures diminue, et les fissures se propagent à la fois à travers les grains et le long des joints de grains.

La transition intergranulaire/transgranulaire correspond donc à des tailles de grains voisines en frottement et lors des essais de mécanique classique (indentation, flexion, ...)

Un mode de rupture transgranulaire ou mixte (trans+ intergranulaire) semble donc être moins néfaste que le mode intergranulaire. Quand les ruptures sont exclusivement du type intergranulaire, celles-ci conduisent à une usure élevée et à un arrachement massif des grains.

Si pour de meilleures propriétés mécaniques, des grains fins sont préférables, il en est autrement en frottement car ceux-ci entraînent une usure élevée.

#### *II-4-3-2-Rôle de la porosité*

Les propriétés mécaniques et tribologiques des alumines diminuent avec la porosité. WU et RICE [WU85b] observent une variation exponentielle de l'usure avec la porosité, ils notent une augmentation importante du volume usé pour les porosités supérieures à 20%. Cette valeur de porosité, critique en ce qui concerne le régime d'usure n'est pas caractéristique pour les autres propriétés mécaniques, dureté H, ténacité  $K_{IC}$ , et module d'Young E (Figure 17).

L'augmentation du volume usé semble due, d'après ces auteurs, à une densification de la matière sous la trace de frottement. Les auteurs interprètent ce phénomène par un frittage sous charge de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  du fait de l'élévation de température lors du frottement et des hautes pressions sous l'indenteur. Cette hypothèse se trouve confirmée par le fait que la dureté (essais statiques) ne présente pas de modification de pente lors de l'augmentation de la porosité.

La porosité n'intervient pas sur l'usure du seul fait du nombre et du volume de pores [RICE85]. Leur forme et leur localisation sont aussi à prendre en compte. Les pores intragranulaires de formes généralement arrondies seront des sources ou des lieux d'ancrages de déformations par maillage ou glissement. Les pores intergranulaires, en forme de lentilles triangulaires aux points triples, favoriseront la concentration des contraintes et seront à l'origine des processus de fissuration.

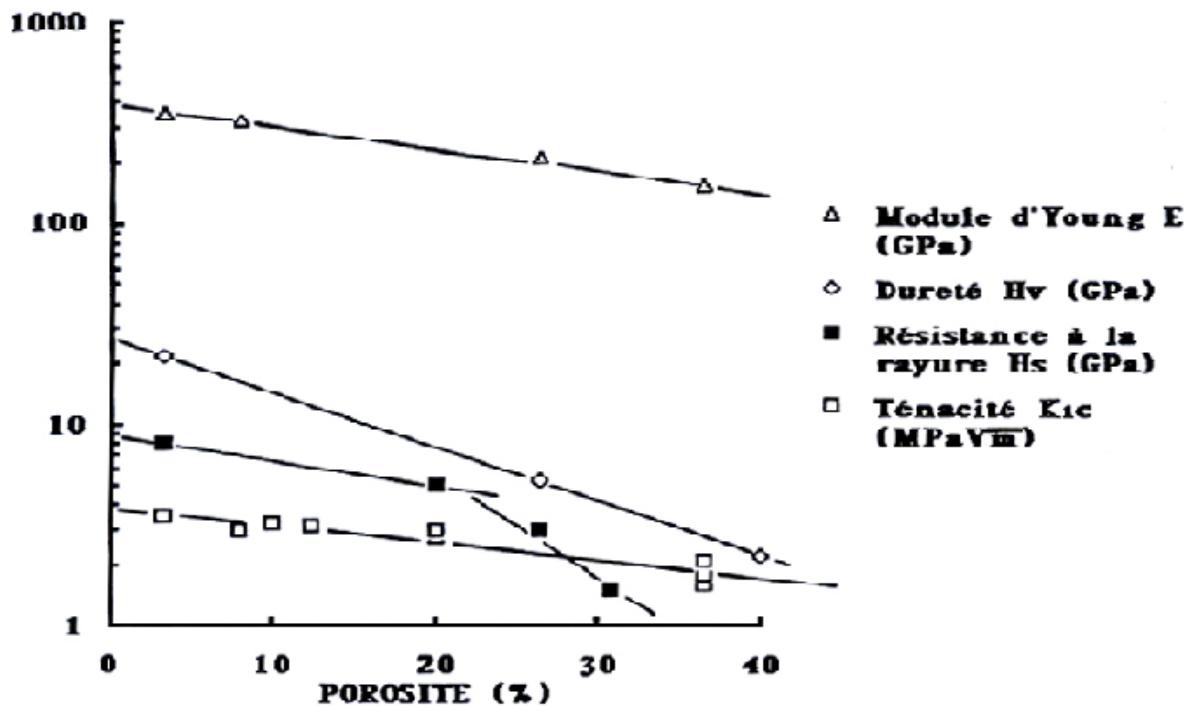


Figure17 : Variation des propriétés mécaniques, dureté Hv, ténacité  $K_{IC}$ , module d'Young E, et résistance à la rayure Hs avec la porosité [WU85b].

Pour Abdallah [ABDA90], la porosité explique en partie les fortes usures de l'alumine à faible taille de grains ( $2,2\mu\text{m}$ ). La porosité qui est considérée comme défaut localisé, constitue



des chemins préférentiels pour la propagation des fissures et des ruptures inter et intragranulaires (PSZ, alumines).

### *II-4-3-3-Propriétés mécaniques*

Les auteurs ne sont pas d'accord, la plupart ont comparé la déformation plastique (dureté) et la fracture (ténacité). Seuls quelques uns comme Hooper et Morgan [HOOP89] affirment que la ténacité n'est pas un indicateur adéquat pour les performances mécaniques. Pour Woydt et al. [WOYD90] la ténacité est sans influence mais doit être maintenue suffisamment élevée pour ne pas réduire les propriétés mécaniques.

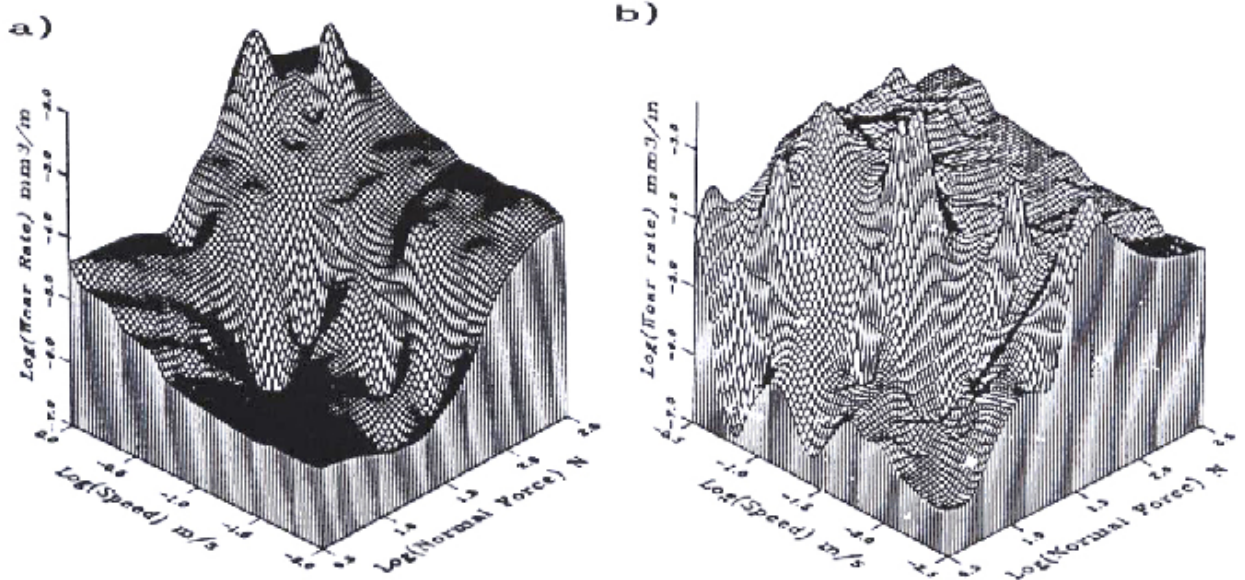
La majorité des chercheurs ont cependant trouvé que la ténacité avait une influence dominante sur la résistance à l'usure, [BECK 85, ISHI87, FISC88-89, ABDA89, WANG92]. Il faut noter que des facteurs d'ordre 1200 ont parfois été trouvés entre des matériaux à ténacité variables. Ficher et al. [FISC88] ont montré que la résistance à l'usure est proportionnelle à la puissance quatre de la ténacité, l'usure se faisant par fracture dans le matériau fragile et par déformation plastique dans le matériau tenace. Ceci vient confirmer les travaux de Becker [BECK85] qui a démontré que des blocs de céramique tenace pouvaient supporter des charges plus élevées sans macro-ecaillage ou macro-fissuration que des blocs de céramiques à faible ténacité. C'est une plus grande sensibilité à la microfracture de la surface qui, pour [WANG92], est responsable de l'influence de la ténacité sur la résistance à l'usure des matériaux céramiques.

Medevielle [MEDE96] a déduit de son étude, que la dureté semblait être un facteur plus déterminant que la ténacité. De manière générale plus les céramiques sont dures, moins elles sont usées.

### *II-4-3-4-Vitesse et charge*

On fait intervenir ici indirectement la géométrie des tests, car l'influence de la vitesse et de la charge est fonction de cette géométrie. Grâce au concept des cartes d'usure, WANG et HSU [WANG91] ont pu mettre en évidence différentes régions d'usure, chacune correspondant à un mécanisme majoritaire (Fig18). Ces cartes permettent d'établir les relations liant les conditions expérimentales aux transitions faible-fort taux d'usure. Une approche semblable a été développée par ASHBY et al. [ASHB90] pour les métaux. Elle permet d'établir des cartes de température (flash et moyenne) lors du frottement pion/plan. Il est possible d'utiliser les résultats obtenus pour évaluer les températures flash et moyenne

dans le cas du frottement  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . Les élévations de température qui en résultent sont susceptibles d'expliquer l'augmentation brutale du taux d'usure en frottement sec pour de faibles charges appliquées et des vitesses de frottement élevées ( $V=0.2$  m/s).



**Figure 18 : Carte d'usure du frottement bille / plan  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  sur elle-même dans diverses conditions expérimentales [WANG91].**

**a) à sec.**

**b) immergée dans l'eau.**

En frottement sec (Figure 18a),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  montre une transition rapide vers des fortes usures pour des conditions expérimentales, vitesses et charges appliquées, peu sévères. La figure 18b représente l'usure due au frottement  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  dans l'eau ; cette carte illustre bien le rôle complexe de l'eau vis-à-vis de l'usure. L' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  se transforme sous l'effet du frottement en une alumine de transition [GAT89, HINE79] qui réagit pour donner différents oxydes. La comparaison des cartes de mécanismes d'usure obtenues dans l'eau et à sec (Fig19) montre l'apparition en régime lubrifié d'un domaine où le film tribochimique joue un rôle protecteur.

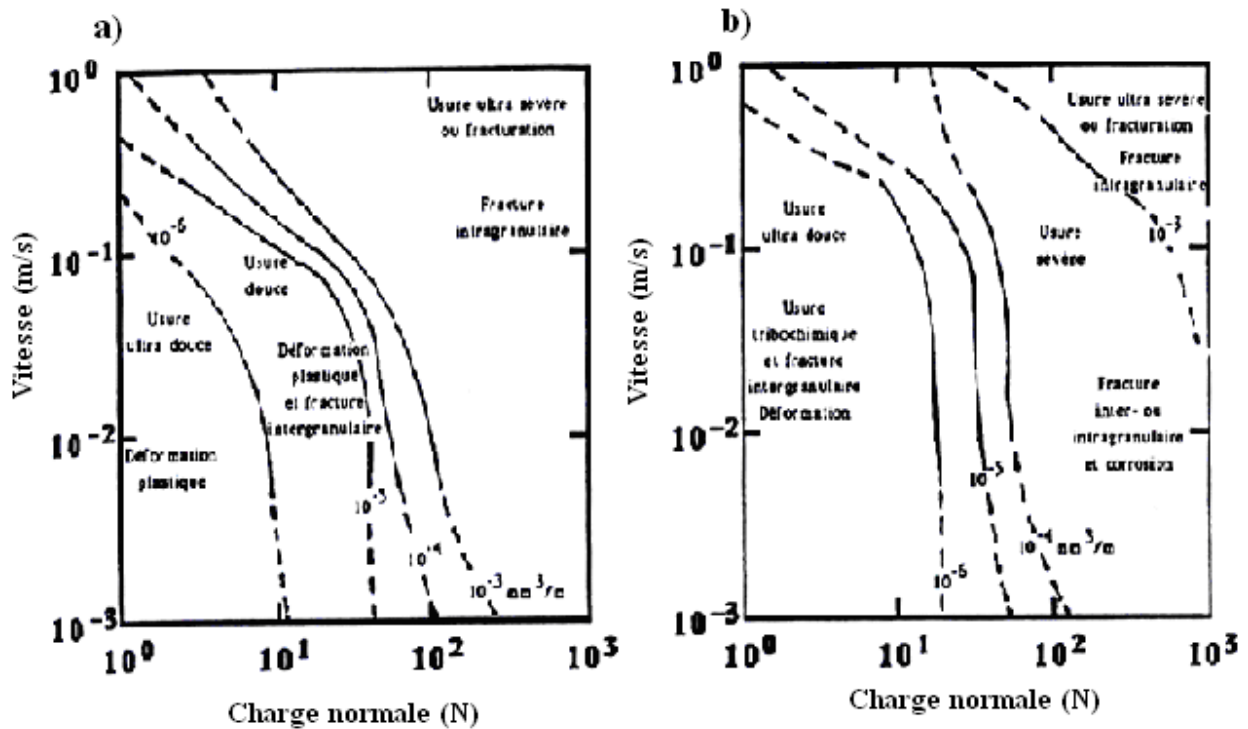


Figure 19 : Cartes de mécanismes d'usure du frottement  $Al_2O_3-\alpha / Al_2O_3-\alpha$  [WANG91]

- a) à sec
- b) immergé dans l'eau

Aux faibles vitesses ( $<0.4\text{m/s}$ ) [ABDA90], les débris créés dans le contact ne sont pas très sollicités, ils sont peu évacués et leur création est réduite d'autant. Ces débris parviennent même à se maintenir aisément dans l'interface lors d'une cinétique convenable. Une portance peut donc s'établir et conduire par-là même à la réduction de l'usure de la céramique.

Aux vitesses élevées, la rotation du cylindre éjecte la majorité des particules d'usures hors du contact et empêche leur recyclage : la stabilité du 3<sup>ème</sup> corps est diminuée. L'éjection des débris hors du contact implique que d'autres vont se créer au détriment des surfaces frottantes qui seront de nouveau mises à contribution.

Le 3<sup>ème</sup> corps n'est dans ce cas pas suffisamment épais pour maintenir une séparation des surfaces frottantes, et on assiste à une augmentation importante du volume d'usure. L'évolution du coefficient de frottement est dictée par le nombre de débris d'usure présents dans l'interface : le coefficient de frottement est important aux faibles vitesses et chute aux vitesses élevées.

## **CHAPITRE III**

### **THEORIES DU CLAQUAGE ET PHYSIQUE DES ISOLANTS CHARGES**

Il est intéressant dans un premier temps de reprendre les grands principes des différentes théories sur le claquage.

### III-1-BREFS RAPPELS SUR LES THEORIES CLASSIQUES DU CLAQUAGE.

L'application d'un champ électrique élevé à un matériau diélectrique peut entraîner le mouvement de porteurs de charges, l'injection de charges à partir des électrodes, ou encore une multiplication du nombre de charges, et la formation d'une charge d'espace. Selon les circonstances, plusieurs de ces événements peuvent se combiner et être à l'origine de la détérioration du matériau. Différents mécanismes peuvent être avancés pour expliquer le phénomène du claquage.

- Claquage intrinsèque

Dans des conditions de laboratoire très bien contrôlées, si un échantillon homogène est soumis à une tension qui augmente régulièrement, un faible courant commence à circuler, et augmente jusqu'à une valeur seuil. Quand la montée en tension se poursuit, on arrive à une étape où le courant croît brusquement à partir de la valeur seuil et le claquage se produit. Ce laps de temps très court (10-8s) [MOUL] pendant lequel le courant passe de quelques picoampères à plusieurs milliampères, suggère que le processus du claquage ait un caractère électronique.

Le claquage est généralement expliqué de la manière suivante. Quand le champ est appliqué, la faible quantité d'électrons en équilibre thermique dans la bande de conduction gagne en énergie cinétique. Si le champ reste faible, l'énergie peut être cédée au réseau par interaction avec les phonons. Mais si ce champ est intense, l'énergie cinétique acquise peut être suffisante pour ioniser les ions du réseau, et le nombre d'électrons participant au processus se voit alors augmenté rapidement. On parle alors de claquage par avalanche [ODW73], simplement défini par une cascade de collision ionisante sous champ électrique. Mais ce modèle est insuffisant puisqu'il n'explique pas la présence d'évènements catastrophiques quand le champ diminue ou même après qu'il soit coupé.

- Claquage thermique

La conductivité limitée en courant continu (DC) d'un bon diélectrique donne lieu à un échauffement par effet Joule. Sous des champs appliqués en alternatif (AC), d'autres types de dissipation d'énergie viennent s'ajouter (pertes diélectriques). Si la chaleur est générée dans le diélectrique plus vite qu'elle ne peut être dissipée dans l'environnement, l'augmentation de la température qui en résulte mène alors à une augmentation de la conductivité et à une perte du caractère diélectrique. De telles conditions peuvent ainsi mener à un phénomène qui s'emballe et qui aboutit à la destruction locale du matériau.

Aucune description théorique réaliste n'a pu être établie car les relations permettant de connecter le mouvement de la charge en fonction du champ et de la température ne sont pas suffisamment définies. Il faut de même savoir que les variables qui déterminent le claquage thermique peuvent aussi bien être des propriétés propres au matériau comme la conductivité thermique et le facteur de perte que des paramètres expérimentaux tels que la fréquence, les dimensions des échantillons et le transfert de chaleur dans l'environnement. En pratique, le manque d'informations précises concernant ces divers paramètres ne permet pas d'établir de relations valables.

Enfin, on peut remarquer que le terme claquage thermique est généralement réservé au cas où le processus du claquage peut être décrit en termes de propriétés thermiques du diélectrique. Mais beaucoup de mécanismes de claquage résultent en une destruction du matériau par fusion locale, alors que leurs origines ne sont pas thermiques. Ils ne peuvent donc pas entrer dans cette catégorie.

- Claquage par décharges

Ce phénomène est d'une grande importance pour les céramiques puisqu'il trouve son origine dans la porosité. Ici, l'existence de décharges dans le gaz occlus dans les pores est facteur déterminant. Le mécanisme de claquage par initiation au niveau des pores est généralement expliqué en utilisant l'analogie avec la rupture mécanique.

- Claquage selon la physique des isolants chargés

Ce modèle, plus récent, introduit la notion de charge d'espace, et propose un mécanisme de claquage lié aux phénomènes de piégeage – dépiégeage de charges dans le solide

diélectrique [NELS83]. Cette théorie ne prend pas seulement en compte la formation d'une charge d'espace intrinsèque au matériau (localisation de charges sous l'effet d'un champ électrique), mais aussi le développement de charges localisées à partir de phénomènes d'injection.

Les mécanismes de piégeage et de dépiégeage introduits ici sont cohérents avec les phénomènes de stockage et de relaxation plus ou moins brutale d'énergie, qui peuvent être observés. De plus, les mécanismes d'interactions avec les phonons devraient permettre de justifier la modification de la distribution des charges en fonction de la température.

### **III-2- PHYSIQUE DES ISOLANTS CHARGES**

#### **III-2-1-Matériaux diélectriques**

Un matériau diélectrique est défini comme étant une substance ne possédant pas d'électrons libres capables de transporter un courant électrique et dont la propriété fondamentale est d'être polarisable [LARO89].

Cette définition correspond au schéma de bandes des matériaux isolants avec un gap important entre la bande de valence entièrement remplie et la bande de conduction vide.

Dans ce cas, les électrons des couches périphériques sont suffisamment liés aux atomes pour ne pas pouvoir se déplacer dans le réseau.

Cependant, le système n'est pas totalement rigide et l'application d'un champ électrique aux bornes d'un échantillon diélectrique va perturber la position des différentes charges du réseau (électrons et ions).

Les barycentres des charges positives et négatives sont donc décalés ce qui fait apparaître des dipôles dans le cristal et polarise le milieu.

Suivant la nature des charges formant les dipôles, nous pouvons considérer deux types de polarisation [DURA66] : soit les nuages électroniques des ions se déforment, c'est la polarisation électronique, soit les ions se décalent de leur position d'équilibre, c'est la polarisation ionique.

Par ailleurs, ces phénomènes de polarisation peuvent apparaître sans appliquer de champ électrique.

En effet, il est possible de distinguer deux types de matériaux en fonction de la position relative de leurs charges positives et négatives [BLAI98]. Si les barycentres de ces charges coïncident, il n'existe, à l'équilibre, aucun dipôle dans le réseau : le matériau est dit non polaire. Si les barycentres ne coïncident pas, le matériau est dit polaire et présente une polarisation spontanée, les céramiques étant des matériaux non polaires.

Il est intéressant de noter qu'un matériau diélectrique est nécessairement isolant. Cependant, la réciproque n'est pas aussi évidente. En effet la théorie des bandes donne une représentation à un électron du réseau cristallin. Elle ne permet donc pas de prendre en compte la propriété fondamentale des matériaux diélectriques : la polarisation du réseau.

Ensuite, il existe deux grandeurs importantes pour caractériser les matériaux diélectriques : d'une part, la largeur de la bande interdite,  $E_g$  qui justifie qu'aucun électron du réseau ne puisse participer au transport de courant, d'autre part, la permittivité relative  $\epsilon_r$  qui correspond à la polarisabilité du solide.

Ces valeurs sont complémentaires et propres à chaque matériau diélectrique (Tableau3).

**Tableau 3 : Grandeurs caractéristiques de certains matériaux diélectriques [WYAT74].**

Matériau	Structure cristallographique	$E_g$ (eV)	$\epsilon_r$
Alumine ( $Al_2O_3$ )	hexagonale	9.0	10
MgO	cubique	7.8	9.7
Quartz ( $SiO_2$ )	hexagonale	9.1	4.5
Polyéthylène	Semi-cristallin		2.3

Ces grandeurs ont été définies théoriquement dans le cas des cristaux. Cependant, les matériaux amorphes ou semi-cristallins ont également une énergie de gap et une permittivité caractéristiques.



### III-3- CHARGES EN MOUVEMENT DANS LES ISOLANTS.

#### III-3-1-Introduction

Malgré leur caractère isolant, il est possible de créer ou d'introduire des charges dans les matériaux diélectriques. De nombreuses expériences ont prouvé que ces charges peuvent être piégées dans le réseau où elles constituent des charges d'espace. Le tableau 4 donne les valeurs, à température ambiante de la conductivité et de la mobilité des électrons dans du cuivre et de l'alumine de haute pureté. On note qu'il y a 23 ordres de grandeurs entre les deux conductivités mais que la mobilité est plus de deux fois plus élevée dans l'alumine par rapport au cuivre. Ces valeurs, qui pourraient surprendre, sont dues au fait que l'alumine contient bien moins d'un électron par  $\text{cm}^3$  qui sert à la conduction alors que le cuivre en compte environ  $4,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (tableau 4).

L'alumine a donc une conductivité très faible parce qu'elle n'a pratiquement pas de charges libres à conduire et non pas parce qu'elle est inapte à conduire les charges. Pour un matériau pur à grand gap, on a donc un état isolant, par manque de porteurs de charges.

**Tableau 4 : Conductivité  $\sigma$ , mobilité  $\mu$ , du cuivre et de l'alumine monocristalline pure.**

Caractéristiques	Cuivre	Alumine
$\sigma (\Omega\text{cm}^{-1})$	$5,8 \cdot 10^5$	$10^{-18}$
$\mu (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	80	200
$n (\text{e}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$	$4,5 \cdot 10^{22}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$

Le champ électrique lié à ces charges explique les problèmes rencontrés en microscopie électronique lors de l'observation d'échantillons isolants. En fait, ces charges d'espace sont étudiées par plusieurs techniques comme la mesure par calorimétrie [MOYA95], l'onde thermique [NOTI98], l'onde de pression [FARH94] ou la méthode miroir [VALL99].

Pour bien comprendre tous les mécanismes générés par la présence d'une charge d'espace dans un matériau diélectrique, il faut tout d'abord analyser les phénomènes de mouvements de charges (à courte distance) dans ces matériaux.

Considérons un matériau diélectrique parfait dans lequel on introduit un électron. D'après le principe d'exclusion de Pauli, cette charge supplémentaire ne peut se placer que sur le niveau

le plus bas de la bande de conduction. L'électron est donc libre de se déplacer dans tout le cristal.

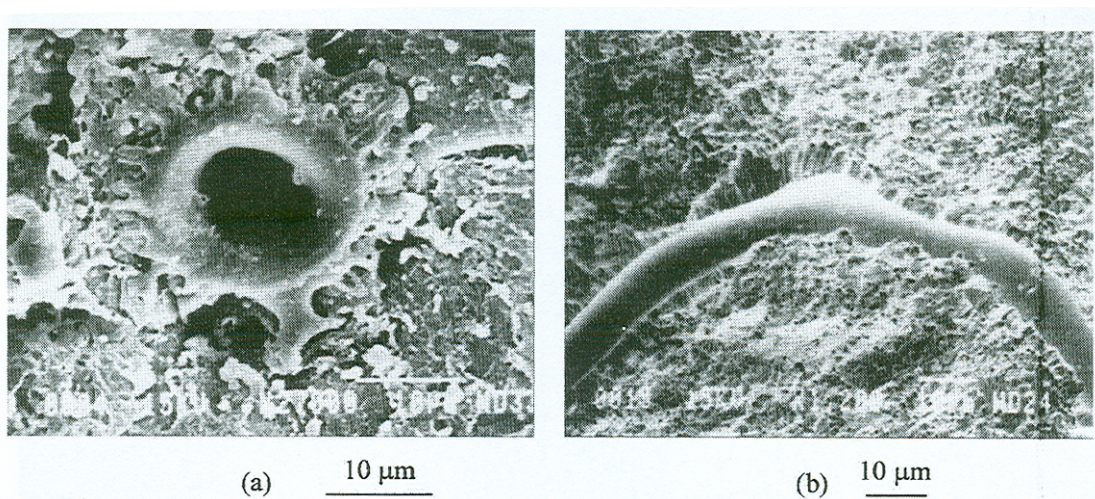
Or nous pouvons appliquer un raisonnement identique dans le cas des métaux.

Ce modèle de bandes rigides n'est donc pas suffisant car il ne prend pas en compte la polarisation des matériaux diélectriques. En fait, cette propriété fondamentale permet de faire les différences entre conducteurs et isolants. Comme la polarisation des matériaux diélectriques justifie l'apparition d'un champ électrique dans le solide ce qui n'est pas le cas des métaux.

Par ailleurs, certaines expériences ont montré que l'introduction d'une charge d'espace dans un matériau isolant modifie l'énergie interne du matériau et par conséquent l'équilibre thermodynamique du système.

Par exemple, au cours d'un essai de claquage la perforation des échantillons est associée à une fusion locale du cristal [GRES95] (Figure 20). D'autre part, des mesures par calorimétrie confirment le déséquilibre thermodynamique introduit par la présence d'une charge d'espace [MOYA95]

Là encore, la théorie des bandes ne suffit pas pour obtenir un bilan énergétique satisfaisant.



**Figure 20 : Claquage diélectrique d'une alumine polycristalline. On observe la fusion locale de l'alumine et la formation d'un conduit dans lequel va s'établir l'arc électrique[ LIEB01].**

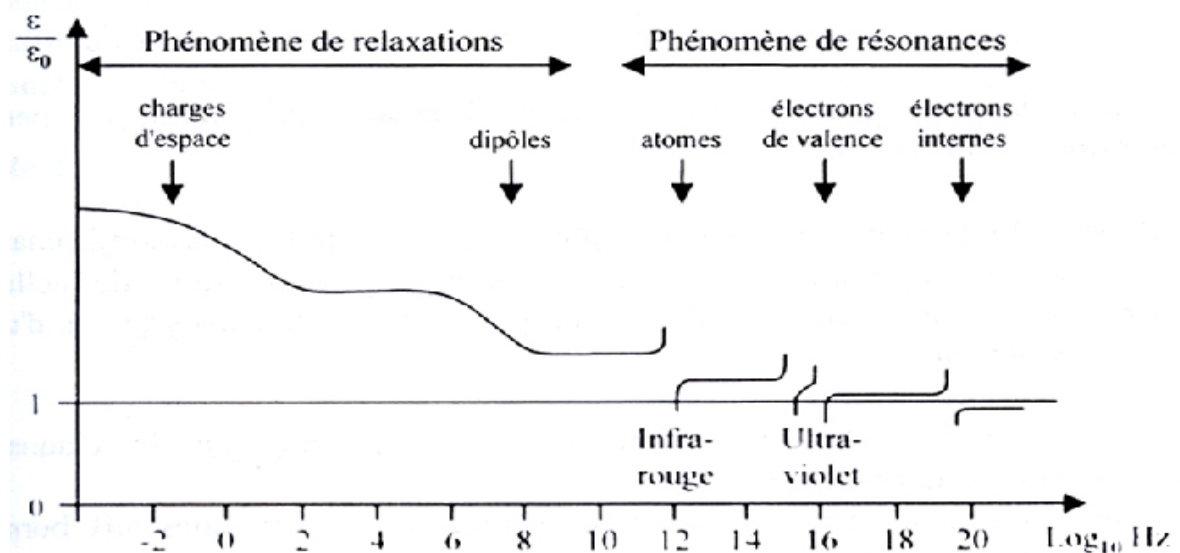
D'une façon générale la présence d'une charge d'espace dans un matériau diélectrique modifie ses propriétés mécaniques (frottement, ténacité), optiques (absorption) et électriques (claquage). Pour analyser ces phénomènes, il ne faut pas négliger les problèmes liés au piégeage et au dépiégeage de charges.

Pour comprendre le comportement des céramiques, nous avons choisi une théorie qui permet d'expliquer le mouvement et piégeage de charges dans les matériaux diélectriques en prenant en compte la polarisation et les problèmes liés au stockage et à la relaxation d'énergie dans le réseau : cette nouvelle théorie s'appelle la physique des isolants chargés [BLAI91].

#### III-3-2-Conduction polaronique

Pour décrire le déplacement d'une charge électrique injectée dans un réseau d'ions positifs et négatifs, Landau définit le concept du polaron [LAND69]. Cette notion reprise par Blaise [BLAI91] considère une charge ponctuelle  $q$  possédant une vitesse  $v$ . Le réseau caractérisé par la fréquence de vibration  $\omega$  est polarisable.

Or, comme c'est illustré à la figure 21, la permittivité varie en fonction de la fréquence d'excitation du cristal. Ainsi, le réseau ne va pas réagir de la même façon suivant que l'on se place plus ou moins loin de la charge en mouvement.

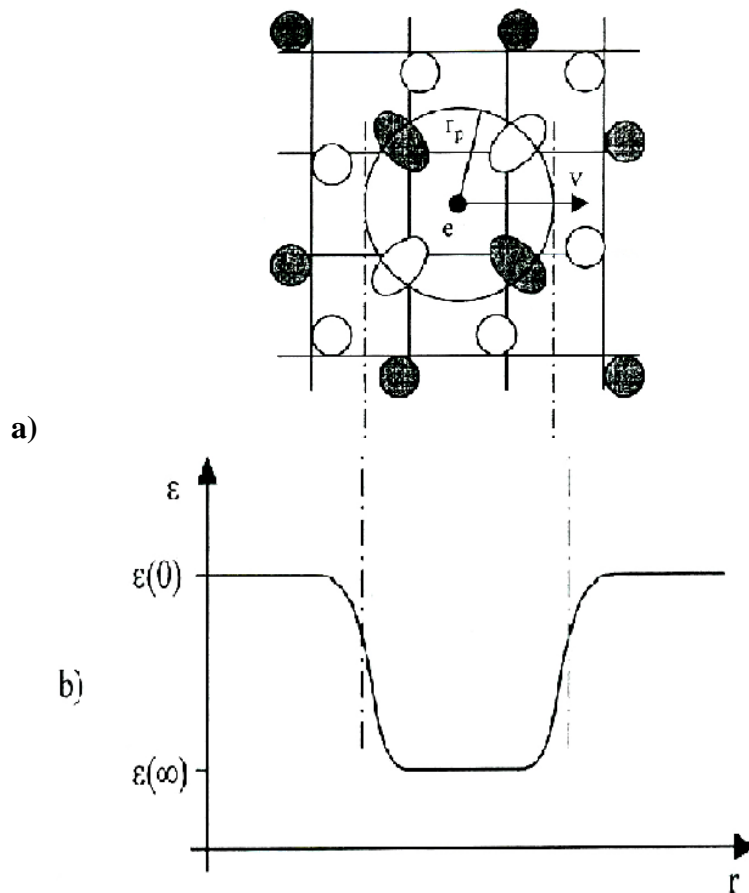


**Figure 21 : Evolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence du champ appliqué.**

Nous considérons alors deux cas de figure :

- $r \gg v / \omega$  : la charge est quasiment statique par rapport au réseau, la fréquence d'excitation est donc faible ce qui entraîne une polarisation ionique et une permittivité élevée pour le système  $\epsilon(0)$ .
- $r \ll v / \omega$  : la charge est suffisamment rapide pour provoquer une fréquence d'excitation élevée associée à une polarisation électronique ; la permittivité est alors faible  $\epsilon(\infty)$ .

Cette variation de la constante diélectrique se traduit par la présence de charges de polarisation de signe contraire à la charge  $q$  qui forment une sphère de rayon  $r_p$  centrée sur la charge en mouvement. La particule constituée par l'ensemble charge  $q$ - charges de polarisation est appelée polaron (Figure 22).



**Figure 22 : a) Représentation de la polarisation électronique et ionique induite par la présence d'un électron dans un réseau à deux dimensions.**  
**b) Evolution de la constante diélectrique en fonction de la distance relative à la charge en mouvement.**

Blaise a ensuite calculé l'énergie de liaison de cette particule avec le réseau [BLAI91]. En considérant que la charge en mouvement est un électron, nous obtenons :

$$W_p = -2 \frac{E_r a_0}{r_p \epsilon_e} \quad \text{équation III-1}$$

Avec  $\frac{1}{\epsilon_e} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon(0)}$

et :  $E_r$  la constante de Rydberg ( 13.6 eV)

$a_0$  le rayon de Bohr ( 0.0529 nm)

$\epsilon_e$  la permittivité effective du cristal : elle est positive car  $\epsilon(\infty)$  est inférieur à  $\epsilon(0)$ .

L'énergie  $W_p$  est donc négative : l'électron est lié au réseau. En fait, cette énergie de liaison est fonction de la polarisabilité du solide et dépend principalement de la polarisation électronique.

De son côté, Frohlich [FROH62] a considéré l'interaction entre un électron en mouvement et les vibrations de réseau. Cette approche quantique permet de déterminer l'énergie de liaison du polaron : l'équation est identique à III-1. Par ailleurs, à partir de ce modèle il est possible d'introduire la masse effective  $m^*$  du polaron qui est inversement proportionnel à  $r_p$ . Nous pouvons alors considérer deux types de polarons qui ne seront pas liés de la même façon au réseau.

Grand polaron : le rayon  $r_p$  étant élevé, la masse effective est faible et le polaron est peu lié au réseau. La charge en mouvement n'entraîne donc qu'une faible perturbation de l'arrangement ionique du cristal (cas d'un matériau faiblement polarisable). Le polaron se déplace sans contrainte comme une charge quasi-libre.

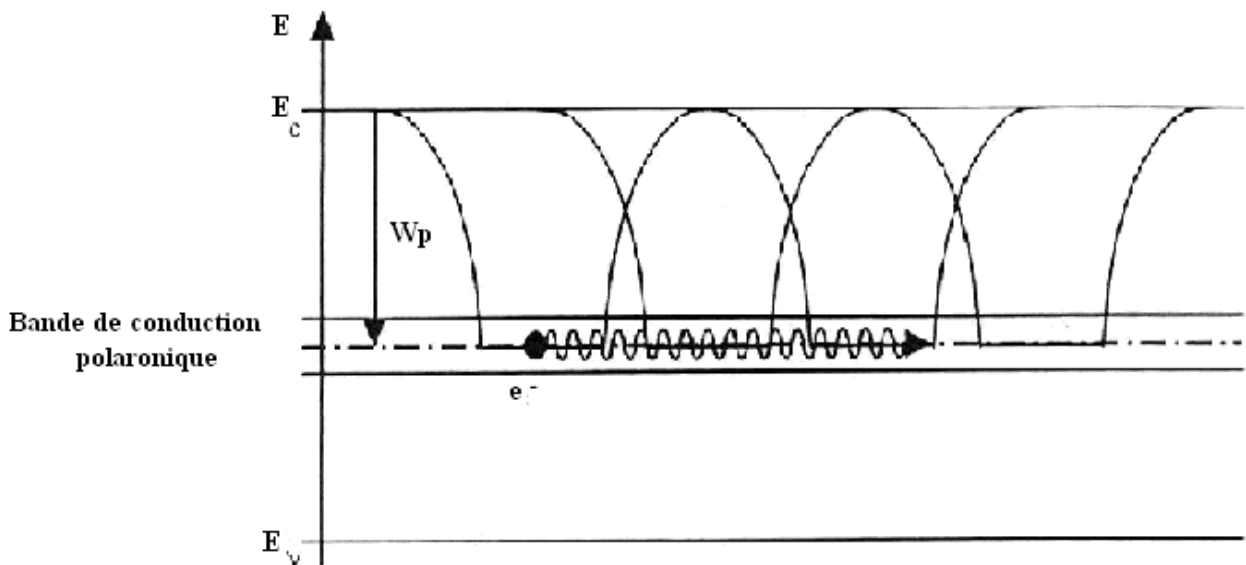
Petit polaron : le rayon  $r_p$  est faible (inférieur à la distance interatomique), la masse effective est donc élevée et la charge en mouvement entraîne une perturbation importante du réseau qui se traduit par une polarisation ionique et électronique. Le polaron est alors fortement lié au cristal.

Seuls les petits polarons participent à la création d'une charge d'espace car la conduction des grands polarons est telle qu'ils ne sont pas stoppés en traversant le cristal. Par la suite, nous ne considérerons plus que les petits polarons.

L'énergie de liaison entre ces polarons et le réseau est définie pour un site donné. Or le cristal étant périodique, les fonctions vont se chevaucher créant une bande de conduction appelée bande de conduction polaronique.

Le déplacement du polaron peut également se faire de site en site par sauts thermiquement activés.

Cette bande de conduction apparaît dans la bande interdite (Figure 23). Ce niveau n'est pas un niveau intrinsèque du matériau, c'est le polaron qui crée son propre niveau d'énergie.



**Figure 23 : Représentation de la bande de conduction polaronique par rapport au schéma classique de bandes.**

#### III-3-3-Piégeage polaronique

La conduction polaronique est donc fortement liée à la permittivité effective du réseau. Si localement l'arrangement des ions est modifié par un défaut de structure, la polarisabilité du réseau sera également modifiée.

Dans le cas où cette variation correspond à une diminution de la permittivité effective du cristal, l'énergie de liaison entre le polaron et le réseau va augmenter de  $\Delta W_p$  (Figure 24).

Ainsi, l'électron se trouve sur un niveau d'énergie inférieur à la bande de conduction polaronique. Si l'excitation thermique du cristal n'est pas suffisante pour ramener l'électron

au niveau de la bande de conduction polaronique, l'électron sera piégé dans ce puits de potentiel.

Il est intéressant de noter que la température du matériau donne une information importante sur le niveau d'énergie des pièges (valeur de  $\Delta W_p$ ).

Ainsi, suivant la concentration de la charge d'espace à une température donnée, il est possible d'évaluer la densité de pièges dans le réseau d'une profondeur au moins égale à  $kT$ .

Par ailleurs, à partir de la profondeur des pièges, nous pourrions déterminer la nature des perturbations du réseau qui entraînent une variation locale de la polarisation ( $\Delta \epsilon_e$ ).

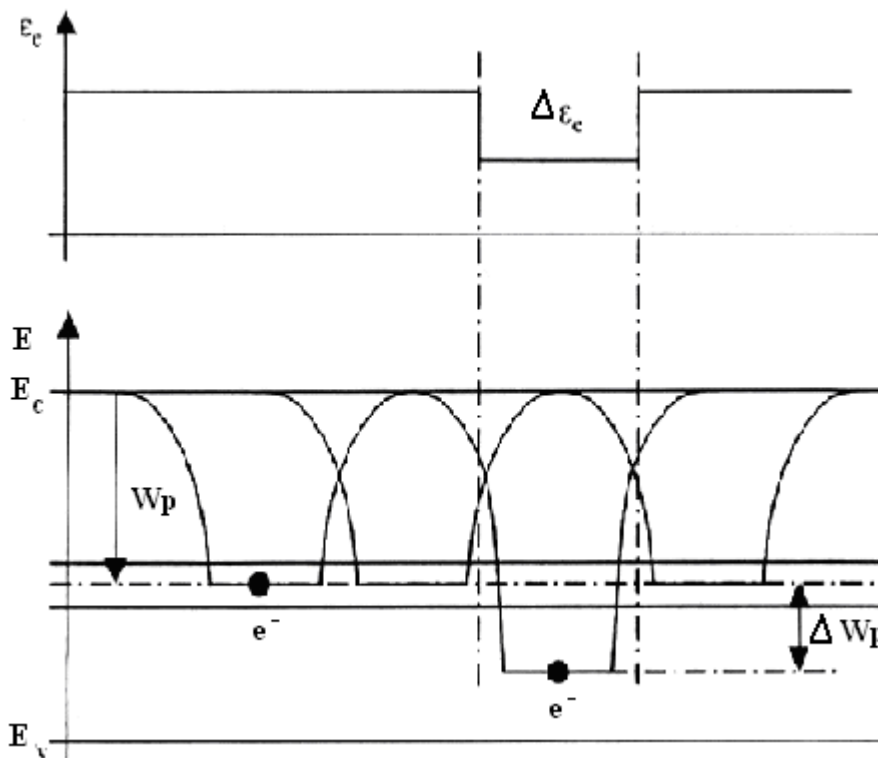


Figure 24 : Mécanisme de piégeage d'un électron à partir de la perturbation de la permittivité effective du réseau.

#### III-3-4-Stockage d'énergie

L'électron étant immobile, la polarisation du réseau va être modifiée. Les ions qui ne subissent qu'une polarisation électronique car trop près de la charge en mouvement, vont subir une polarisation ionique.

Dans le cas où la charge piégée est un électron, l'énergie de liaison du polaron va être augmentée. Ainsi, l'électron accentue la profondeur de son piège (Figure 25) et l'énergie thermique nécessaire pour piéger la charge (équivalent à  $\Delta W_m$ ) devient supérieure à l'énergie thermique de piégeage (équivalent à  $\Delta W_p$ ).

Expérimentalement, ce phénomène a pu être confirmé et mesuré pour l'alumine [BIGA95] puisque le piégeage des charges est observé à des températures inférieures à  $-25^\circ\text{C}$  alors que le dépiégeage d'une charge injectée à  $-150^\circ\text{C}$  se produit au dessus de  $20^\circ\text{C}$ .

Par ailleurs, à cause des phénomènes de polarisation, propres aux matériaux diélectriques, le cristal n'est plus à l'équilibre et la charge piégée modifie l'énergie interne du système.

Cette énergie peut s'écrire comme la somme d'un terme purement électrique (contribution due aux dipôles induits) et d'un terme purement mécanique (contribution due au déplacement des ions).

Afin de quantifier l'énergie stockée dans un cristal par le piégeage d'une charge, Blaise a calculé, en utilisant deux méthodes différentes, la partie mécanique de l'énergie interne [BLAI91].

Ainsi pour une structure cristallographique de type cubique, chaque électron piégé correspond à une énergie stockée de nature mécanique qui peut atteindre 5 eV.



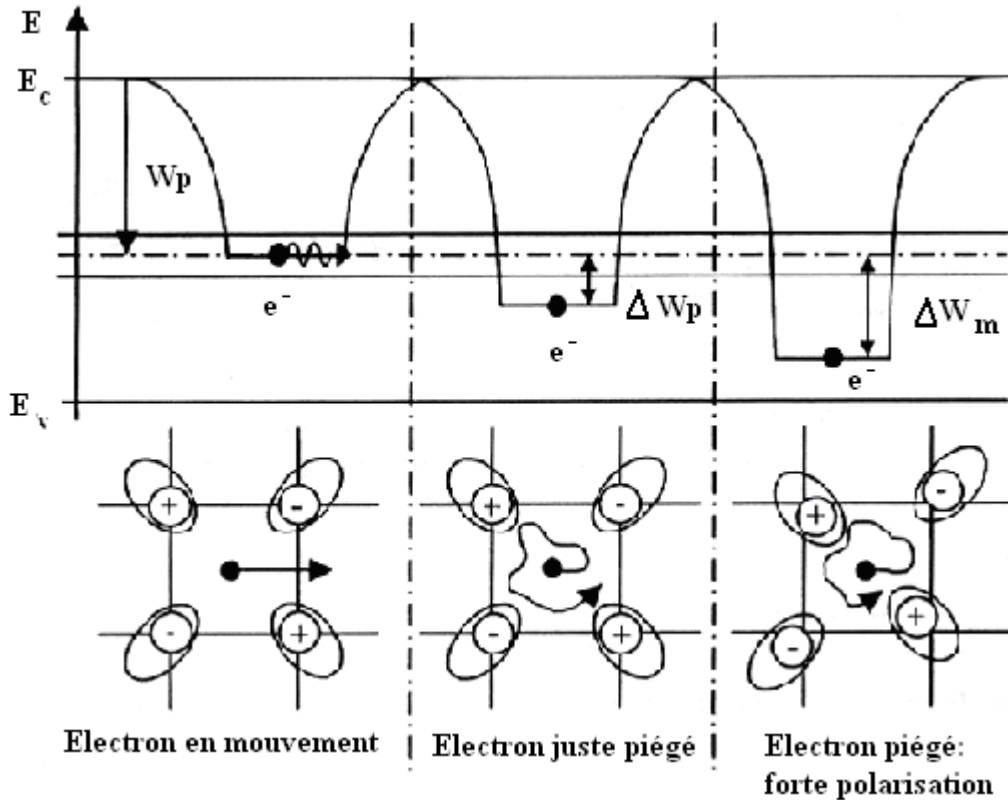


Figure 25 : Effet du piégeage d'un électron sur la polarisation du réseau.

### III-3-5-Dépiégeage

Si un grand nombre d'électrons est introduit dans un matériau isolant, ils pourront être piégés d'après les mécanismes décrits aux paragraphes précédents. Une énergie très importante sera donc stockée dans le solide.

Il est alors intéressant d'étudier les phénomènes de dépiégeage de la charge d'espace qui entraînent la libération de cette énergie stockée.

En fait, une fois piégée, la charge d'espace modifie l'équilibre du réseau pour rester stable. Toutefois, différents types de perturbations peuvent la déstabiliser.

En effet, si on apporte une énergie au solide correspondant à  $\Delta W_m$  pour un électron, ce dernier est dépiégé et reprend son mouvement. Cette énergie peut être apportée par élévation de la température ou par irradiation (rayon X, UV, bombardement électronique).

La déstabilisation peut également provenir d'une modification locale de la polarisation du réseau. La permittivité effective étant modifiée, la profondeur des pièges, liée à  $\Delta\epsilon$  (Figure 24), est aussi perturbée. Dans ce cas, les sollicitations sont d'ordre mécaniques (contraintes externes) ou électromagnétiques (champs électriques externes ou internes, champ critique équivalent à la densité critique de charges piégées).

Si le dépiégeage ne concerne qu'une faible quantité de charges, l'énergie libérée sous forme de phonons peut être absorbée par le réseau. Et ces charges en mouvement vont se fixer sur de nouveaux pièges; nous avons alors étalement de la charge.

Il est possible d'envisager des mécanismes plus catastrophiques. Si une quantité importante de charges est dépiégée, elle va déstabiliser le système et entraîner le dépiégeage du reste de la charge d'espace. Le solide ne pourra pas forcément absorber la totalité de l'énergie libérée sous forme de phonons. Dans ce cas, le cristal subit une élévation brutale de la température qui peut atteindre le niveau de fusion du matériau.

Des mesures de calorimétrie [BLAI98] ont permis de mettre en évidence le caractère exothermique de ces mécanismes de dépiégeages de charges qui peuvent conduire à la dégradation locale ou complète du matériau.

Ces phénomènes catastrophiques donnent une explication énergétique à certains problèmes expérimentaux : par exemple la perforation d'échantillons lors d'essais de claquage diélectrique [VALL95] ou l'arrachement de grains après l'éclatement du joint de grain pendant un essai de frottement [TREH99, BERR03] ou par claquage [BLAI92].

D'une part, la physique des isolants chargés prend en compte le caractère polarisable des matériaux diélectriques afin d'expliquer les mécanismes de conduction et de piégeages de charges dans le réseau.

D'autre part, la présence de cette charge d'espace déséquilibre le système et entraîne un stockage d'énergie dans le solide (valeur pouvant atteindre 5 eV par charges). Lors du dépiégeage, des effets de cascades peuvent engendrer une relaxation brutale de l'énergie stockée et entraîner la détérioration du matériau.

A partir de ce modèle théorique, nous pouvons faire deux remarques.

Tout d'abord, pour piéger les charges, les matériaux diélectriques ont besoin de défauts dans le réseau qui diminuent localement sa polarisabilité. Il est très important de connaître précisément ces défauts car leur nature et leur concentration définissent la densité et la profondeur des pièges. Ces deux paramètres sont étroitement liés au piégeage et dépiégeage des charges (relaxation brutale ou étalement), c'est-à-dire au comportement diélectrique des matériaux isolants.

Ensuite une charge d'espace modifiant les caractéristiques thermodynamiques des matériaux isolants, sa présence doit être prise en compte pour le bilan énergétique du système. Il sera alors plus facile d'expliquer la corrélation, observée expérimentalement, entre le comportement diélectrique et les comportements mécaniques.

Les défauts dans les isolants sont de toutes catégories (ponctuels, linéaires, étendus...). Dans le cas des matériaux cristallins, on considère ainsi plus particulièrement, les défauts « chimiques » ou structurels, tels que les lacunes, les interstitiels, les impuretés chimiques, les dislocations, les joints de grains... .

Ces différents pièges peuvent d'une façon générale, se décomposer en deux catégories, ceux correspondants à des pièges peu profonds (entre 0.1 et 1 eV) dans lesquels les électrons ne sont que momentanément localisés (autopiégeage polaronique, défauts étendus...) ou bien ceux qui piègent de façon plus forte et souvent définitive les électrons (>1 eV). Les défauts ponctuels dans les cristaux (en particulier les impuretés, les lacunes...), dans les oxydes du type alumine ou dioxyde de titane ont des niveaux relativement profonds (3 à 3.8 eV pour les lacunes d'oxygène dans l'alumine par exemple).

#### *III-3-5-1- Quelques conséquences de la relaxation de l'énergie de polarisation*

##### a- Claquage diélectrique

Une caractéristique industrielle classique pour les diélectriques est la rigidité diélectrique (tension maximale admissible avant claquage, divisée par la distance entre les deux électrodes, exprimée en kV/m). Au-delà de cette tension il y a dégradation du matériau

pouvant aller jusqu'à la fusion du diélectrique. L'injection de charges dans le matériau peut conduire à une forte localisation de l'énergie de polarisation si le piégeage est lui-même localisé. La relaxation brutale de cette énergie peut conduire, à la fusion locale du matériau (cf Fig. 20).

Avant chaque claquage, on observe dans les cristaux ioniques la formation d'une forte densité de dislocations ( $10^{12}$  cm de dislocation par  $\text{cm}^3$ , densité équivalente à celle rencontrée lors de l'écrasement d'un métal). La formation de ces dislocations peut s'expliquer à partir de l'énergie « mécanique » de 5eV stockée par charge piégée.

#### *III-3-5-2- Usure des isolants*

Les effets triboélectriques sont bien connus de longue date. En fait le frottement des matériaux isolants entraîne le mouvement des porteurs de charges qui peuvent être une augmentation du coefficient de frottement liée à l'augmentation de l'énergie de polarisation stockée. Ceci explique que les céramiques soient souvent pénalisées par un coefficient de frottement élevé, même sans usure, cette dernière étant souvent faible.

L'usure sévère des céramiques polycristallines est généralement caractérisée par un arrachement des grains (Fig.26a). En fait, il ne s'agit pas d'une rupture intergranulaire classique, par propagation d'une fissure, mais d'une explosion de la zone du joint de grains, avec formation d'une poudre de nano-grains d'alumine (Fig.26b). Ceci peut s'expliquer par une relaxation de l'énergie de polarisation stockée au niveau des joints de grains, toujours riches en défauts. On retrouve toujours la même remarque : une forte localisation de charges piégées entraîne une forte localisation d'énergie de polarisation donc des risques d'effets catastrophiques sous sollicitation.

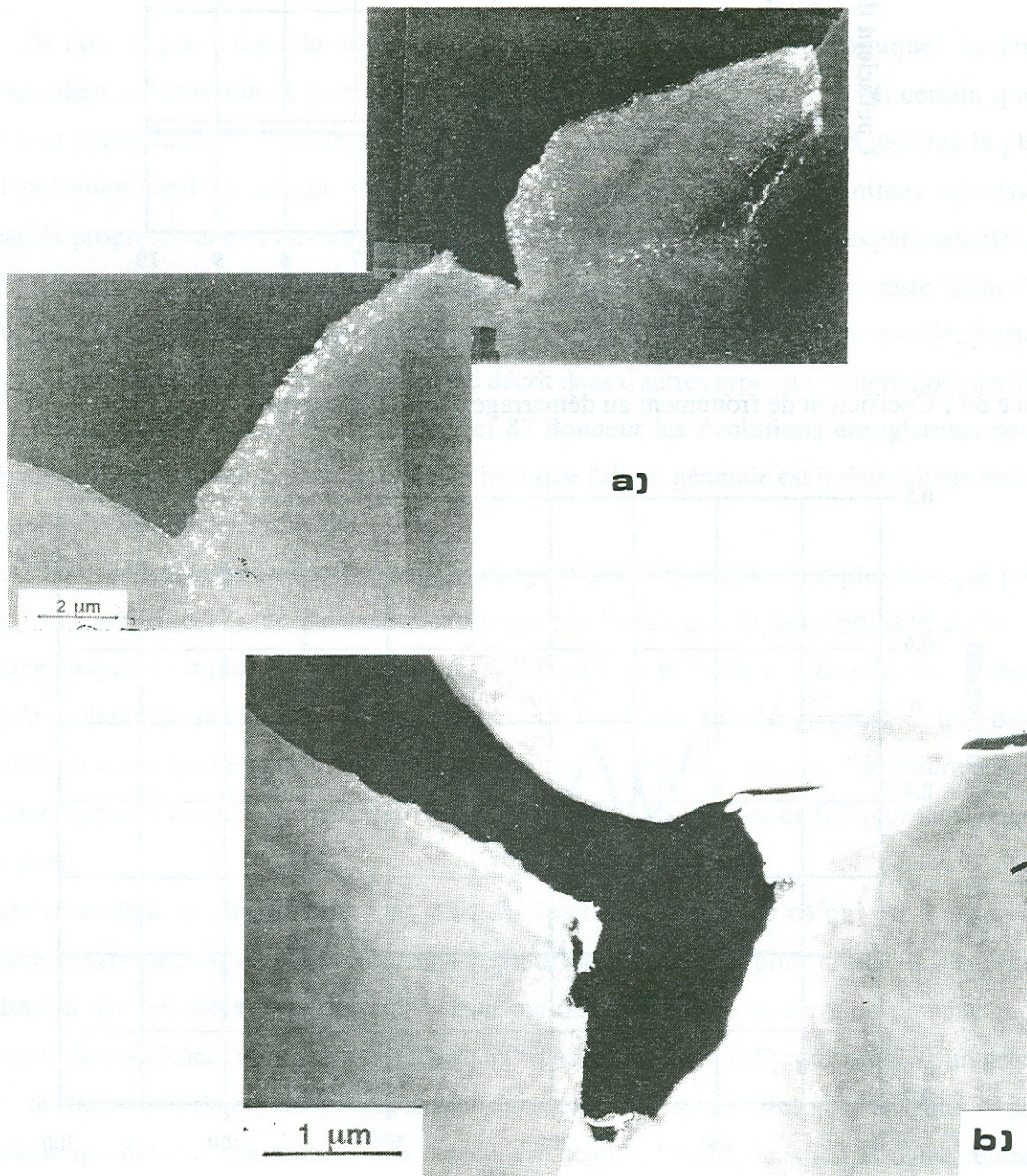


Figure 26 : a) Explosion des joints de grains suite au frottement [TRAB88] d'une alumine polycristalline.

Sur la figure 26a, on note la présence de nanocristaux d'alumine au niveau des joints de grains. La figure 26b montre l'emplacement d'un grain arraché lors du frottement avec des résidus de nanocristaux d'alumine au niveau des anciens joints.

### III-4- QUELQUES EXEMPLES D'EFFETS DES CHARGES ELECTRIQUES SUR LES PROPRIETES DES ISOLANTS.

#### III-4-1- Tribologie et triboélectrification

##### *III-4-1-1-Introduction au problème:*

L'expérience de l'injection d'électrons dans un isolant par l'intermédiaire d'une bille métallique a permis de montrer [GUER05] une première fois que les forces électrostatiques, même pour des quantités de charges qui peuvent paraître faibles deviennent rapidement dominantes. Ainsi elles peuvent devenir aussi importantes que la force de gravitation. Les forces électrostatiques peuvent devenir prépondérantes dans un autre domaine où l'on est habitué à les négliger: la tribologie, ou science de l'usure et du frottement.

En effet les phénomènes de triboélectrification sont connus depuis bien longtemps, mais leurs conséquences sur les propriétés d'adhésion ou de frottement sont généralement négligées. Une étude préliminaire sur ce sujet avait été menée par J. Vallayer. Il avait montré que la capacité d'un matériau à piéger les charges avait une influence sur le coefficient de frottement du matériau en question [VALL00]. Guerret a poursuivi cette étude et a démontré l'importance du rôle des charges électriques dans les forces gouvernant l'adhésion et le frottement dans un cas particulier où les deux matériaux antagonistes sont de même nature.

#### III-4-2- Rappel sur les forces de surface

Les forces présentes entre deux surfaces résultent des forces interatomiques entre tous les atomes du système y compris ceux du milieu qui sépare les deux surfaces [HORN90]. Elles peuvent être classées en fonction de la distance à laquelle elles agissent :

i) *Les forces à courte distance* résultent de la mise en commun ou non d'électrons entre les atomes. Elles sont généralement qualifiées du terme de « liaisons fortes » par recouvrement des orbitales atomiques.

ii) *Les forces de van der Waals* proviennent de l'interaction entre dipôles électriques atomiques ou moléculaires. On distingue généralement les interactions de Keesom (dipôle permanent-dipôle permanent), celles de Debye (dipôle permanent-atome polarisable), et celles de London (dipôle instantané-atome polarisable). De nombreuses théories ont été

développées, qui permettent d'avoir accès à des prédictions fiables de ces forces, notamment lorsqu'on connaît les propriétés diélectriques des matériaux mis en jeu [HOUG80].

iii) *L'interaction Coulombienne* est la plus forte des forces de surface et celle agissant à la plus longue distance. Lorsqu'elle intervient, elle peut devenir alors le processus majeur de l'interaction. Cependant elle n'est que très rarement prise en compte dans les divers modèles disponibles pour les calculs d'adhésion, d'énergies libres de surface...

Lorsqu'on s'intéresse au contact entre deux surfaces, on ne tient compte, généralement, que des charges présentes en surface des matériaux isolants. Ces charges proviennent de l'adsorption ou de la désorption d'électrons ou d'ions à la surface. Elles interagissent ensuite par l'intermédiaire de la force électrostatique.

Ainsi, les expériences ont clairement montré que la présence d'eau ou de vapeur d'eau dans l'environnement (par exemple dans le milieu entre les deux surfaces) permettait une dissipation rapide des charges et rendait les effets électrostatiques de surface négligeables. En effet, lorsque le milieu intermédiaire est polaire, les surfaces se chargent pour respecter les équilibres chimiques avec la solution environnante. Par un mécanisme maintenant bien élucidé, on a formation d'une double couche électrique dont l'épaisseur varie avec le nombre d'ions en solution. La présence de ces ions joue aussi le rôle d'écran de l'effet électrostatique entre les deux surfaces. La théorie de base de la double couche a conduit ensuite au modèle mathématique de Gouy et Chapman qui permet de prédire la valeur de la répulsion entre les deux surfaces.

Cette expression, reliant la force au potentiel de surface (lié à la densité des charges en surface) et à la concentration en ions dans la solution, a été bien confirmée par les expériences, notamment par des tests sur des machines à force [HORN88]. Les mesures directes de la force entre deux surfaces lisses de mica ou de saphir, dans l'eau ou dans d'autres liquides polaires ont montré que l'on obtenait des ordres de grandeurs corrects pour la force entre les deux surfaces et pour le potentiel de surface, lorsqu'on connaissait la concentration en ions dans la solution. De manière générale, il semble que les effets répulsifs de la double couche jouent plutôt à des distances relativement grandes (séparation entre les surfaces supérieures à quelques nanomètres).

Un autre effet de charge pouvant avoir un impact prépondérant sur l'adhésion est lié à la présence d'une charge d'espace (piégeage de charges électriques dans l'un des corps en contact). Il faut alors faire intervenir le concept de charges images. Stoneham a pu grâce à ce concept simple expliquer le mouillage d'oxydes par des métaux liquides inertes [STON85], pour lesquels l'utilisation des interactions de Van der Waals donnait une mauvaise description de la capacité à mouiller, ou encore l'évolution de l'angle de mouillage eau-silice en fonction de l'épaisseur de silice sur un substrat silicium.

iv) *Autres forces :*

A l'échelle fine [GUER03], (machine à force de surface, déplacements de quelques nanomètres...), les forces dites de structure peuvent aussi entrer en jeu. Elles sont la conséquence de l'arrangement des molécules du milieu entre les deux surfaces. Par exemple, il a été montré que la force entre deux surfaces de mica clivé séparées par une solution d'octaméthyl-cyclo-tétra-siloxane (OMCTS) était une fonction oscillante de la distance de séparation entre les deux surfaces, et que la période de cette fonction était égale au diamètre des molécules d'OMCTS. Contrairement à l'interaction répulsive due à la double couche, ces interactions apparaissent lorsque les surfaces ne sont plus séparées que par quelques nanomètres.

#### **III-4-3-Génération de charges électriques pendant le nanofrottement : triboélectrification**

La production et l'émission de particules chargées dans les isolants sont liées à des transferts de charges qui apparaissent entre deux surfaces dans diverses situations : lors d'un simple contact, lors d'un frottement (même doux), ou lors de la création de deux surfaces par fissuration ou par rupture...etc. Plusieurs phénomènes de création de charges ont été répertoriés:

III-4-3-1- Triboémission de particules chargées :

L'émission de particules chargées et de photons lors du frottement, que l'on appelle généralement triboémission, a été mise en évidence à de nombreuses reprises. Citons trois exemples qui se rapprochent des phénomènes étudiés. Le premier est la mesure de la triboémission par Nakayama [NAKA94] lors du rayage d'une surface par une pointe de diamant. Il observe une émission de particules chargées positives et négatives, qui cesse dès



que le frottement est stoppé. Alors que la triboémission de particules est très faible dans le cas des métaux, il obtient une intensité de triboémission beaucoup plus élevée pour les céramiques. Enfin dans le cas des métaux, il observe majoritairement l'émission de particules négatives, alors que dans le cas des céramiques ( $ZrO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Al_2O_3$ ) l'émission de particules positives est aussi importante que celle de particules négatives. Le deuxième exemple que l'on peut donner est la mise en évidence d'un piégeage de charges (positives ou négatives) sur les surfaces en contact lors d'un frottement en usure douce (système pion cylindrique contre disque) par Sasaki [SASA92]. Ce phénomène est d'autant plus intense que l'on travaille à basse pression. En effet les hautes pressions limitent les mécanismes de transfert de charges en les écrantant partiellement par des molécules polaires. Sasaki a en particulier montré qu'il est possible d'obtenir sous air un effet de charge non négligeable sur des couples alumine-alumine.

#### III-4-3-2- Exoémission lors d'une mise sous contrainte :

Enfin des émissions électroniques ou photoniques (voire acoustiques) ont aussi été observées à partir de céramiques, de couches d'oxydes métalliques ou de polymères isolants soumis à des contraintes mécaniques [ROSE77]. Tant que le matériau est sous contrainte, ces émissions apparaissent de manière plus ou moins aléatoire. D'autre part, il a été observé que ces émissions pouvaient continuer pendant des heures après la suppression de la contrainte.

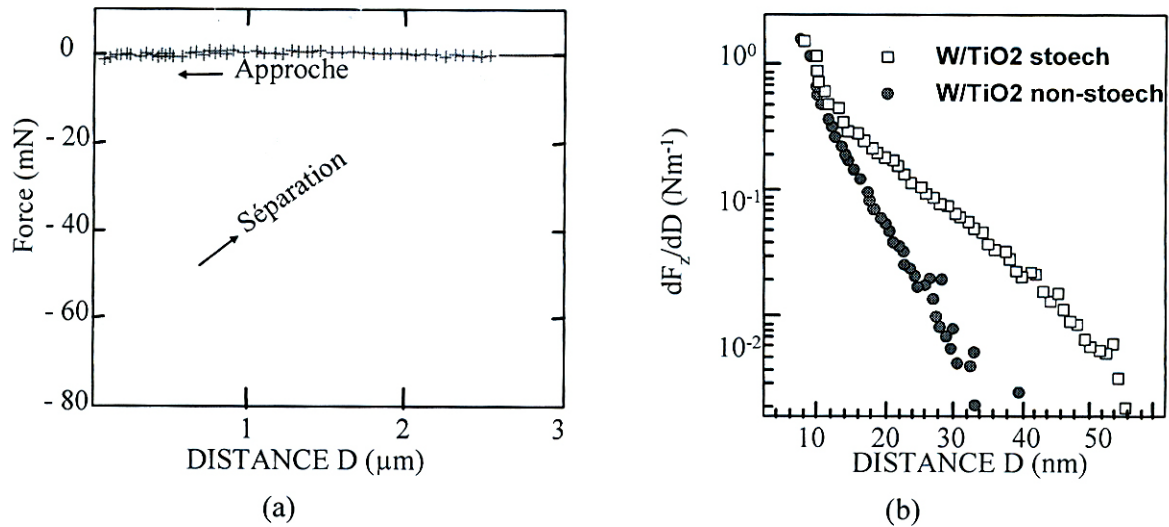
#### III-4-3-3- Electrification de contact :

L'électrification de contact peut intervenir entre différents types de couples : métal-métal, métal-isolant ou isolant-isolant. Dès la mise en contact des surfaces, des transferts de charges peuvent se produire [HARP67].

De manière générale, la triboélectrification a été mise en évidence dans le cas de contacts entre deux matériaux de natures différentes [LOWE80, GUER01]. Dans le cas du contact métal-métal, cette électrification est attribuée à un transfert d'électrons qui se poursuit jusqu'à ce que les niveaux de Fermi des deux corps en contact soient égaux.

Dans le cas de contacts métal-isolant ou isolant-isolant, aucune explication physique satisfaisante n'a été proposée pour l'instant malgré le grand nombre de publications sur ce sujet. La plupart du temps, les conditions expérimentales mal contrôlées laissent des doutes sur les mécanismes entrant vraiment en jeu, mais la différence entre les travaux de sortie des matériaux semble rester un paramètre important vis à vis de la quantité de charges échangées.

Cependant, des essais dans un appareil à force de surfaces menés par Horn et Smith avaient mis en évidence des résultats confirmant le caractère prépondérant de la force coulombienne lors du contact entre deux isolants (Figure 27a). Leurs essais, effectués lors du contact entre deux céramiques (mica-silice) dans une atmosphère d'azote sec, ont abouti à l'apparition de charges de l'ordre de  $10 \text{ mC.m}^{-2}$ . La présence de ces charges se traduit par l'existence de forces à longue portée ( $>3 \mu\text{m}$ ) et correspond à un travail d'adhésion d'environ  $7 \text{ Jm}^{-2}$  [HORN92].



**Figure 27:** (a) Figure extraite de l'article de Horn et Smith [HORN92], montrant l'apparition de la force coulombienne après contact entre une surface de mica et une surface de silice dans un SFA sous atmosphère  $\text{N}_2$ . (b) Figure extraite de l'article de Sounilhac et al [SOUN99], montrant l'apparition d'une force supplémentaire à la force de Van der Waals, dans le cas d'un contact entre une pointe AFM en tungstène et un oxyde de titane isolant ( $\text{TiO}_2$  stoechiométrique) comparé au cas métallique ( $\text{TiO}_2$  non-stoechiométrique).

Plus récemment et grâce aux progrès de la microscopie à force atomique (AFM), ce problème de la génération de charges électriques lors du contact ou du frottement de deux matériaux a connu un regain d'intérêt [SOUN99, TERR89, SAIN97, GADY96, SAIN99]. La plupart des études sont dédiées au cas métal-isolant, car les pointes d'AFM sont généralement en tungstène ou en platine. Citons par exemple le cas de l'étude de Sounilhac et al (Figure 27b), qui ont montré que dans le cas d'un contact métal isolant (tungstène/ $\text{TiO}_2$  stoechiométrique), après contact, apparaissait une force additionnelle à la force "classique" de Van der Waals. Cette force a été attribuée à l'apparition d'une densité surfacique de charge de l'ordre de  $10^{-3} \text{ mCm}^{-2}$ , les charges étant de même signe sur les deux surfaces antagonistes [SOUN99].

Le cas de la triboélectrification entre deux matériaux de même nature a été moins étudié malgré son intérêt applicatif et théorique. Quelques expériences ont été menées à l'échelle macroscopique, et l'origine de cette électrification a généralement été attribuée à l'asymétrie du système de frottement [LOWE86].

Guerret [GUER03] a illustré la modification de l'adhésion due à cet effet triboélectrique. Elle a démontré que le frottement entre deux matériaux de même nature, provoquait une électrification de ces matériaux, qui est à l'origine d'une augmentation forte de l'adhésion entre ces deux surfaces. Un des paramètres importants de cette triboélectrification semble être la densité des défauts présents dans le matériau, que ce soit pour le transport ou pour la stabilité des charges générées.

### **III-5-INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LE CLAQUAGE DES ALUMINES**

Peu d'études systématiques ont été menées sur le rôle des éléments microstructuraux sur le claquage diélectrique. La grande majorité des travaux analysent les phénomènes observés avant et après la perforation du matériau (production d'étincelles, fissuration, fusion locales, recristallisations) [OWAT91, MORS70, OWAT88, OWAT92], et décrivent les changements introduits en fonction des conditions de tests. Il est alors montré que la rigidité diélectrique dépend très fortement de l'homogénéité du matériau, de la géométrie de l'échantillon, de la forme des électrodes et de leur disposition, du mode de contrainte ( AC, DC, impulsions), du milieu ambiant, et de l'état de surface des échantillons.

Le seul moyen d'analyser le claquage semble donc de préciser tous les paramètres expérimentaux pour tester les différents matériaux dans les mêmes conditions. Malheureusement, tous les résultats obtenus sur l'alumine jusqu'à présent ne sont jamais effectués dans les mêmes conditions expérimentales et sont difficilement comparables.

#### **III-5-1-Rôle de la porosité**

Une céramique est un matériau peu homogène dont le principal défaut est la porosité. Certains travaux ont clairement appuyé expérimentalement que le claquage était initié dans les pores [MORS70, GERS59].

L'effet de la porosité sur le claquage a pu être quantifié pour des céramiques utilisées pour des applications de type condensateur [NICK74]. Un matériau possédant 14% de porosité présente une rigidité diélectrique deux fois moins élevée que le même type de matériau avec 5% de porosité.

Il est impossible d'éliminer concrètement les pores dans de tels matériaux. Il est alors probable que même la présence d'une porosité très fine, de l'ordre de 1 à 10 $\mu$ m, peut affecter les propriétés diélectriques et influencer le claquage.

Différents modèles sont proposés pour décrire le mécanisme mis en jeu, en allant du concept simple du chemin contenant le plus de pores [GERS59] à la modélisation du champ dans des cavités sphériques ou ellipsoïdales [SUO93, PEDE94, WETZ94]. On retrouve souvent l'idée de considérer que le champ électrique dans un pore est supérieur au champ avoisinant. Dans le cas d'une cavité ayant la forme d'un disque avec son plan normal au champ appliqué E, le champ  $E_c$  dans cette cavité peut s'écrire  $E_c = \epsilon_r/\epsilon_{rc}E$ , où  $\epsilon_{rc}$  est la permittivité du gaz, proche de 1 [MOUL]. Sachant que la permittivité du milieu diélectrique environnant est bien supérieure à celle du gaz, on a effectivement un champ plus élevé dans la cavité.

Sous l'effet du champ électrique, le phénomène de décharges partielles dans les vacuoles constitue une succession de claquages disruptifs sans qu'il y ait perforation totale de l'isolant. Ces décharges sont nocives à plus ou moins long terme. Dans le cas de vacuoles closes, l'absence de renouvellement du milieu gazeux entraîne une variation de la pression interne. La résistance superficielle des parois intérieures est aussi modifiée par suite du dépôt des produits de dégradation. Ces perforations partielles sont l'amorce d'un processus de dégradation mais sont malheureusement indécélables.

En ce qui concerne plus précisément l'alumine, il est clairement démontré que la tension de claquage augmente quand la densité est améliorée. Dans une gamme de taux de densification de 84 à 99%, la variation est importante et de type exponentiel [MORS70]. La rigidité augmente très vite entre 90 et 99% de densification. Par extrapolation, la valeur du monocristal est retrouvée (Figure 28).

Ce type de résultat a été obtenu en tests DC et avec des géométries d'échantillons bien spécifiques (plan-concave). L'épaisseur des échantillons est de l'ordre d'une centaine de

microns et la rigidité passe de 130kV/mm pour un taux de densification de 90% à 230kV/mm pour moins de 2% de porosité. La taille moyenne des pores est estimée de l'ordre de  $2\mu\text{m}$  et la taille des grains varie de 1 à  $10\mu\text{m}$ . Il n'est pas tenu compte de cette différence de taille de grains et tous les échantillons sont utilisés pour établir l'évolution de la rigidité de cette alumine pure à 99,98%.

Il est par ailleurs remarqué que les valeurs de rigidité obtenues sur les mêmes matériaux en tests AC sont abaissées et ne représentent que 75% des valeurs DC. Le mode d'application de la tension influe sur la polarisation des pores et il est suggéré que les décharges dans le matériau sont un facteur déterminant dans le processus du claquage.

Des valeurs ponctuelles pour des échantillons denses à 70% sont reportées par OWATE et al. [OWAT88] mais ces résultats sont à prendre par précaution car les conditions de mesures peuvent déterminer la valeur de claquage (pénétration de l'huile du milieu environnant dans l'échantillon par exemple). De plus, les données sur la taille de grains ne sont pas toujours précises, et la comparaison de matériaux présentant plus d'un paramètre microstructural différent est délicate.

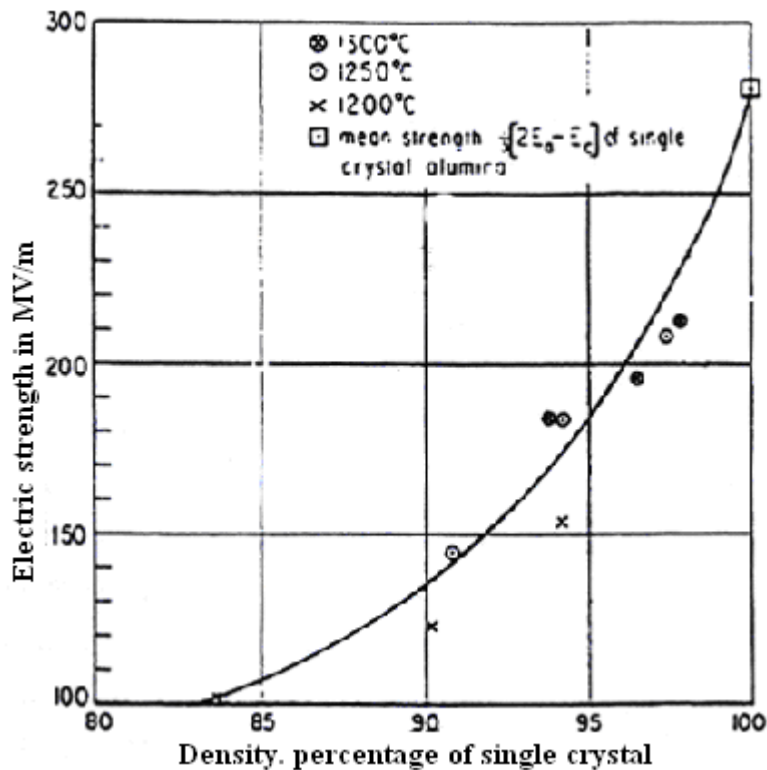


Figure 28 : Variation de la rigidité diélectrique en fonction du taux de densification d'échantillons d'alumine (échantillons frittés sous charge, épaisseur  $100\mu\text{m}$ , tests DC) [MORS70].

Par ailleurs, pour Liebault [LIEB99], la décroissance d'Ec en fonction du taux de porosité a été décomposée en deux évolutions. Pour des taux de porosité compris entre 5 et 15%, la chute d'Ec est très nette. Pour des taux plus faibles, la dépendance est plus difficile à établir.

A partir de 5% de porosité, les échantillons présentent un début de porosité ouverte. Les tensions de claquage ont été mesurées avant que l'huile n'ait pu pénétrer et augmenter artificiellement la valeur de claquage (temps d'immersion réduit). La décroissance d'Ec est rapide. Elle perd près de 40% de sa valeur et ceci quelque soit la taille de grains. L'influence des taux de porosité prédomine donc.

Pour un taux de porosité inférieur à 5%, la diminution de porosité s'accompagne d'une croissance des grains. L'effet seul de la porosité est donc plus difficile à mettre en évidence. Mais cette modification de la taille des grains est surtout visible pour les alumines très fines. Liebault considère alors que des taux de porosité inférieurs à 5% ont très peu d'effet sur le claquage. Dans cette gamme de porosité, c'est donc l'effet du joint qui prime. Lorsqu'elle passe d'une taille de grains de 1 $\mu$ m à une taille de grains 4 $\mu$ m, Ec a tendance à diminuer.

#### **III-5-2-Influence de la densité de joints de grains**

Pour Morse et Hill [MORS70], la rigidité mesurée en DC ne subit pas de changement notable en fonction de la taille de grains. Ce résultat concerne des alumines pures à 99,98%. Par contre Owate et Freer. [OWAT88] trouvent une augmentation de la tension de claquage avec la taille de grains. La rigidité passe de 25 kV/mm pour une taille moyenne de 11 $\mu$ m à 29kV/mm pour une taille de grains de 16 $\mu$ m, à densité équivalente et voisine de 95%. Mais ici les alumines sont beaucoup moins pures (96%) et ces résultats ne peuvent être comparés en toute rigueur aux précédents. Un troisième type de résultat apparaît avec les travaux de Carabajar et al. [CARA95], qui annonce une rigidité divisée par quatre quand la taille de grains passe de 1.7  $\mu$ m à 6 $\mu$ m. Mais la pureté et les densités ne sont pas clairement définies.

Il est donc difficile de se faire une idée de l'évolution de la rigidité d'une alumine en fonction de la taille des grains. On s'aperçoit à partir de ces quelques résultats que la pureté du matériau et les conditions de test semblent jouer un rôle non négligeable sur la détermination des valeurs de claquage.

### III-5-3-Influence du taux d'impuretés

Les alumines testées présentent différents taux de pureté mais les choix semblent arbitraires et aucune étude ne propose une relation systématique entre la composition de l'alumine et sa rigidité.

Le travail de Beaudet et al. [BEAU97] trouve alors son originalité dans l'étude du claquage en fonction du dopage de l'alumine. Deux éléments dopants sont choisis, chrome et manganèse. L'ajout du chrome inhibe le frittage de l'alumine. Cet élément est caractérisé par sa solubilité uniforme dans la matrice d'alumine (ajout de 10%), où il substitue les ions  $Al^{3+}$ , mais aucun changement sur la valeur de la tension de claquage n'est noté. Il en est de même lors d'un ajout de manganèse. Ce dopage améliore la densification de l'alumine à basse température, mais le manganèse se dissout très peu dans la matrice d'alumine (1% seulement). Il précipite alors sous forme spinelle avec une valence dépendante de l'atmosphère. Sous air, les éléments  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{3+}$  coexistent, tandis que sous azote la phase stoechiométrique  $MnAl_2O_4$  prédomine. Ce n'est qu'après un co-dopage que la tension de claquage dépasse celle de l'alumine pure, avec une microstructure présentant à la fois des ions  $Cr^{3+}$  en substitution et une phase spinelle  $Mn_xAl_{2-x}O_4$  précipitée aux joints de grains.

Ce type de résultat laisse apparaître donc qu'une association de défauts peut améliorer la rigidité diélectrique.

Pour les alumines monocristallines [LIEB99], le piégeage lié à la présence de défauts de type lacunes d'oxygène ou impuretés influence fortement la rigidité diélectrique. Pour des alumines polycristallines de même pureté, le rôle du joint de grain devient important et  $E_c$  est nettement améliorée.

Plus généralement, pour des alumines monophasées, la pureté du joint est favorable à l'obtention de bonnes tensions de claquage. La présence d'impuretés même en faible quantité entraîne une chute d' $E_c$  (dopage au magnésium).

Mais lorsque les ajouts sont présents à des taux plus élevés, l'apparition de phases vitreuses plus ou moins recristallisées au niveau du joint permet de retrouver des valeurs élevées d' $E_c$ . On a donc un effet favorable des phases secondaires qui contrebalance l'effet néfaste de la taille de grains et de la porosité. Un ajout de 8% en masse de cordierite, menant à la

cristallisation de la mullite, tend à augmenter la rigidité d'une alumine pure à 99.8%, en dépit d'un écart type important.

Enfin, la présence de phase secondaire sous forme de dispersoïde telle que la zircone, toujours dans les joints de grains de l'alumine, permet d'accroître les performances de cette alumine.



## **CHAPITRE IV**

### **ANALOGIE ENTRE PROPRIETES MECANIQUES ET PROPRIETES DIELECTRIQUES**

### IV-I- INTRODUCTION

La fracture des céramiques est traitée par la mécanique de la rupture. Le claquage est le résultat d'un processus diélectrique. Les deux phénomènes sont rarement rapprochés. Or, comme ceci a été vu, les diélectriques soumis à une contrainte (qu'elle soit électrique ou mécanique) sont le siège d'une polarisation et d'un stockage d'énergie.

Jonscher [JONS83], en se basant sur la théorie de Hill et Dissado [DISS 81] a établi une relation entre relaxation électrique et relaxation mécanique. Il considère une transition flip et suppose que seule une fraction  $n_d$  de l'énergie mise en jeu par l'excitation est stockée sous forme d'énergie électrique. L'énergie résiduelle  $1-n_d$  est stockée sous forme mécanique, il obtient :

$$n_m = 1 - n_d \quad \text{équation IV-1}$$

Ou encore :

$$n_d + n_m = 1 \quad \text{équation IV-2}$$

Les indices  $n_d$  et  $n_m$  sont les coefficients des lois en  $\omega^n_d$  et  $\omega^n_m$  décrivant les variations de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence  $\omega$ . Une relation similaire a été trouvée pour les transitions flip-flop :

$$m_d + m_m = 1.$$

Cette analogie électrique mécanique se confirme au travers de travaux divers. Fothergill [FOTH 91] a vérifié que la tension de claquage du polyéthylène était liée à son module de Young (Fig. 28).

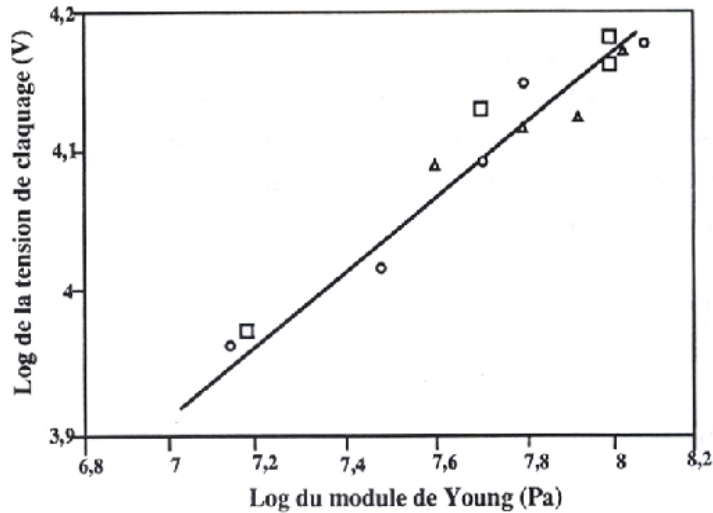


Figure 28 : Corrélation entre tension de claquage et module de Young [FOTH 91].

Il a par ailleurs été vérifié [LIAN90] que :

- l'application d'un champ électrique abaisse la ténacité,
- une contrainte mécanique réduit la valeur du champ de claquage,
- plus dure est le matériau, plus sa tension de claquage est élevée,
- la contrainte de rupture et la rigidité diélectrique diminuent quand la porosité augmente [ALIP79, KING76] (Figure 29).

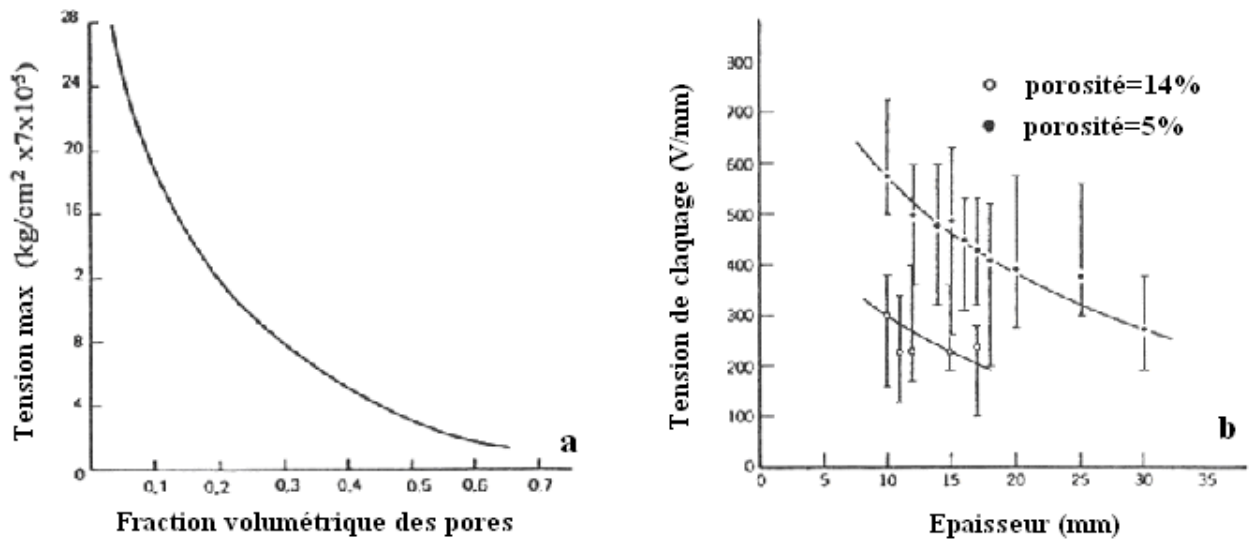


Figure 29 : Influence de la porosité sur la contrainte de rupture (a) [ALIP79] et sur la rigidité diélectrique (b) [KING76]

## **IV-2-QUELQUES EXEMPLES D'ANALOGIE**

### **IV-2-1-Croissance sous critique**

La rupture se produit lorsque le facteur d'intensité de contrainte  $K_{IC}$  atteint la valeur critique  $K_{IC}$ . La rupture peut néanmoins avoir lieu à des contraintes inférieures. Cette rupture différée dans le temps, due à la croissance lente des fissures (fatigue statique) semble être liée à un phénomène de corrosion.

Le temps  $t_f$  sous contrainte  $\sigma_a$  correspond au temps nécessaire pour que le défaut de longueur  $a_i$  atteigne la taille critique  $a_c$  :

$$t_f = \int_{a_i}^{a_c} \frac{da}{V} \quad \text{équation IV-3}$$

Kingery [KING76] a montré que plus le temps de maintien sous champ est long, plus la tension de claquage du pyrex est faible.

Le phénomène de rupture différée est également rencontré dans les diélectriques soumis à un champ électrique.

### **IV-2-2-Facteur de perte**

Les céramiques matériaux fragiles, sont généralement considérées comme des matériaux élastiques obéissant à la loi de Hooke (la déformation élastique est proportionnelle à la contrainte appliquée, la déformation apparaît dès l'application de la contrainte, le module de Young est indépendant du temps). Toutefois un retard entre le temps d'apparition de la déformation et le temps d'application de la contrainte a été observé. Ce retard amène à introduire les notions de temps de relaxation et de perte d'énergie mécanique. Le comportement viscoélastique est attribué aux défauts, mouvements de dislocations, transformations de phases, diffusion etc....

Lorsqu'une contrainte de la forme :  $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t)$  équation IV-4

est appliquée, la déformation est en retard d'un angle  $\delta$ .

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \sin(\omega t - \delta) \quad \text{équation IV-5}$$

soit:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \sin(\omega t) \cos(\delta) - \frac{\sigma_0}{E} \sin\left(\omega t + \frac{\Pi}{2}\right) \sin(\delta) \quad \text{équation IV-6}$$

ou encore en notation complexe:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \cos(\delta) - i \frac{\sigma}{E} \sin(\delta) \quad \text{équation IV-7}$$

on introduit la compliance:

$$\frac{\varepsilon}{\sigma} = D_1 - iD_2 \quad \text{équation IV-8}$$

avec :

$$D_1 = \frac{1}{E} \cos(\delta) \quad \text{équation IV-9}$$

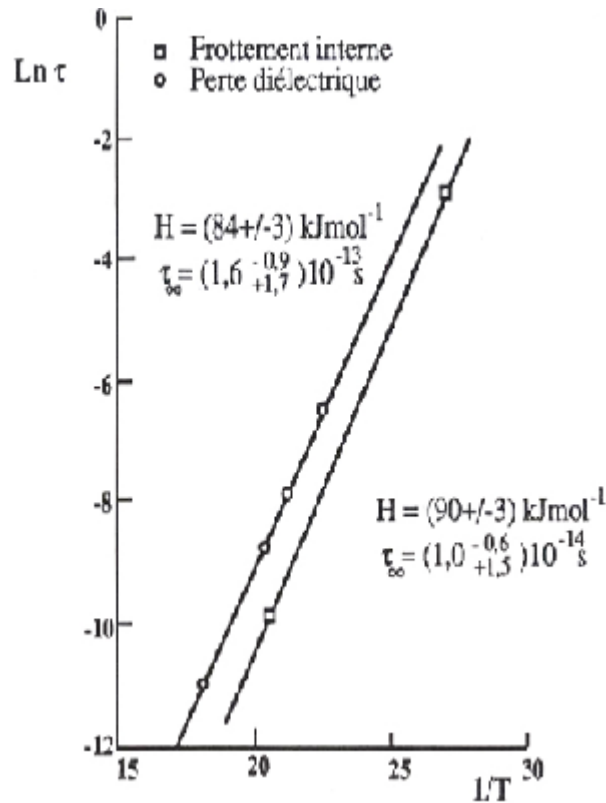
et

$$D_2 = \frac{1}{E} \sin(\delta) \quad \text{équation IV-10}$$

La partie réelle  $D_1$  est proportionnelle à l'énergie stockée dans le matériau et s'appelle la compliance de stockage, la partie imaginaire,  $D_2$ , est la compliance de perte d'énergie ou de frottement interne.

D'un point de vue diélectrique, les céramiques ont des pertes : la polarisation associée aux mouvements de charges se manifeste avec un certain retard par rapport à l'application du champ.

Weller et coll [WELL86] ont mesuré le facteur de perte diélectrique et le frottement interne mécanique en fonction de la température sur la céramique tétragonale  $\text{ZrO}_2\text{-3\% Y}_2\text{O}_3$ . Ils ont déduit que les pics de pertes sont causés par la réorientation des mêmes défauts ( Figure 30)



**Figure 30 : Enthalpies d'activation obtenues à partir des mesures de pertes diélectriques ou mécaniques [WELL86].**

Chomka et coll [CHOM78] en mesurant le frottement interne et le facteur de perte sur des verres trouvent les mêmes valeurs d'énergies d'activation, ce qui les amène à penser que les sauts de porteurs de charge sont responsables des deux processus de perte.

En étudiant l'analogie entre les propriétés mécaniques et diélectriques de quelques alumines industrielles, [HADD09], nous avons remarqué que l'effet de la taille des grains était un paramètre de corrélation entre la rigidité et la ténacité (cf. partie expérimentale).

En conclusion, il ya une forte analogie entre propriétés diélectriques et propriétés mécaniques des matériaux isolants. Ceci est lié au fait que dans les deux cas apparaissent des processus de relaxation mécanique dipolaire.

Les phénomènes de fracture ou de claquage doivent être traités en tenant compte de l'énergie mécanique de polarisation introduite dans le matériau lors de l'application d'une contrainte.

## **CHAPITRE V**

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

### V-I- PROCEDE D'ELABORATION DES MATERIAUX

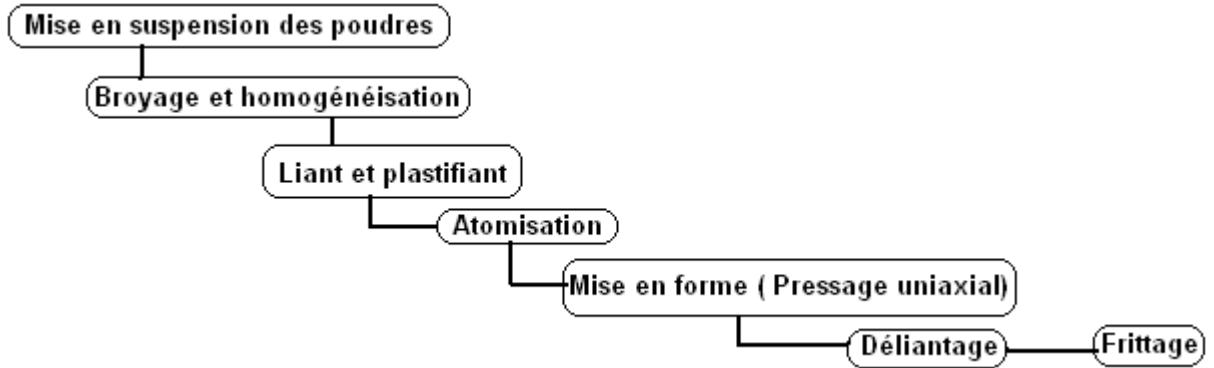
La grande majorité des alumines utilisées pour leurs propriétés d'isolants électriques et de réfractaires contiennent des impuretés et plus de 5% d'ajouts de frittage tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ . L'addition de ces ajouts permet d'abaisser les températures de frittage (frittage en phase liquide), et donc de réduire les coûts de production. Mais elle entraîne aussi une diminution des performances 'haute température' de la céramique.

Les alumines, objet de notre étude, ont été élaborées par l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Le caractère confidentiel apporté par les relations contractuelles avec l'industriel appliquant ce procédé ne nous permet pas d'en donner les détails. Durant tout ce travail, les poudres n'ont différé que par les teneurs en ajouts minéraux et le temps de broyage par attrition, mais pas par les conditions d'élaboration des barbotines (pH, liants, dispersants,...) qui ne seront pas considérés comme des paramètres d'étude dans ce travail. Nous présenterons néanmoins le procédé général d'élaboration des matériaux ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour caractériser leur microstructure et leur rigidité diélectrique.

L'élaboration des matériaux céramiques comprend la préparation de la poudre, la mise en forme des échantillons par pressage uniaxial et l'étape finale de densification par frittage en phase liquide. Le processus de fabrication de nos échantillons est décrit par le schéma de la figure 31.

La granulométrie de l'alumine et des ajouts minéraux est de l'ordre du micron.





▲ **Figure 31: Procédé d’élaboration des échantillons**

V-1-1- Préparation des poudres.

▲ La composition, ainsi que certaines des caractéristiques des alumines obtenues sont données par le tableau 5. On notera en particulier la présence de zircone monoclinique pure non stabilisée à des teneurs voisines pour six nuances. Il est à noter que la zircone a gardé sa structure après frittage.

**Tableau 5 : Composition et caractéristiques des alumines étudiées.**

N°	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% MgO	% CaO	% ZrO <sub>2</sub>	Σ%ajout (sauf ZrO <sub>2</sub> )	D%	% PS	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>poro</sub> (µm)
A	93.26	4.93	1.81	0.00	0.00	6.74	95.60	12.10	2.14	4.89
B	92.83	3.86	1.27	2.04	0.00	7.17	95.70	11.20	1.85	4.16
D	86.96	6.00	1.46	0.96	4.61	8.42	93.40	27.30	2.43	9.87
E	89.15	5.13	0.99	0.00	4.73	6.12	89.40	20.90	2.15	5.83
F	88.76	4.09	0.48	1.96	4.71	6.53	95.40	19.80	3.28	5.15
G	87.87	5.21	1.25	0.98	4.69	7.44	95.80	18.10	2.27	5.04
H	90.12	4.30	0.76	0.00	4.81	5.06	93.50	22.30	3.10	4.76
I	89.72	3.25	0.24	2.00	4.79	5.49	95.40	14.10	2.96	5.77

**Avec D% : densification,**

**%PS : % phases secondaires mesuré à partir de la composition en minéraux de départ.**

**D<sub>50</sub> : diamètre moyen des grains mesuré par la méthode des intercepts sur au moins 500 grains après polissage et attaque thermique.**

**D<sub>poro</sub> : diamètre de la porosité mesuré à partir de faciès de rupture pour éviter les artefacts liés au polissage (arrachement de grains).**

### **V-1-2- Mise en suspension des poudres.**

La préparation de la barbotine consiste en une mise en suspension en milieu aqueux des poudres d'alumine et d'ajouts minéraux. Il se crée à la surface des cristallites un potentiel électrostatique qui est à l'origine de forces répulsives entre les différentes particules. Le pH est ajusté à la potasse (pH = 9,8). Le dispersant, qui s'adsorbe à la surface des poudres, assure une bonne stabilité à la suspension et une défloculation maximale.

### **V-1-3- Broyage et homogénéisation**

La barbotine est mélangée dans une jarre en alumine avec un volume équivalent de billes d'alumine. Le récipient est placé dans un mélangeur à rouleaux pour une durée de 16 heures environ. L'action mécanique des billes sur les particules dispersées permet d'améliorer l'homogénéité de la suspension et d'éliminer les gros agglomérats. En fin de cycle, il est nécessaire de rajouter du dispersant car de nouvelles surfaces libres sont apparues.

### **V-1-4- Ajouts de liant et plastifiant**

L'ajout de liant et de plastifiant a lieu après l'agitation de la barbotine au mélangeur à rouleaux. Le liant assure la formation d'agglomérats sphériques au cours du séchage par atomisation afin de faciliter le compactage de la poudre lors de l'étape de mise en forme. Le plastifiant contribue à une meilleure déformation des agglomérats au cours du pressage. La densité à vert (avant déliantage) est augmentée et le frittage de la céramique plus homogène en volume. Le couple liant/plastifiant utilisé au cours de ce travail est le couple alcool polyvinylique (PVA) / polyéthylène glycol (PEG 400), 2%PVA-1% PEG.

### **V-1-5- Séchage de la poudre par atomisation.**

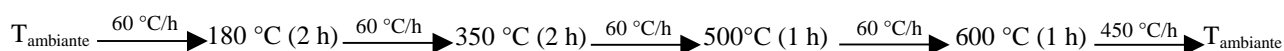
L'atomiseur utilisé est un « mini spray dryer Büchi 190 ». Il permet de sécher les suspensions aqueuses par pulvérisation de gouttelettes dans un jet d'air chaud (température proche de 200°C). Un tel appareil produit des agglomérats sphériques relativement fins, de 5 à 10µm, car le temps de parcours d'une gouttelette, conditionné par la hauteur de la colonne de séchage (50 cm), est court.

### **V-1-6- Mise en forme par pressage uniaxial.**

La mise en forme des échantillons est effectuée par pressage uniaxial avec une pression de 30 MPa. Les échantillons sont des pastilles d'épaisseur voisine de 3 mm et de diamètre voisin de 20 mm.

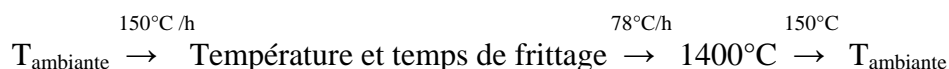
### **V-1-7- Déliantage.**

L'étape de déliantage permet l'élimination des composés organiques. Le cycle de température appliqué est le suivant :



### **V-1-8- Frittage en phase liquide.**

Les comprimés, une fois déliantés, sont frittés sous air. Le cycle thermique appliqué est le suivant (les températures et temps de palier sont dans le domaine : 1500-1600°C, durant 60 à 120 min suivant les échantillons) :



Le frittage est un cycle thermique qui permet de densifier le matériau par élimination de la porosité. Les ajouts de frittage permettent d'activer les mécanismes du frittage en phase liquide. A la fin du frittage, les matériaux sont presque totalement densifiés (il ne reste que quelques pourcents de porosité résiduelle). Ils sont composés de grains d'alumine et d'une phase secondaire partiellement cristallisée issue de la solidification de la phase liquide dont la composition varie en fonction de la composition de la poudre initiale et des conditions de frittage.

## **V-2- Caractérisations microstructurales.**

### *V-2-1- Mesure des densités.*

La densité des échantillons frittés est mesurée par poussée d'Archimède en milieu aqueux. Cette méthode permet en outre de détecter la présence ou non de porosité ouverte (porosité interconnectée qui débouche à la surface de l'échantillon).

Les échantillons sont tout d'abord pesés à l'air, puis dans l'eau. La densité est alors déterminée par la formule suivante : la masse volumique  $\rho$  est déduite des deux mesures de masses :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{liq}} \cdot \rho_0 \quad \text{équation V-1}$$

Avec

$\rho$  : masse volumique de l'échantillon  
 $m_{air}$  : masse de l'échantillon dans l'air  
 $m_{liq}$  : masse de l'échantillon dans le liquide  
 $\rho_0$  : masse volumique du liquide (20°C)

La présence de porosité ouverte est confirmée lorsque la pesée de l'échantillon dans l'eau évolue dans le temps. La masse de l'échantillon croît en raison de l'eau absorbée au sein du réseau de pores qui débouchent à la surface. Les échantillons sont alors imprégnés sous vide et la densité est de nouveau mesurée par poussée d'Archimède. La différence entre les deux densités après et avant imprégnation donne le volume de porosité ouverte.

On parlera plus aisément de taux de densification  $\rho/\rho_{th}$  (%), noté aussi  $d/d_{th}$ , sachant que la masse volumique théorique de l'alumine  $\rho_{th}$  est égale à  $3.987 \text{ g.cm}^{-3}$ .

### *V-2-2- Microscopie Electronique à Balayage.*

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 sur surfaces polies (taille de grains) et faciès de rupture (taux de porosité). La tension d'accélération est de 15 kV. Les échantillons sont recouverts d'une pellicule d'or.

#### V-2-2-1- Taille de grains

Afin de révéler les joints de grains, les échantillons polis subissent une attaque thermique dont les paramètres sont les suivants : montée  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1460^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes suivie d'une descente à  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température ambiante. Ce traitement thermique ne modifie pas la microstructure des matériaux frittés. La taille moyenne des grains est mesurée par la méthode des intercepts (sur au moins 500 grains).

### V-2-2-2- Taux de porosité

Afin de s'affranchir du problème d'arrachement de grains, fréquent lors du polissage de la surface de céramiques poreuses, le taux de porosité a été mesuré sur des faciès de rupture et non sur des surfaces polies. Les images réalisées en mode électrons rétrodiffusés (de manière à minimiser le contraste dû au relief) sont d'abord retouchées à la main puis traitées grâce à un logiciel d'analyse d'images.

La fiabilité de cette méthode dépend fortement de la taille des pores. En effet, lorsque cette dernière est trop faible, les pores concernés par la rupture de l'échantillon laissent des « trous » à la surface trop peu profonde pour être détectés par MEB. Il est fort probable que le taux de porosité soit alors sous-estimé. Cette remarque s'applique en particulier aux matériaux insuffisamment frittés dont les pores n'ont ni grossi ni coalescé. Il apparaît donc nécessaire, afin d'évaluer la densification du matériau, de coupler le taux de porosité à la masse volumique, même si la densité théorique n'est qu'approchée dans ce système.

### V-2-2-3- Quantité de phases secondaires

La quantité de phases secondaires a été calculée à partir de la composition en minéraux de départ. Ces minéraux et les phases formées après frittage sont confidentiels.

## V-3- Mesure de la rigidité diélectrique.

La résistance au claquage en volume est caractérisée par la rigidité diélectrique. « La rigidité diélectrique d'un matériau est la valeur maximale du champ électrique que l'on peut lui appliquer sans que se produise une dégradation irréversible nommée claquage ou perforation diélectrique rendant impossible une nouvelle application de la tension » [MENG].

Le dispositif expérimental est composé d'un générateur délivrant une tension alternative de fréquence industrielle 50 Hz. L'échantillon est placé entre les deux électrodes du générateur qui sont immergées dans un milieu dont la résistance au claquage diélectrique est supérieure à celle de l'échantillon testé

La rigidité diélectrique  $E_c^{ep}$  (en kV/mm) est le rapport de la tension disruptive  $V_c$  du générateur (en kV) avec l'épaisseur  $ep$  de l'échantillon (en mm) :

$$E_c^{ep} = \frac{V_c}{ep} \quad (\text{kV/mm}) \quad \text{équation V-2}$$

La rigidité diélectrique varie avec l'épaisseur de l'échantillon. Il est donc nécessaire d'apporter la correction suivante à la valeur de la rigidité diélectrique  $E_c^{ep}$  pour qu'elle reflète la résistance au claquage d'un échantillon de 3 mm d'épaisseur et que les rigidités diélectriques soient comparables entre elles [LIEB01] :

$$E_c = E_c^{ep} \cdot \sqrt{\frac{ep}{3}} \quad (\text{kV/mm}) \quad \text{équation V-3}$$

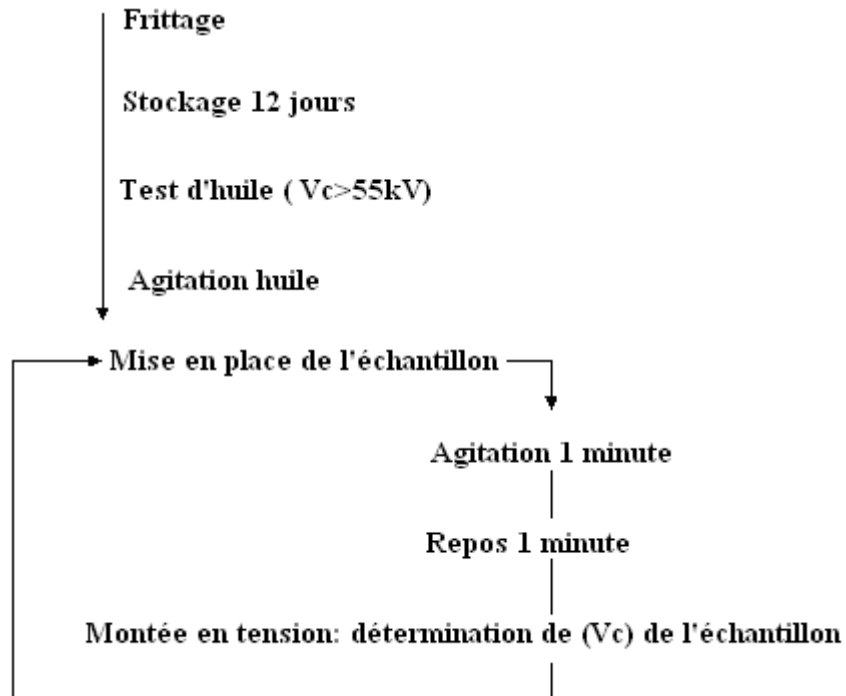
La caractérisation des rigidités diélectriques depuis la température ambiante et jusqu'à 500°C nécessite l'utilisation de deux milieux environnants isolants distincts : une huile minérale pour transformateur à la température ambiante, et du gaz SF6 pour les essais en température. Les valeurs moyennes ainsi que les écarts-types sont déterminés à partir d'un lot minimum de 15 valeurs expérimentales.

V-3-1-A température ambiante.

L'échantillon est positionné entre deux électrodes cylindriques à extrémité sphérique. Celles-ci sont plongées dans un bain d'huile diélectrique (agitée grâce à un agitateur magnétique) et reliées au générateur de tension.

Entre deux campagnes d'essais, l'huile est filtrée puis conditionnée dans une enceinte sous vide primaire. Avant chaque test, sa tension de claquage doit être supérieure à 55 kV (écartement inter-électrodes de 2,5 mm). Les caractérisations ne sont effectuées que si les performances de l'huile diélectrique sont correctes.

Un protocole, décrit sur la figure 32, a été établi afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures.



**Figure 32 : Protocole expérimental de mesure de claquage**

Le protocole expérimental est constitué, outre le positionnement de l'échantillon, d'un palier d'une minute d'agitation de l'huile (au moyen de l'agitateur magnétique), d'un palier d'une minute de repos, et de la montée de la tension à 1 kV/s jusqu'à la tension disruptive de claquage  $V_c$ . Cette opération est réalisée 3 fois sur chaque échantillon en espaçant les zones de claquage de quelques millimètres.

#### V-4-CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE.

Avant toute caractérisation, les échantillons ont subi un polissage à l'aide de papier abrasif puis de suspensions de diamant 6, 3 et 1 $\mu$ m. Les échantillons sont ensuite nettoyés dans des bains d'acétone avec agitation par ultrasons.

Les essais de frottement ont été réalisés sur un tribomètre de type bille-plan à mouvement rectiligne alternatif (Fig.33), l'amplitude du mouvement est de 5mm. L'antagoniste est une bille à 99,5 % d'alumine, de 12 mm de diamètre. Les échantillons qui constituent les plans ont les

dimensions de 20x15x3 mm<sup>3</sup>. Les charges appliquées sur la bille sont de 1 ou 6 daN pendant une durée de 5 et 10mn pour chacune des deux charges. Les essais sont effectués à l'air ambiant. Les efforts tangentiels dûs aux frottements sont mesurés par l'intermédiaire d'un capteur de traction-compression disposé dans le prolongement de la table supportant la plaquette. Le signal est amplifié par un amplificateur et retransmis à un oscilloscope et à une table traçante qui permet de donner le coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles. La profondeur et la largeur de la trace d'usure sont mesurées par un rugosimètre utilisé comme profilomètre. Le microscope électronique à balayage nous a permis de visualiser les faciès de nos échantillons avant et après les tests de frottement.

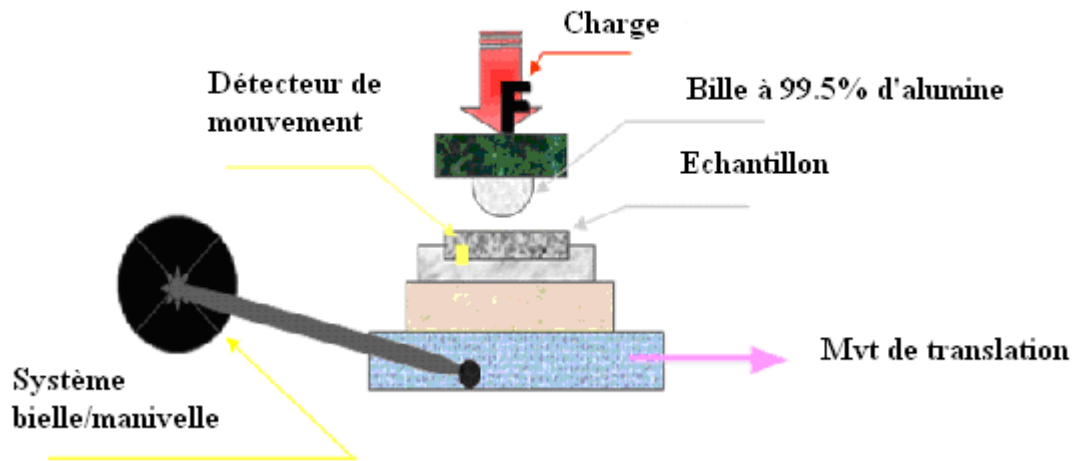


Figure 33 : Schéma de principe du tribomètre bille/plan.

### V-5- CARACTERISATIONS MECANIQUES.

Les essais de microduretés ont été effectués sur un microduromètre ZWICK sous une charge de 30N. La ténacité a été mesurée par la méthode d'indentation sous une charge de 100N appliquée pendant 30s.

### V-6-RESULTATS EXPERIMENTAUX.

#### V-6-1- Observations microscopiques.

V-6-1-1-Nature et taux d'impuretés.

Le taux d'impuretés est déterminé par fluorescence X. Les échantillons A et B ne contiennent pas de zircone et sont caractérisés par les plus forts taux de densification.



L'alumine D possède un taux élevé en  $\text{SiO}_2$  et d'ailleurs le plus grand taux d'ajouts (13.03%). Nous remarquons aussi pour cette alumine, le pourcentage élevé de phase secondaire (27,30%).

Pour les autres céramiques, la somme des ajouts varie de 6,74% (A) à 12,13% (G) avec néanmoins le plus grand taux de zircon (4.81%) pour l'alumine H.

Une dispersion fine de zircon permet d'améliorer la ténacité du matériau grâce à la transformation martensitique en front de fissure, propriété intéressante pour des matériaux qui peuvent être soumis à des chocs (mécaniques ou thermiques) ou à des contraintes sévères (compression par exemple).

Une autre propriété de la zircon lorsqu'elle est stabilisée à l'oxyde d'yttrium ou à l'oxyde de calcium est sa conductivité ionique à haute température due à une forte concentration en lacunes d'oxygène. Cet aspect n'est pas à négliger lors d'une étude sur les propriétés d'isolation électrique.

Enfin, la zircon ( $\text{ZrO}_2$ ) a une permittivité relative élevée, autour de 30 comparé à 10 pour l'alumine. D'après les théories avancées sur le piégeage de charges, les interfaces  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  peuvent constituer des sites de piégeage profonds et jouer un rôle non négligeable sur le phénomène du claquage. Cette modification des propriétés diélectriques a pu être observée en utilisant l'effet 'miroir' (SEMM) par J. BIGARRE [BIGA95]. Des aluminés monocristallins et polycristallins avaient été implantés par du zirconium et après un recuit à  $1000^\circ\text{C}$  sous air, une fine dispersion de  $\text{ZrO}_2$  (nodules d'environ 15nm) avait pu être formée en surface des pièces. L'existence d'un autre type de piège que ceux de l'alumine a alors été montrée, pièges profonds puisque actifs jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ . Le piégeage des charges dans ces sites est susceptible d'améliorer les comportements d'usure en frottement par la formation d'un « coussin électrostatique » [BIGA96]. Dans notre cas, les grains de zircon, apparaissant en blanc en imagerie mode rétrodiffusé (Figure 34), se trouvent à la fois en position intergranulaire (très souvent), et intragranulaire.

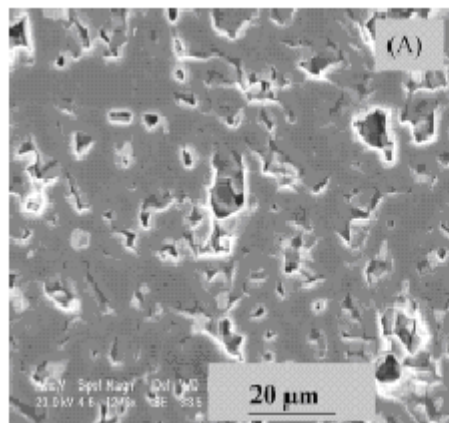
### V-6-1-2-Taille des grains.

En ce qui concerne les tailles des grains, l'alumine F se distingue avec les plus gros grains ( $3.28\mu\text{m}$ ), quand à l'alumine B, elle possède la plus fine taille des grains ( $1.85\mu\text{m}$ ).

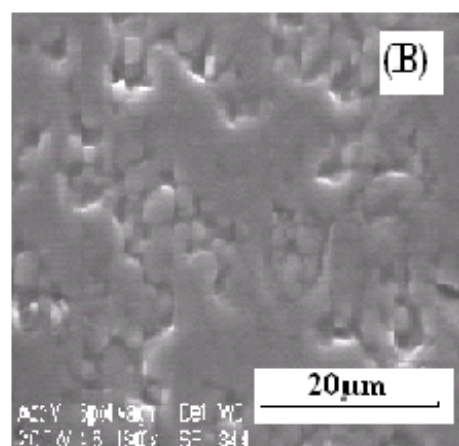
Pour les autres alumines la taille des grains varie peu.

### V-6-1-3-Densité et taux de porosité

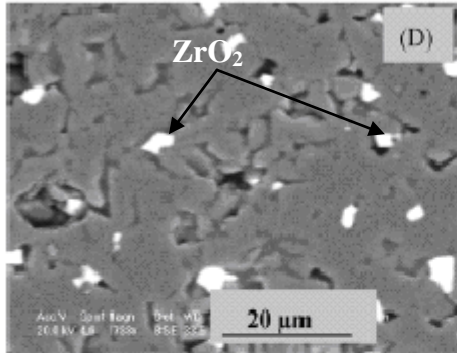
Ici aussi nous retrouvons la céramique D, qui se distingue par son plus grand diamètre de porosité ( $9.87\mu\text{m}$ ) avec des plus faibles densités ( $93,4\%$ ). Il est à noter que les porosités présentes sur toute la surface des alumines (Figure 34) sont dues à l'élaboration, mais aussi au polissage susceptible de provoquer des arrachements de grains.



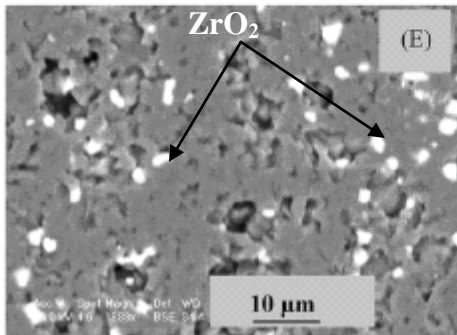
**Alumine A**  
**D%96.60**  
**D50= 2.14 $\mu\text{m}$**   
**Dporo= 4.89 $\mu\text{m}$**



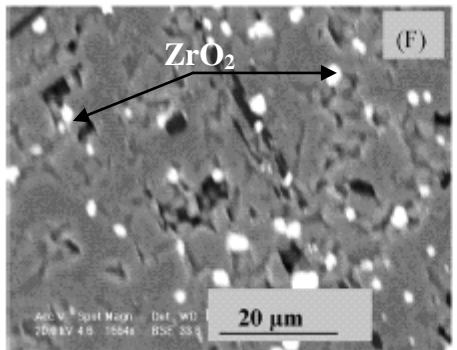
**Alumine B**  
**D%95.7**  
**D50=1.85 $\mu\text{m}$**   
**Dporo=4.16 $\mu\text{m}$**



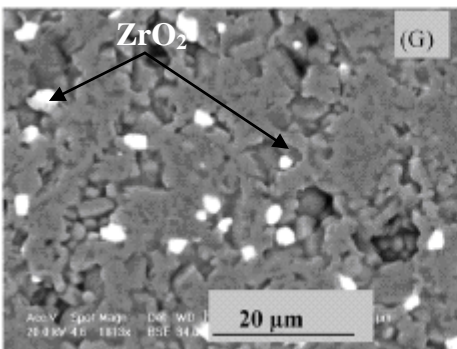
**Alumine D**  
D%93.40  
D50= 2.43μm  
Dporo= 9.87μm



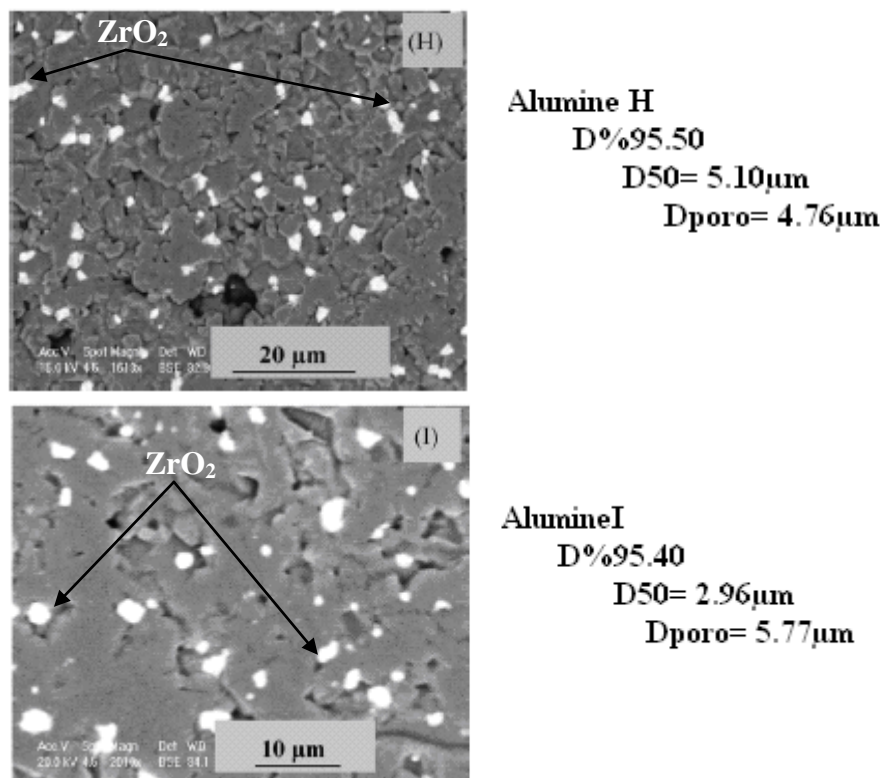
**Alumine E**  
D%89.40  
D50=2.15μm  
Dporo=5.83μm



**Alumine F**  
D%95.40  
D50= 3.28μm  
Dporo= 5.15μm



**Alumine G**  
D%95.80  
D50=2.27μm  
Dporo=5.04μm



**Figure 34 : Microstructure des céramiques observées au M.E.B avant frottement.**  
 Les taches blanches représentent la zircone en position inter et intragranulaire.

### V-6-2-Caractérisations mécaniques.

#### *V-6-2-1- Microdureté.*

Les valeurs des microduretés, moyenne de 06 indentations obtenues sont données dans le tableau 6.

**Tableau 6 : Valeurs des microduretés des différentes céramiques.**

Alumines	HV <sub>30</sub> GPa
A	12.6
B	9.3
D	9.4
E	9.6
F	11.5
G	9.6
H	11.4
I	10.7

L'évolution de la dureté en fonction de la taille des grains, donnée par la figure 35 montre que la microdureté augmente avec le diamètre moyen des grains. Si on se réfère à la bibliographie [PAGE78] et dans le cas de la céramique MgO, ces résultats ont été attribués à l'effet de la fragilisation avec joints de grains, l'influence de l'anisotropie des cristaux de MgO sur la dureté et la tendance des matériaux à grains fin à se déformer isotropiquement. L'absence de zircon et CaO ainsi que la pureté de l'alumine semblent augmenter considérablement la dureté, cet effet est noté pour la céramique A qui s'éloigne de la courbe.

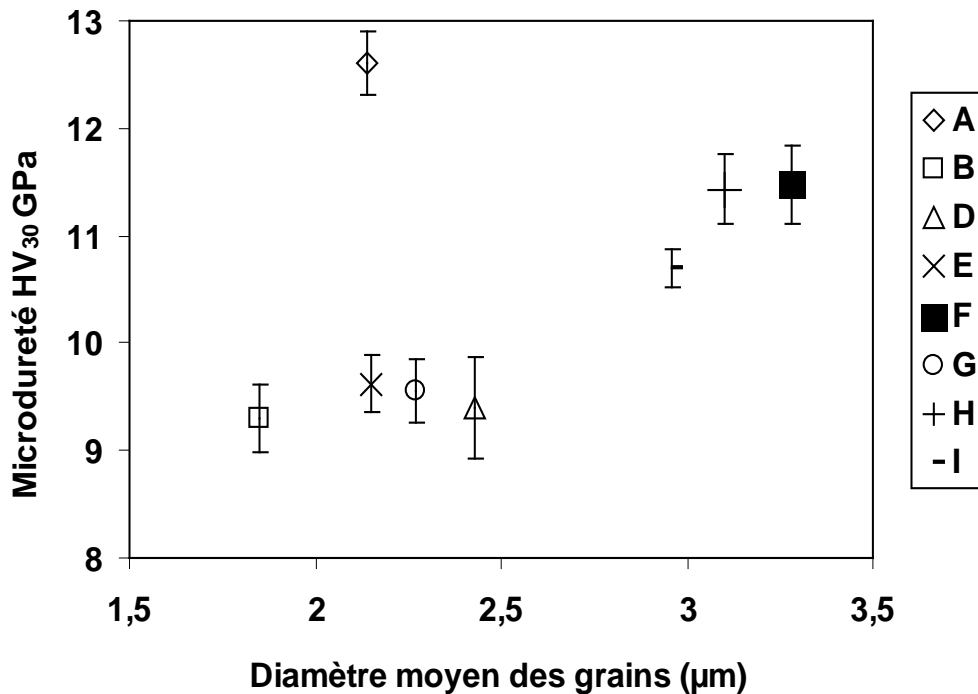


Figure 35 : Evolution de la microdureté en fonction de la taille des grains.

La figure 36 donne la variation de la microdureté en fonction du diamètre de la porosité. Il est assez délicat d'analyser ce nuage de point, néanmoins on peut noter que la microdureté a tendance à décroître quand le diamètre de porosité augmente. Nous remarquons au moins deux familles d'alumines qui obéissent à cette tendance : l'alumine H et l'alumine E, par la suite la deuxième famille est constituée des alumines A, F et I.

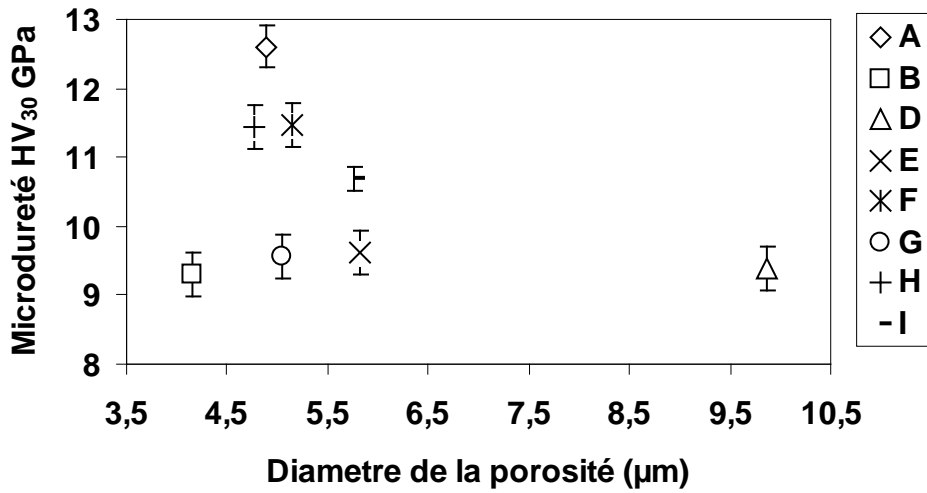


Figure 36 : Evolution de la microdureté en fonction de la porosité.

En ce qui concerne le taux de porosité (Fig.37), on remarque l'absence de son effet à partir de 95%. D'autres paramètres tels que la présence d'ajouts ( $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  et  $SiO_2$ ) l'emportent alors sur celui de la porosité.

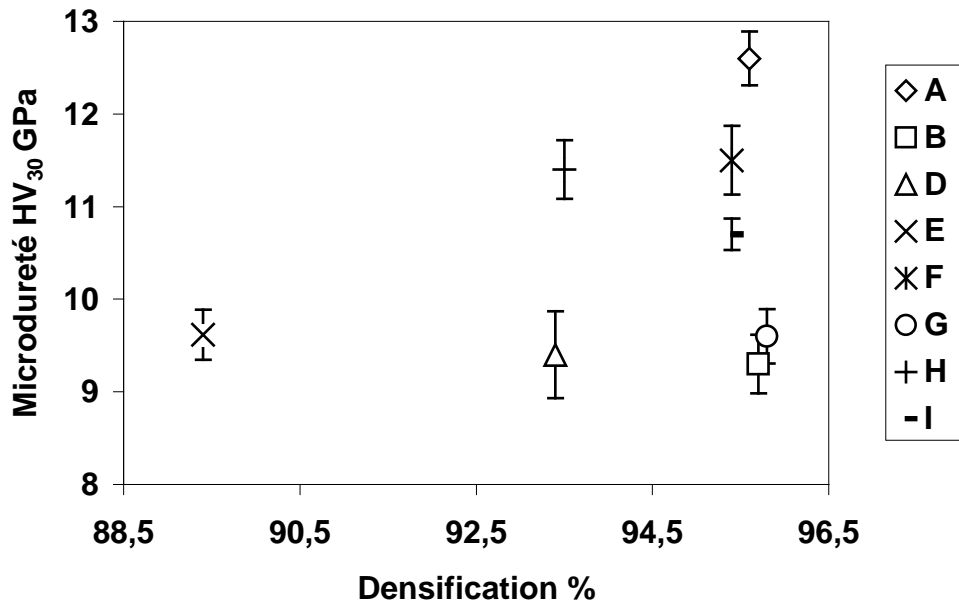


Figure 37 : Evolution de la microdureté en fonction de la densification.

V-6-2-2- Ténacité

Le facteur de la ténacité  $K_{IC}$  est calculé par la formule de Liang [LIAN90]:

$$K_{IC} = \frac{Hv a^{1/2} (E\phi/Hv)^4 (c/a)^{(c/18a)-1.51}}{\alpha} \quad \text{équation V-4}$$

$$\alpha = 14 \left[ 1 - 8 \left( \frac{4v - 0.5}{1 - v} \right)^4 \right] \quad \text{équation V-6}$$

Avec : E = module de Young (390 GPa)

v = coefficient de Poisson

$\phi = 3$  pour l'alumine

HV = dureté Vickers.

2a : diagonale de l'empreinte d'indentation comme représenté sur le schémas.

2c : longueur totale de la fissure.

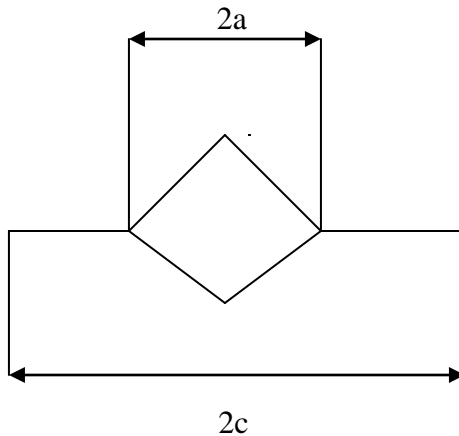


Schéma de l'empreinte laissée par l'indenteur sur les alumines.

Les résultats obtenus pour un temps d'indentation de 30s et une moyenne de 15 indentations sont reportés sur le tableau 7.

**Tableau 7 : Valeurs de la ténacité des différentes céramiques.**

Alumines	$K_{IC}$ MPa m <sup>1/2</sup>
A	6.3 ± 0.7
B	7.4 ± 0.5
D	8.4 ± 0.6
E	7.4 ± 0.4
F	9.96 ± 0.3
G	8.7 ± 0.8
H	8.5 ± 0.7
I	9.6 ± 0.8

L'évolution de la ténacité avec le diamètre moyen des grains (Fig38) montre l'augmentation de  $K_{IC}$  avec celle de la taille des grains. En étudiant la variation de  $\gamma$  énergie de rupture  $J/m^2$  avec la taille des grains, et en rappelant que  $\gamma = \{(1-\nu^2)/2E\}K_{IC}^2$ . Certains auteurs [SIMP73, SWAN72] attribuent cette augmentation au développement de microfissures.

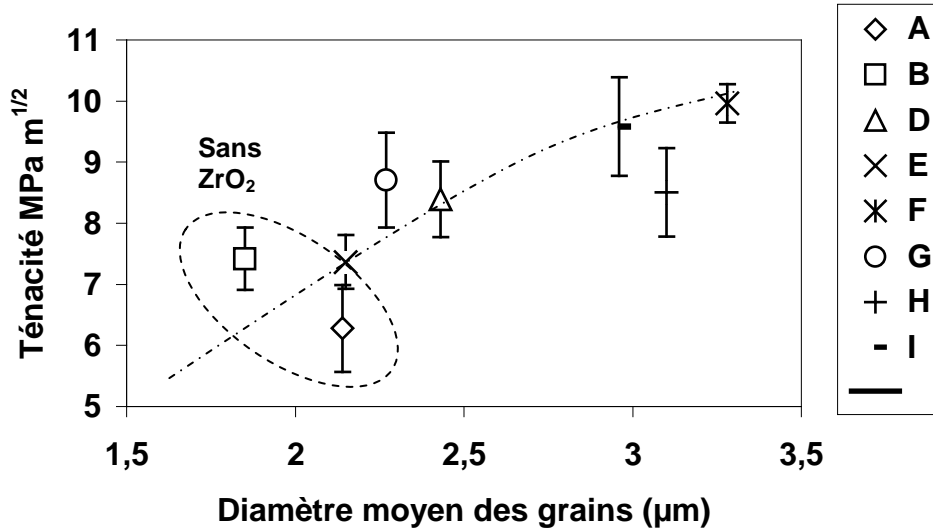


Figure 38 : Evolution de la ténacité avec la taille des grains.

En traçant la courbe ténacité en fonction du diamètre de la porosité, (Fig. 39), nous pouvons aisément mettre en évidence l'existence de trois courbes correspondant à trois types de famille étroitement liés aux différences d'ajouts. Rappelons que les alumines A et B ne possèdent pas de zircon, et que les alumines E, H et G ne possèdent pas ou peu de CaO. Pour ces trois allures, la ténacité diminue quand la taille de la porosité augmente. Notons que la ténacité est plus élevée dans le cas des céramiques contenant tous les ajouts et qu'elle est faible pour les alumines ne contenant pas de zircon.



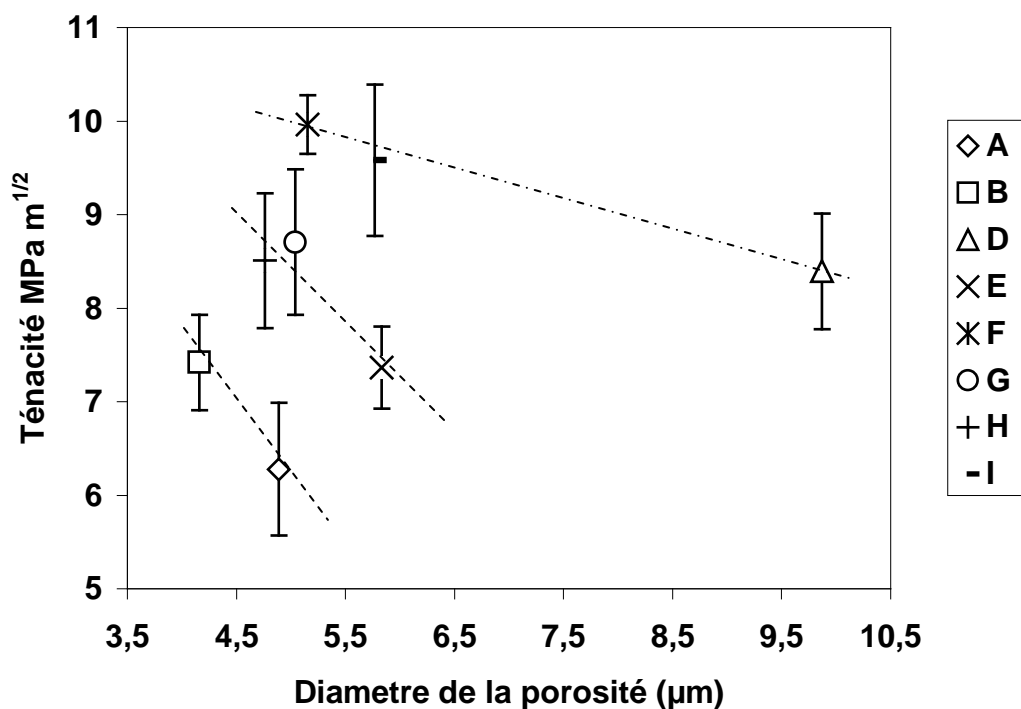


Figure 39 : Evolution de ténacité avec le diamètre de la porosité.

### V-6-3- Frottement et usure des alumines étudiées.

#### *V-6-3-1- Détermination du volume d'usure.*

La profondeur et la largeur de la trace d'usure sont mesurées grâce à un rugosimètre utilisé comme profilomètre. Les valeurs du volume d'usure obtenues pour les charges de 1 et 6 daN pour une distance de 1 et 4 m sont données dans le tableau 8.

**Tableau 8 : Valeurs des volumes d'usures sous une charge de 1daN pendant 10mn.**

Alumines	Charge 1 daN			Charge 6 daN	
	$V_1 10^{-3} \text{ mm}^3$ (1m)	$V_2 10^{-3} \text{ mm}^3$ (4m)	Temps avant Stabilisation de $\mu$ (Nbr de cycles)	$V_1 10^{-3} \text{ mm}^3$ (1m)	$V_2 10^{-3} \text{ mm}^3$ (4m)
A	2.41	39.98	25	61.7	63.2
B	1.65	12.91	10	76.8	118
D	11.9	85.93	10	21.6	73.2
E	0.62	34.79	25	9.7	78
F	4.24	12.09	12	117.5	113.9
G	1.80	69.5	25	49	107.6
H	3.40	74.19	8	39.1	105
I	3.17	73.69	5	87.4	98.5

### V-6-3-2- Formation des débris d'usure.

L'étude au microscope électronique à balayage des empreintes de frottement a révélé des traces d'usures possédant les mêmes caractéristiques, quelque soit l'alumine étudiée. C'est en fait l'état plus ou moins avancé de l'usure qui va déterminer l'aspect général de la trace.

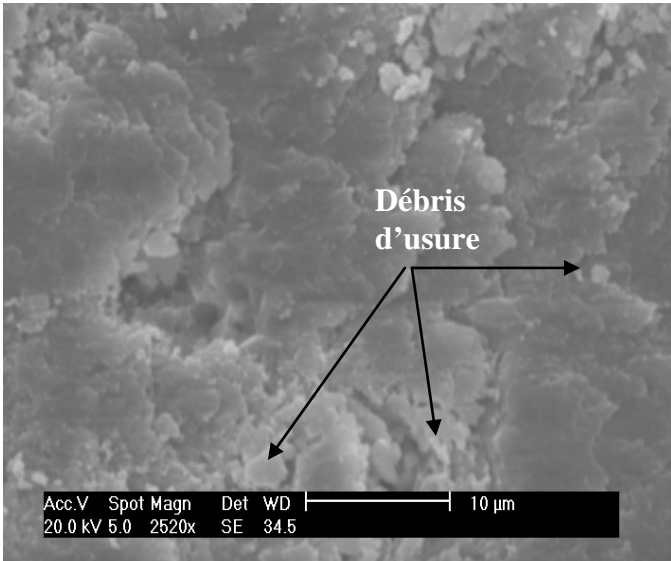
Lorsque les surfaces frottantes des céramiques entrent en contact il en résulte une forte adhérence au niveau de leur aspérités, il y a alors création d'un certain nombre de microcontacts ou jonctions superficielles, impliquant l'apparition d'un contact adhésif. Ce qui donne une première période de dégradation de type adhésif.

Sous l'effet de la force de frottement, il résulte des ruptures et des microruptures au niveau de ces jonctions. Le fragment d'usure rompu peut :

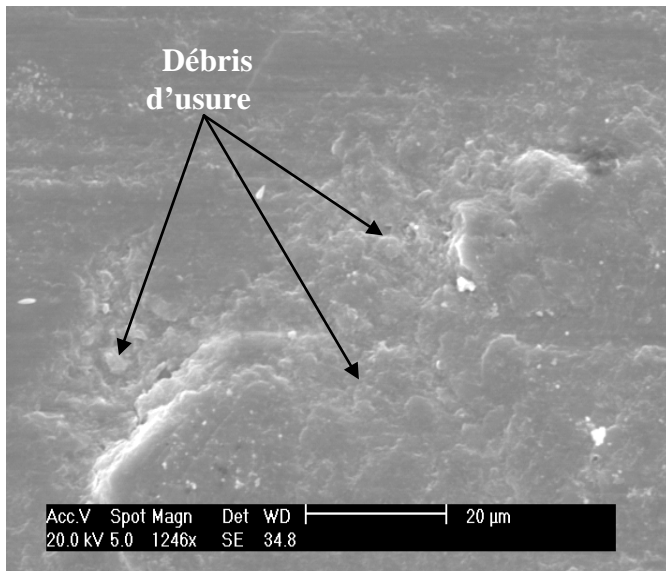
- soit resté fixé sur la surface,
- soit être détaché et expulsé hors du contact, il se forme alors une particule ou débris d'usure.

Les surfaces des alumines subissent des microécaillages souvent localisés dans les joints de grains et qui peuvent conduire à leur déchaussement. Ce résultat est comparable à celui obtenu par Trabelsi [TRAB88]. L'évolution de la dégradation va dépendre largement de la création des débris d'usure et de leur comportement dans l'interface.

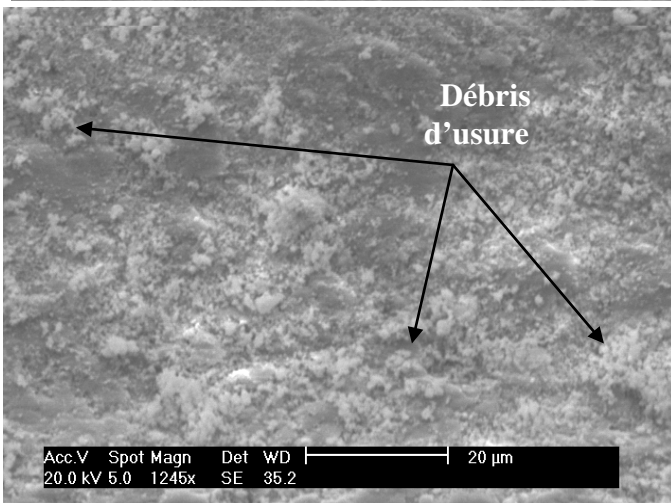
Le piégeage d'une partie de ces débris, peut entraîner la séparation partielle ou totale des deux premiers corps. Ceci est bien illustré sur la figure 40, qui représente l'aspect typique d'une trace d'usure d'une alumine après frottement, où de nombreux débris d'usure recouvrent l'empreinte de frottement.



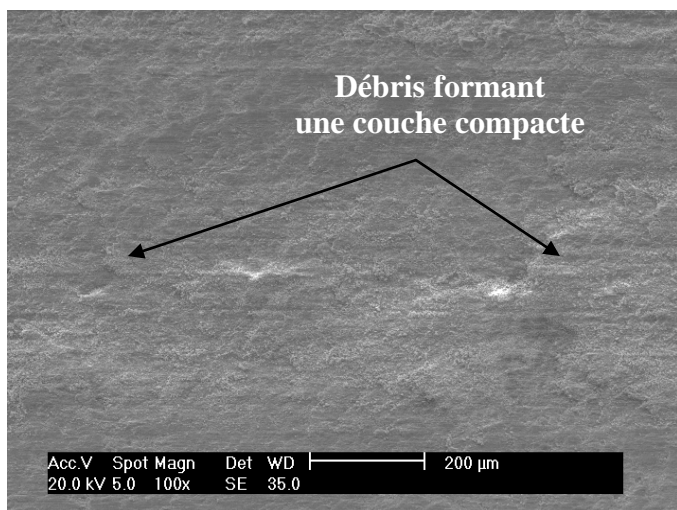
Alumine A



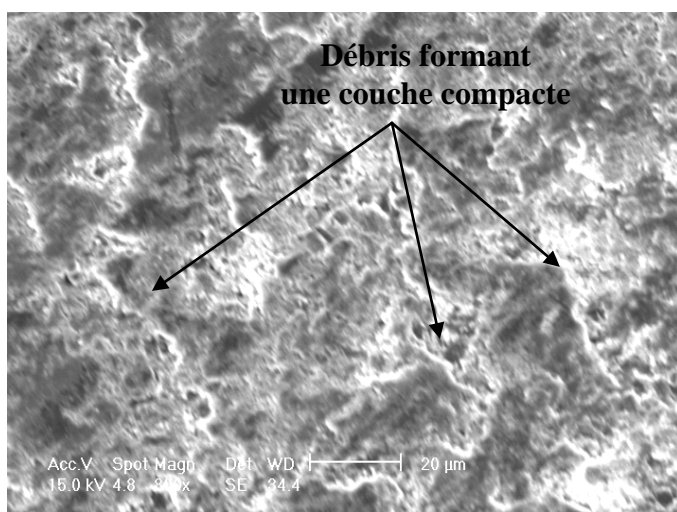
Alumine B



Alumine E



Alumine F

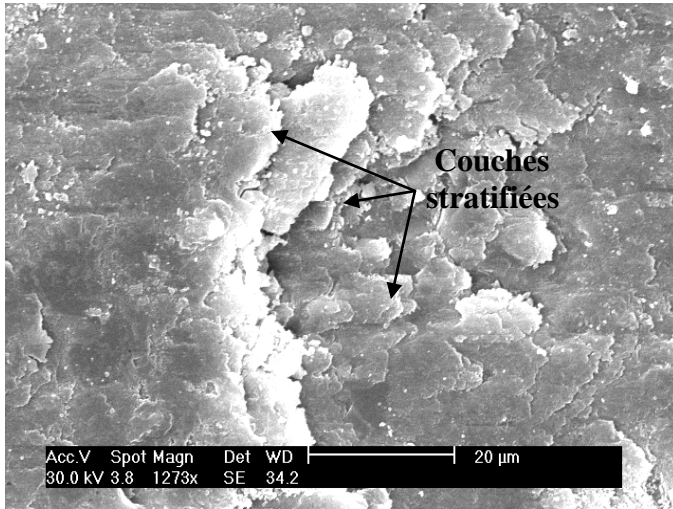


Alumine I

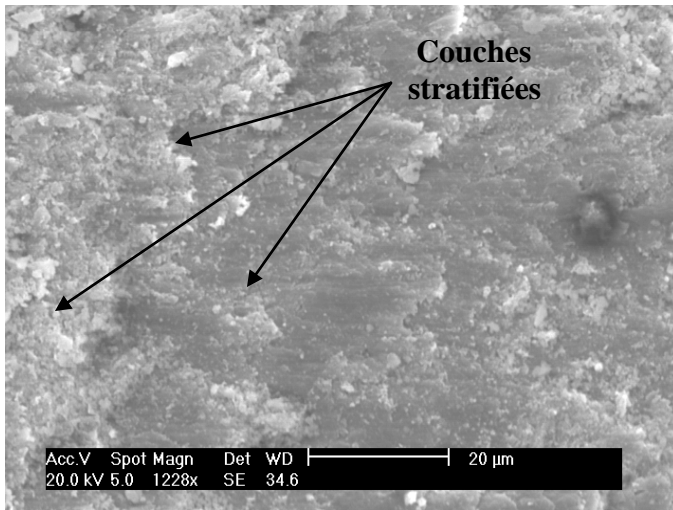
**Figure 40 : Aspect typique d'une empreinte de frottement d'une alumine après frottement à l'air, recouvrement de l'empreinte d'une couche de débris.**

Les particules créées entre les surfaces se fragmentent et forment un lit de débris qui restent piégés dans le contact, ces débris sont ensuite broyés. Ce lit sépare et par la même, protège les surfaces en contact.

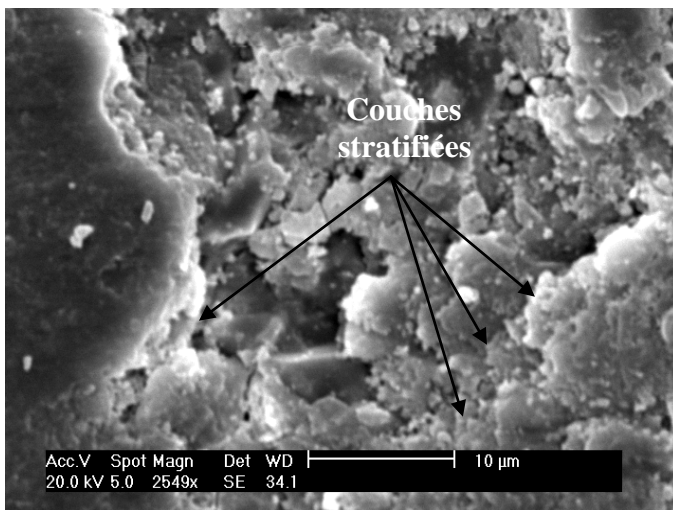
Les débris éjectés de l'interface s'agglomèrent sous forme de couches épaisses, stratifiées, (Fig.41). La présence des débris à l'entrée et à la sortie du contact implique le recyclage de ceux-ci au cours de frottement.



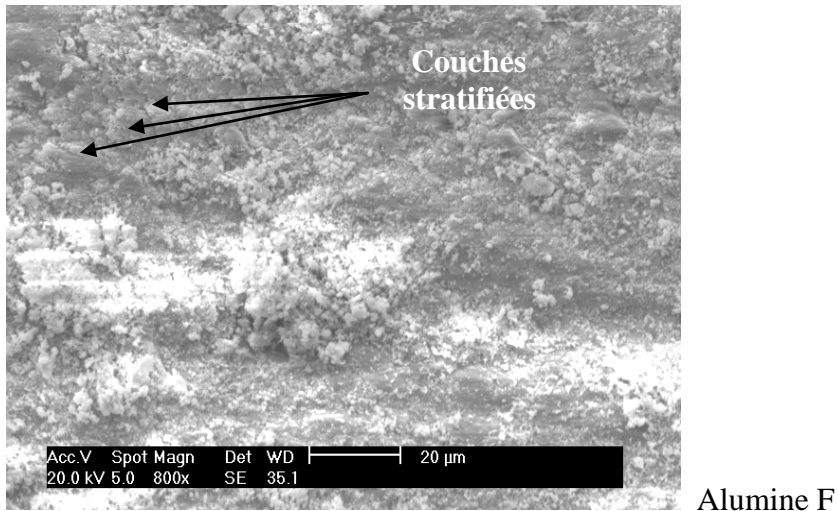
Alumine A



Alumine B



Alumine D



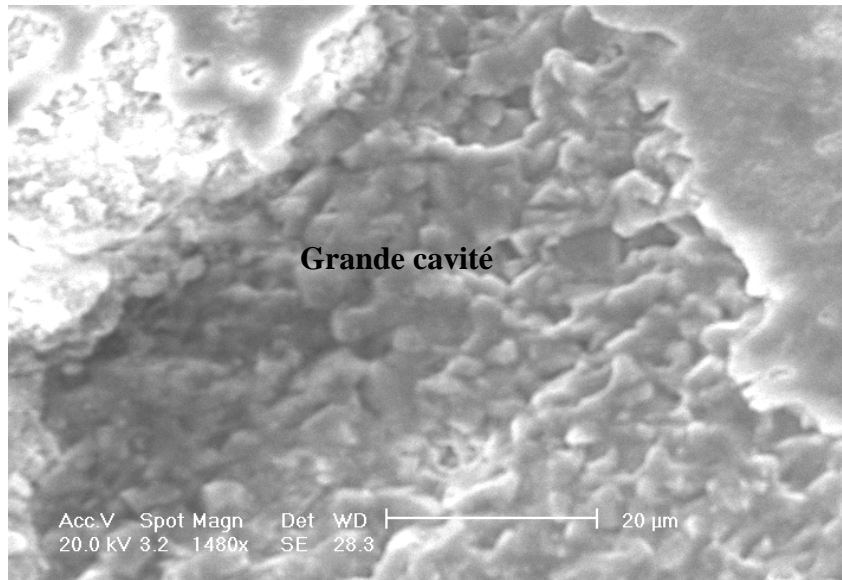
**Figure 41 : Empreinte de frottement à l'air : aspect des débris (lit de poudre recouvrant la trace d'usure montrant des couches stratifiées).**

### V-6-3-3-Analyse de la dégradation des alumines après élimination du transfert.

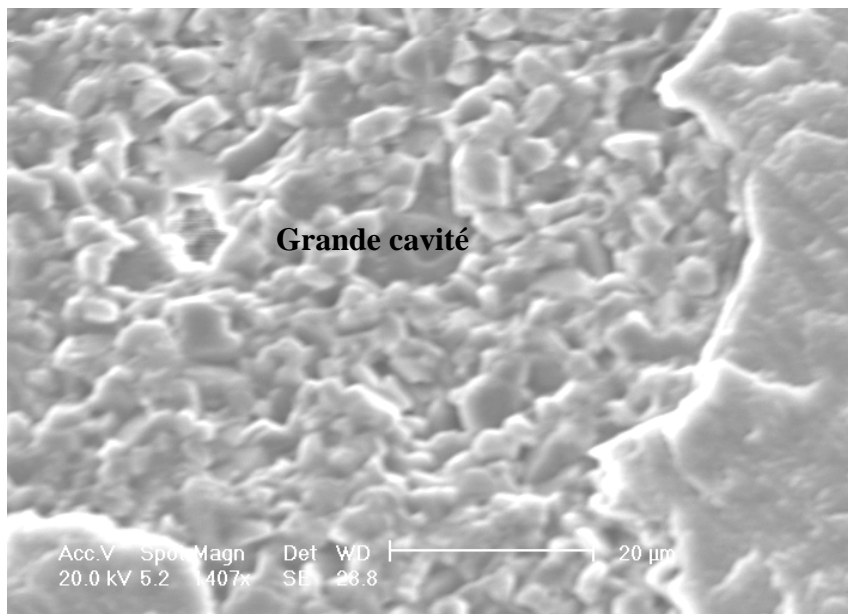
L'examen des surfaces usées nécessite un nettoyage préalable des échantillons des débris (par dissolution dans l'acide chlorhydrique).

Dans tous les cas, la dégradation des céramiques est le résultat d'un arrachement de matière, par fissuration locale et par différentes ruptures.

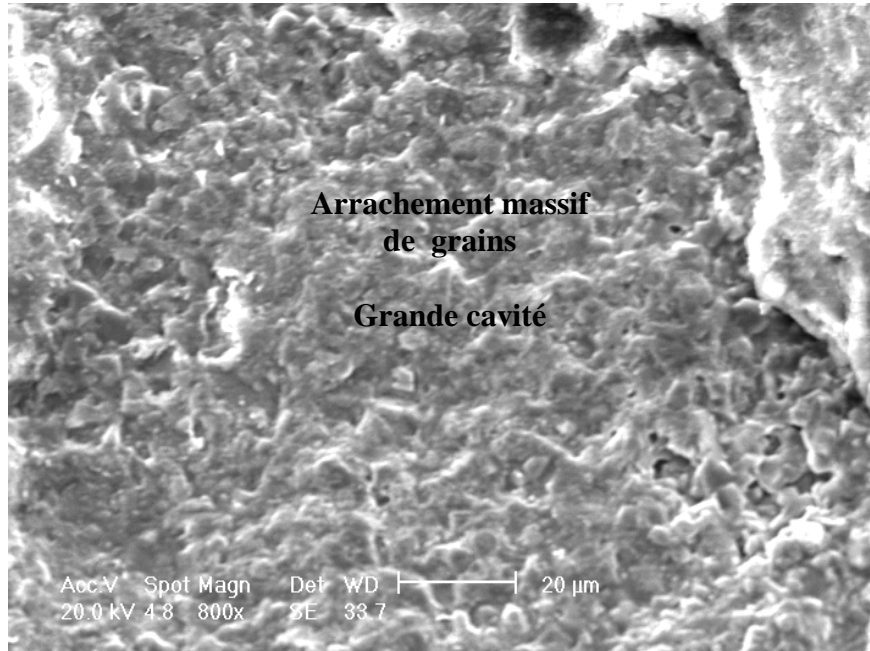
Ainsi nous remarquons une usure par rupture intergranulaire pour les alumines. Cette usure est due à la fragilisation des joints de grains et la propagation des fissures au sein du matériau. Il est à noter que cette usure est typique des céramiques à faibles tailles de grains [MEDV96, ABDA90]. Sur la figure 42 nous pouvons constater en particulier, la formation de nombreuses cavités au sein des alumines à la suite de l'arrachement massif d'une population entière de petits grains.



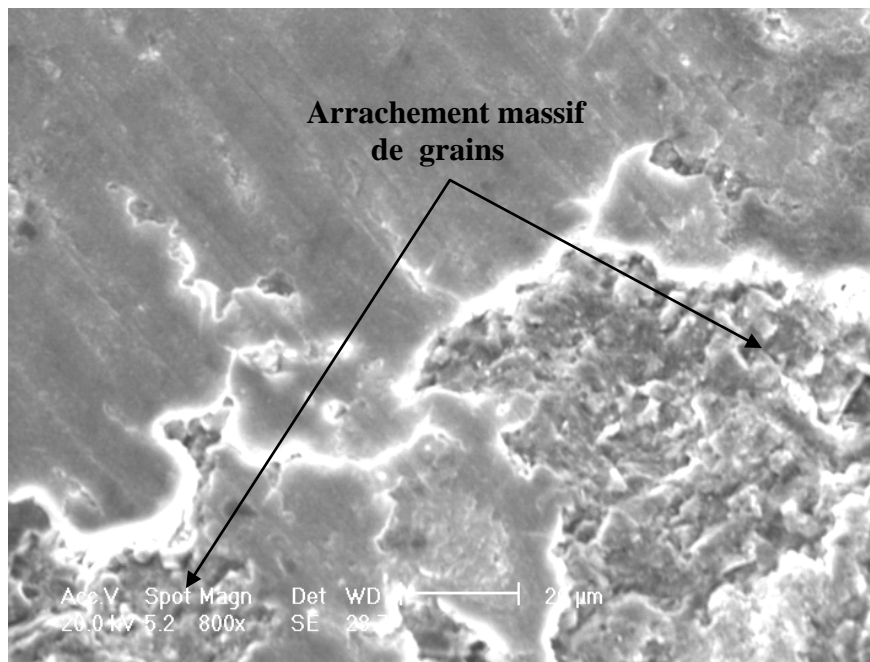
Alumine A



Alumine B

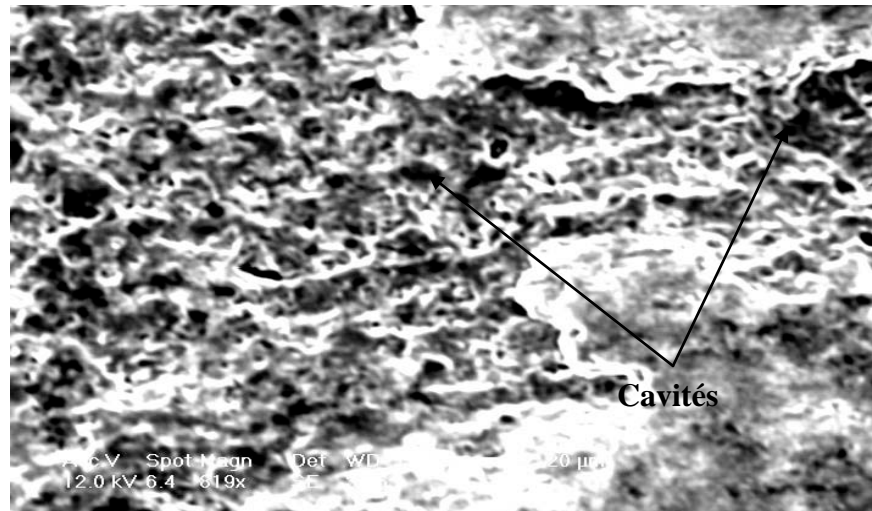


Alumine G

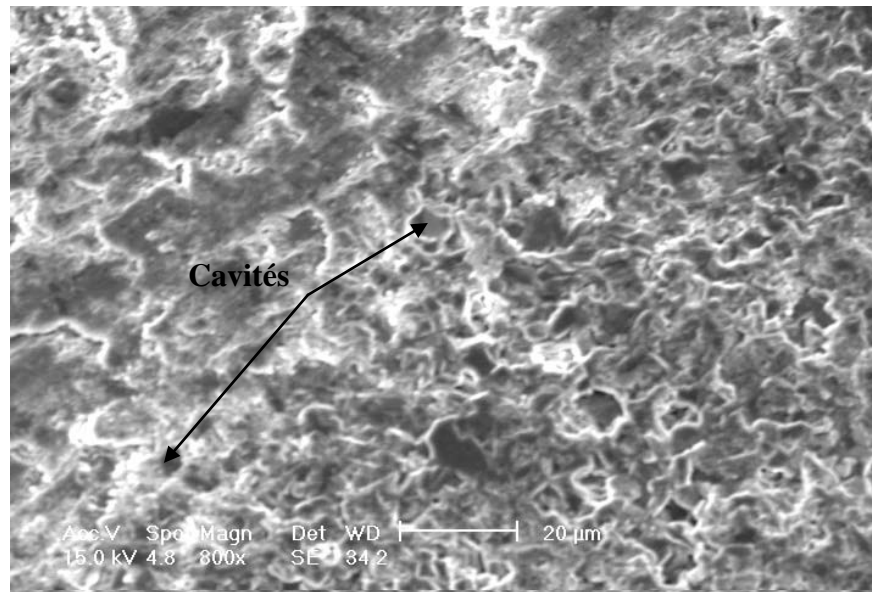


Alumine D





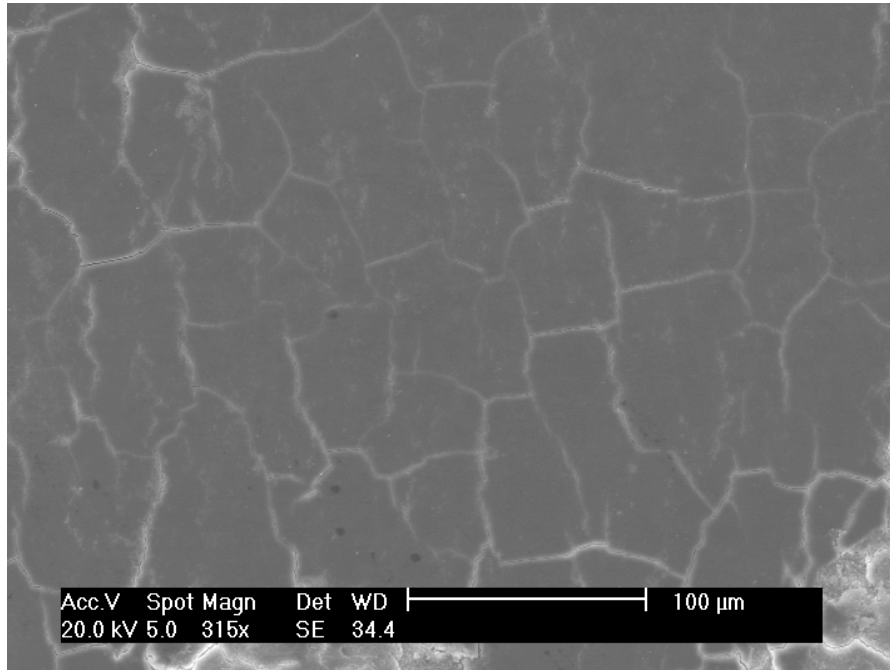
Alumine E



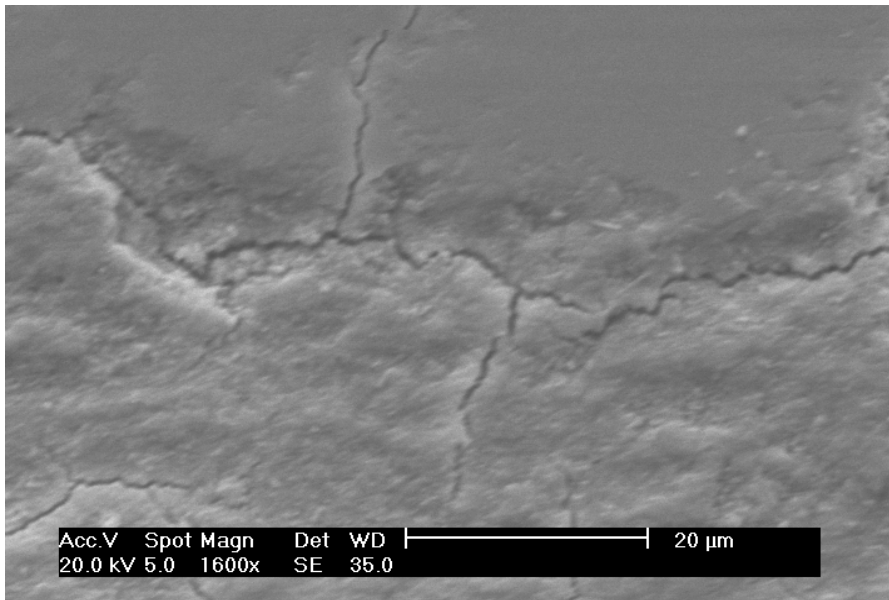
Alumine I

**Figure 42 : Ruptures intergranulaires au sein des alumines formation de cavités et arrachement massif de grains.**

Sur la figure 43, nous observons d'autres types de trace : il y a révélation des joints de grains par attaque mécanique ainsi qu'un rayurage de la surface dans le sens de frottement (Fig. 43a). La surface est altérée par un réseau de fissures circulaires (figure 43b), résultat d'une fracture mécanique déjà observé pour cette géométrie bille / plan [TRAB88, MEDV96].

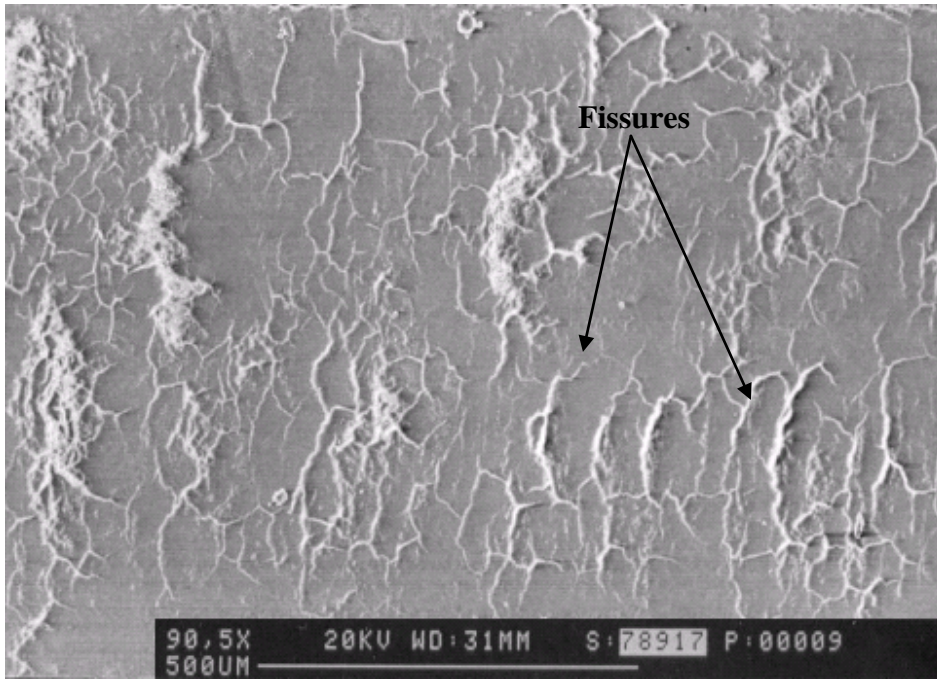


Alumine A

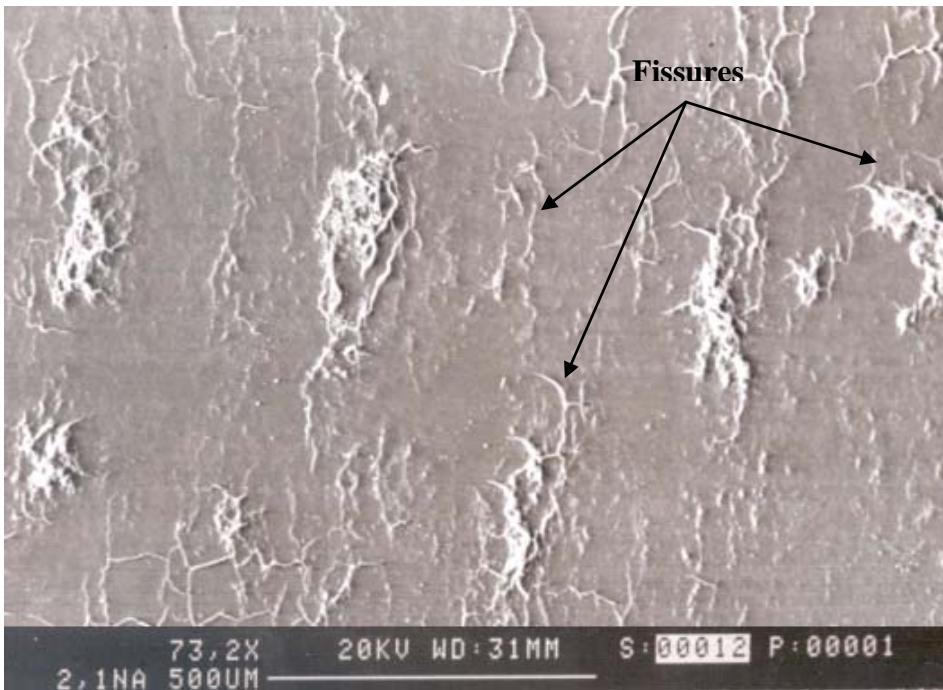


Alumine F

a)



Alumine E



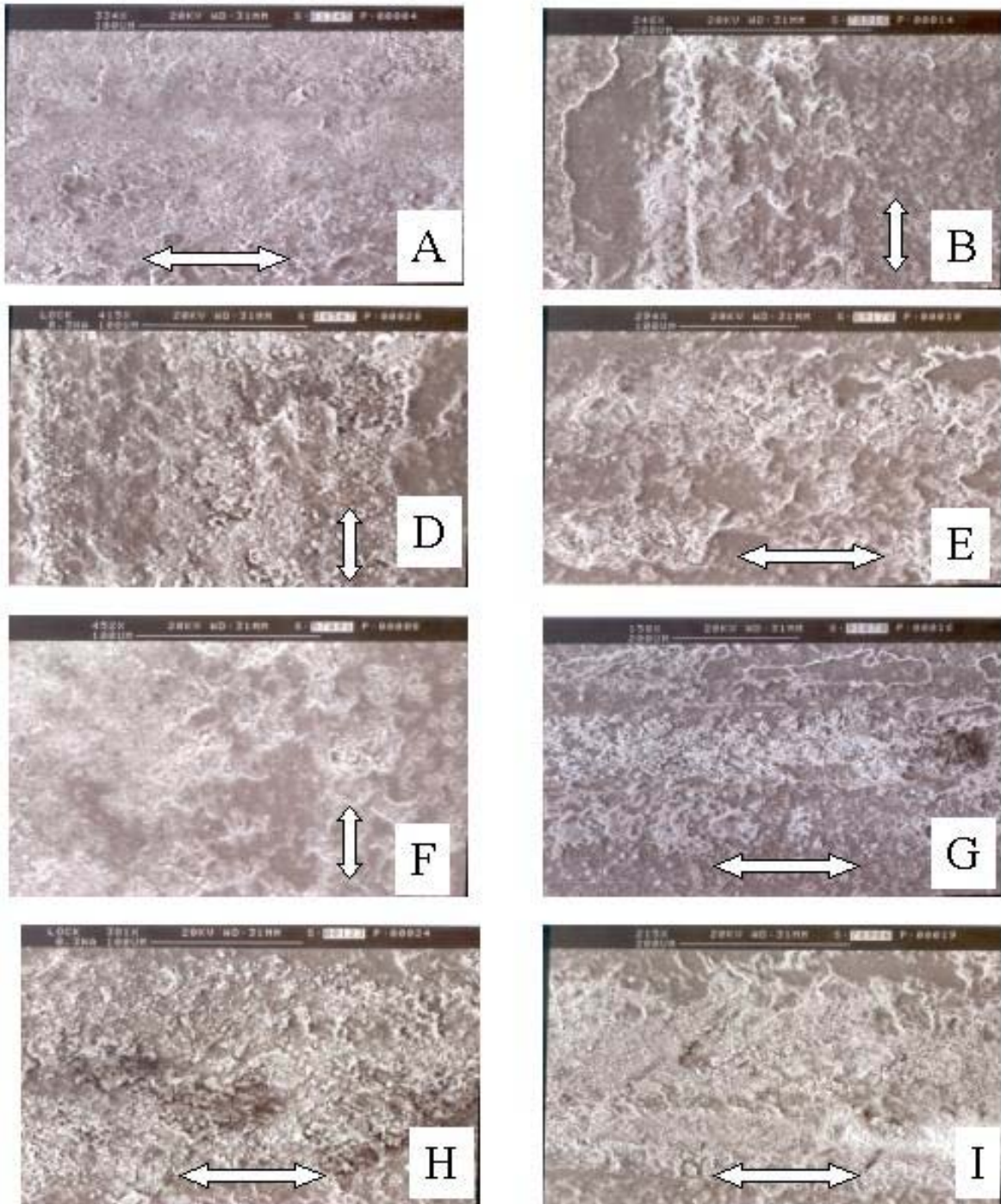
Alumine H

b)

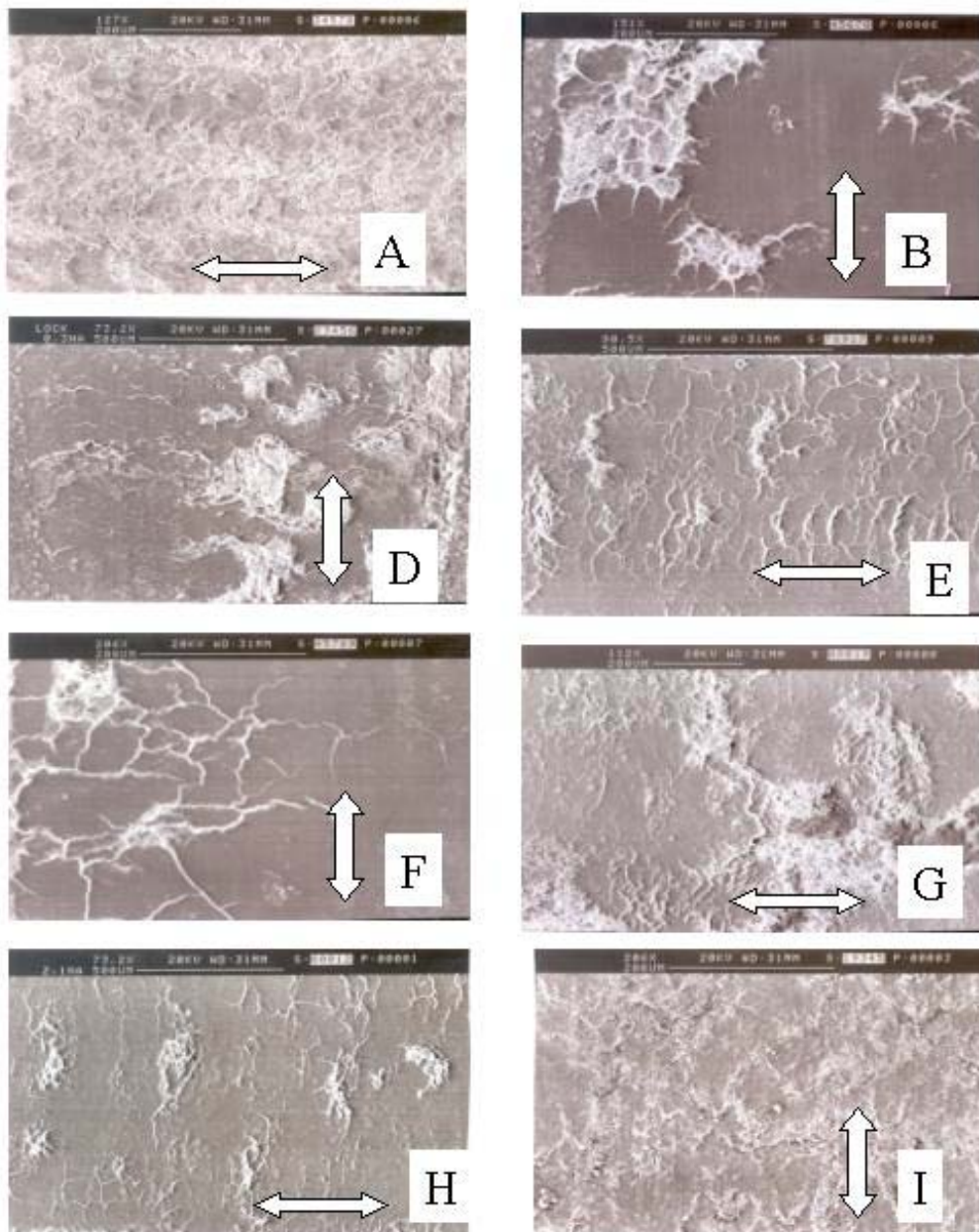
Figure 43 : Surface des alumines après frottement

### V-6-3-4- Influence du temps de Frottement

Les empreintes de frottement montrent l'existence d'une couche de débris pour les premiers cycles de frottement et ce pour l'ensemble des alumines (figure 44 a), cette couche aura tendance à changer d'aspect. En effet, dans le cas des alumines B, E, F et A nous remarquons un autre état de surface (figure 44b), la comparaison avec les données du tableau 8, nous renseigne sur l'évolution de la dégradation. Les alumines B et F qui présentent une forte usure aux premiers cycles de frottement ont tendance à stabiliser ; tout porte à croire que la couche formée constituera un écran et de ce fait diminuera l'usure. Les alumines D, H et I continuent de s'user car les débris présents dans l'interface sans adhérer ont un caractère abrasif qui augmente l'usure. Pour l'alumine G, la présence des débris ne protège pas la surface, nous pensons que leur état compact maintient leur pouvoir abrasif et l'usure continue de façon importante.



a)



b)

**Figure 44 : Empreintes de frottement à l'air sous une charge de 1daN à 40 cycles /mn.  
Les flèches indiquent le sens du frottement.**

**a- 100 cycles**

**b- 400 cycles**

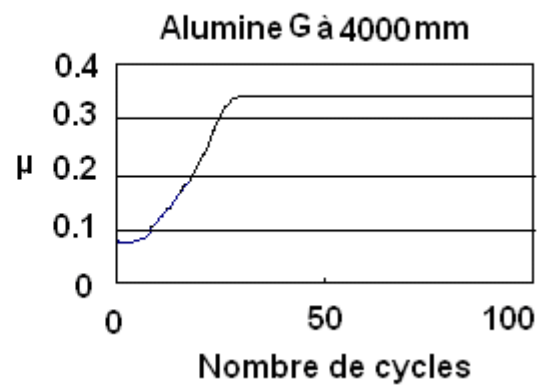
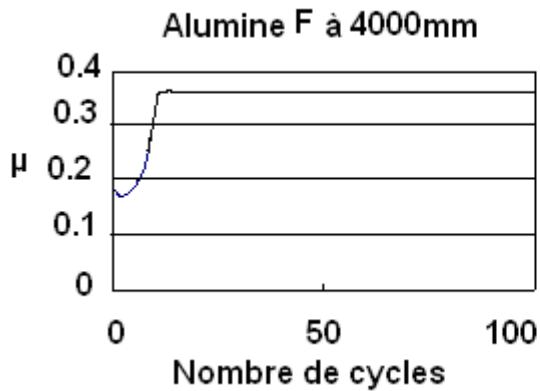
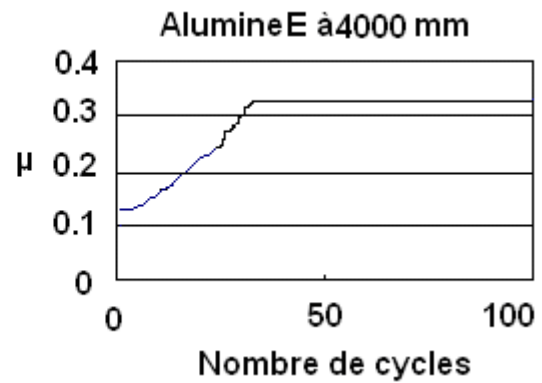
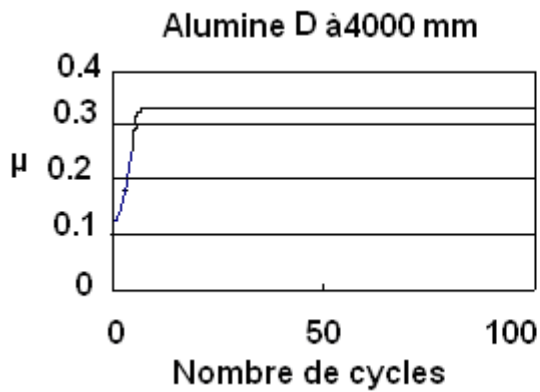
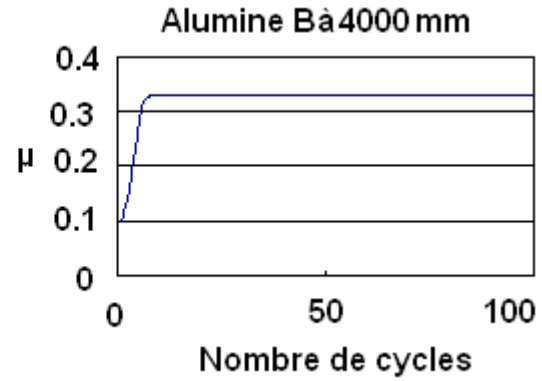
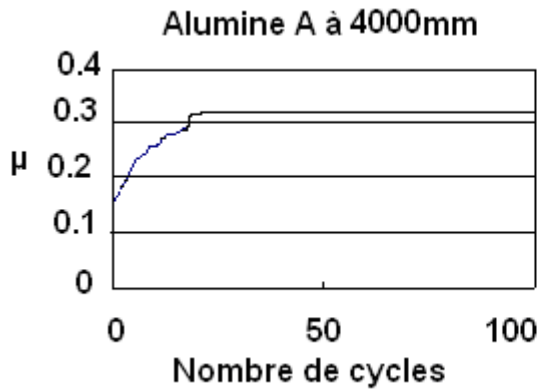
### V-6-3-5- Evolution du coefficient de frottement

L'étude du coefficient de frottement  $\mu$  nous renseigne sur le processus d'usure principalement en terme de stockage d'énergie ainsi que de formation du troisième corps. L'évolution du coefficient  $\mu$  permet également d'expliquer la sévérité de l'usure : on passe d'abord par un stade de rodage puis on atteint un état dit quasi-stationnaire dont va dépendre le taux d'usure.

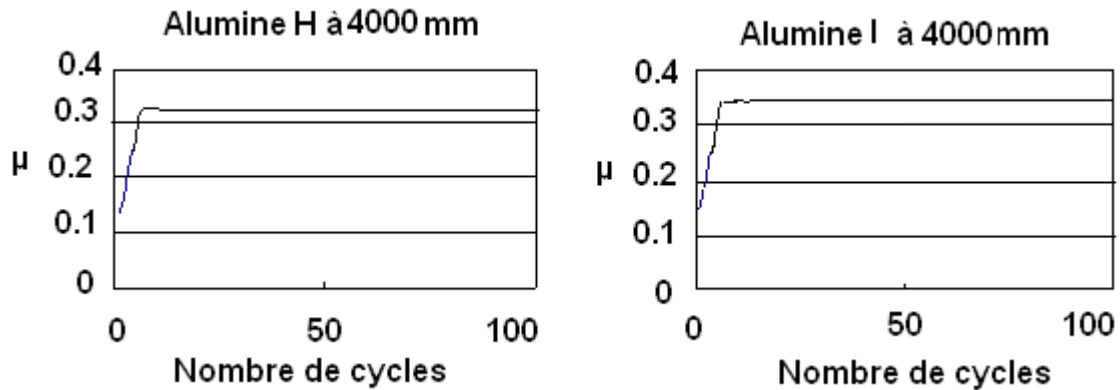
L'évolution de  $\mu$  en fonction du nombre de cycles pour les alumines étudiées est donnée par la figure 45. Nous remarquons dans tous les cas une augmentation progressive du coefficient de frottement jusqu'à sa valeur stabilisée, cette évolution est, aussi d'après certains auteurs [AJAY90, LUDE89], due à des phénomènes de microfissuration au niveau des aspérités qui entraînent la génération du troisième corps. Le coefficient de frottement  $\mu$  caractérisant la faculté du tribosystème à dissiper l'énergie introduite, tout stockage d'énergie se caractérisera par une augmentation de  $\mu$  et inversement. La stabilisation du coefficient de frottement est le reflet d'une situation d'équilibre avec une quantité constante de débris à chaque instant dans le contact.

En outre, la différence entre nos alumines réside dans le nombre de passage nécessaire à la stabilisation du coefficient de frottement. En effet, il est plus élevé pour les alumines E, F et G que pour le reste des alumines.

Il est à noter une émission acoustique dès la mise en route pour chaque céramique pendant des temps différents (quelques cycles). Cette émission acoustique est peut être due à une accommodation des surfaces lors des premiers déplacements avec création de défauts au niveau des aspérités. Quand l'émission acoustique réapparaît (après 30 à 80 cycles) on décèle l'apparition franche de débris d'usures qui s'accumulent en bout de piste.







**Figure 45 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles sous une charge de 1daN.**

L'influence de la microstructure sur l'évolution du volume d'usure montre qu'en ce qui concerne le diamètre moyen des grains (Fig. 46a), au début du frottement (1m), le volume d'usure semble augmenter avec la taille moyenne des grains. A l'exception de l'alumine D qui ne suit pas l'allure, si on se réfère au tableau 5, cette alumine possède le plus grand diamètre de porosité.

Pour une plus grande distance de frottement (Fig.46b), un nouveau comportement apparaît, le volume d'usure augmente au début passe par un maximum, puis diminue, malgré l'augmentation de la taille des grains. Tucci [TUCCI00], attribue ce comportement à la présence des phases intergranulaires (verre, genhlite, anorthite) qui vont participer à la formation du troisième corps, selon leur quantité et la rhéologie de ce 3<sup>ème</sup> corps, l'usure sera douce ou sévère.

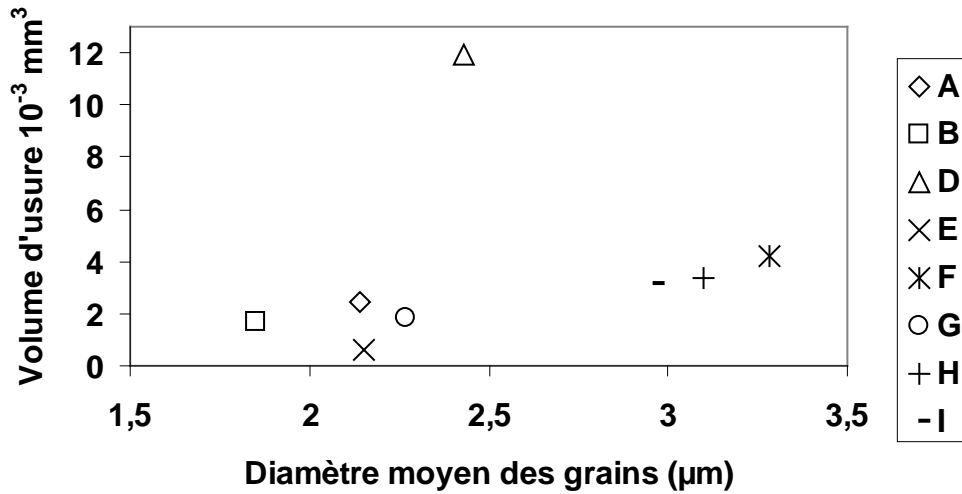
Pour la charge de 6 daN, le volume d'usure semble augmenté dans les deux cas (1 et 4m) (Fig.46 c et d). Les céramiques B et G, ne suivent pas l'allure des deux courbes. Ces alumines possèdent un diamètre moyen de grains faible et présentent des volumes d'usure élevés.

Les alumines I, H et F ont un volume d'usure qui diminue quand la taille des grains augmente. D'après la bibliographie [BENA 90], ceci est dû au changement de mode de fracture quand la taille de grain augmente. En effet, dans ce cas, la densité des microfissures diminue et les fissures se propagent à la fois à travers les grains et le long des joints de grain. Un mode de rupture transgranulaire ou mixte (trans+intergranulaire) semble être moins néfaste que le mode

intergranulaire. Quand les ruptures sont exclusivement du type intergranulaire, elles conduisent à une usure élevée et à un arrachement massif des grains.

Pour la charge de 6 daN, nous remarquons la même allure des courbes que celle trouvée par Benabdallah [BENA90]. En effet, nous remarquons un optimum, la résistance à l'usure diminue puis augmente. Dans ce cas, le faible diamètre des grains est favorable à la résistance à l'usure.

a)



b)

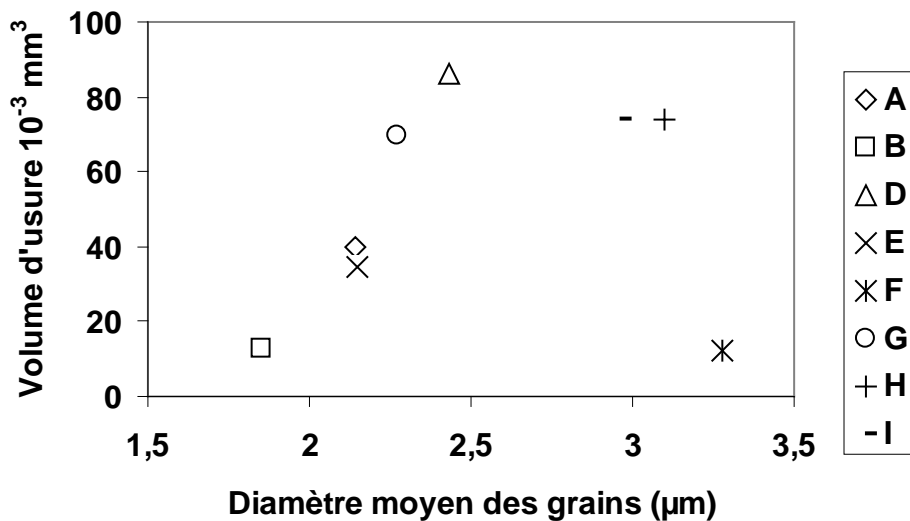
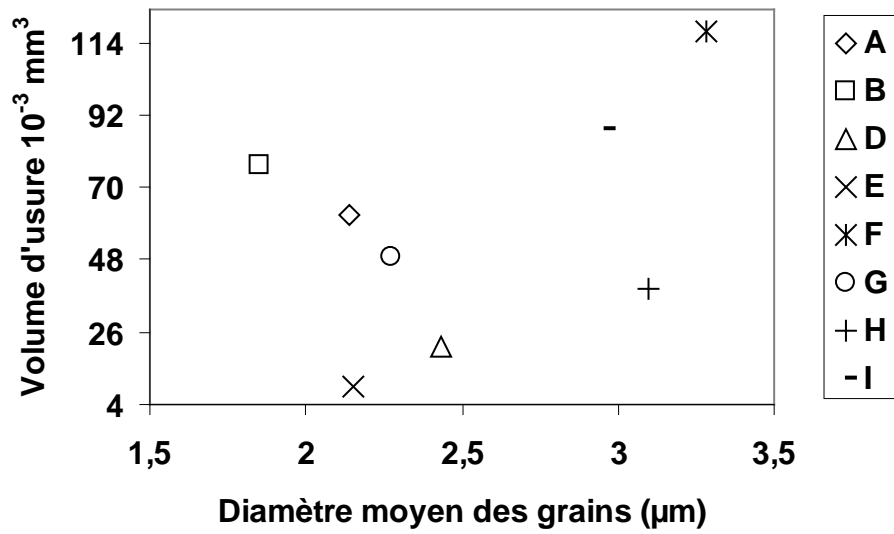


Figure 46 : Volume d'usure en fonction du diamètre moyen des grains.

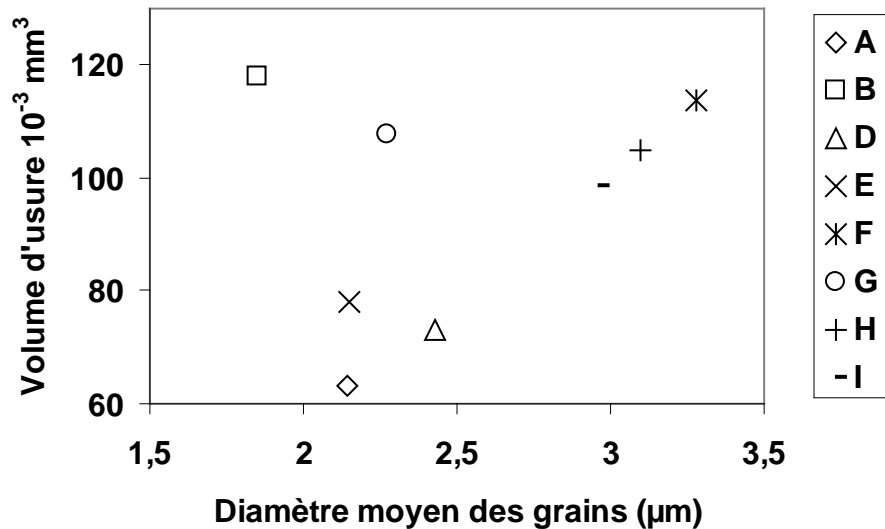
a- une charge de 1daN et une distance de 1m.

b- une charge de 1daN et une distance de 4m.

c)



d)



Suite Figure 46 : Volume d'usure en fonction du diamètre moyen des grains.

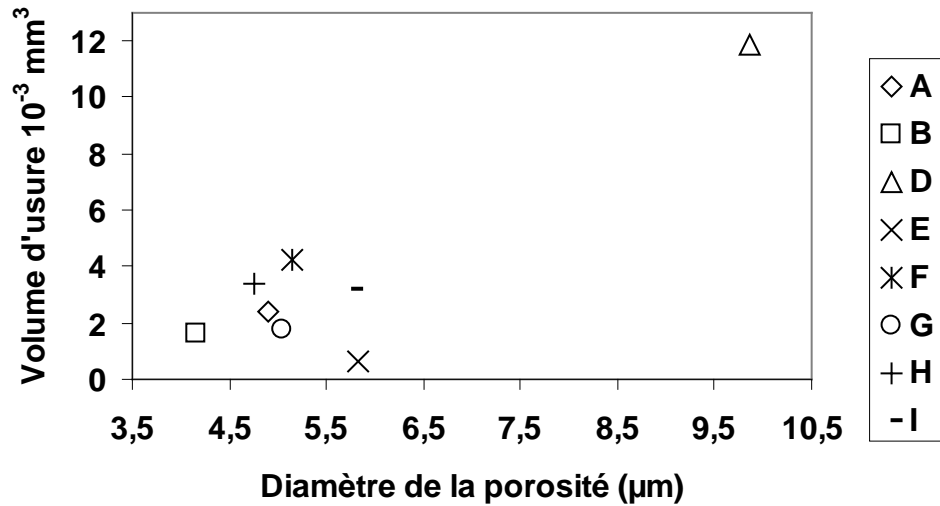
c- une charge de 6daN et une distance de 1m.

d- une charge de 6daN et une distance de 4m.

La figure 47a montre que la porosité aux premiers cycles de frottement a peu d'influence sur l'évolution du volume d'usure. En effet, le nuage de points ne nous permet pas de tirer une loi de comportement.

Pour une plus grande distance de frottement (Fig.47b), nous remarquons que pour certaines alumines et malgré le diamètre de porosité élevé, l'usure est faible. Nous pensons qu'à ce stade, la composition et le nombre d'interfaces prime. Ainsi, les phases vitreuses sont néfastes c'est-à-dire augmentent l'usure par contre les phases cristallisées la diminuent.

a)



b)

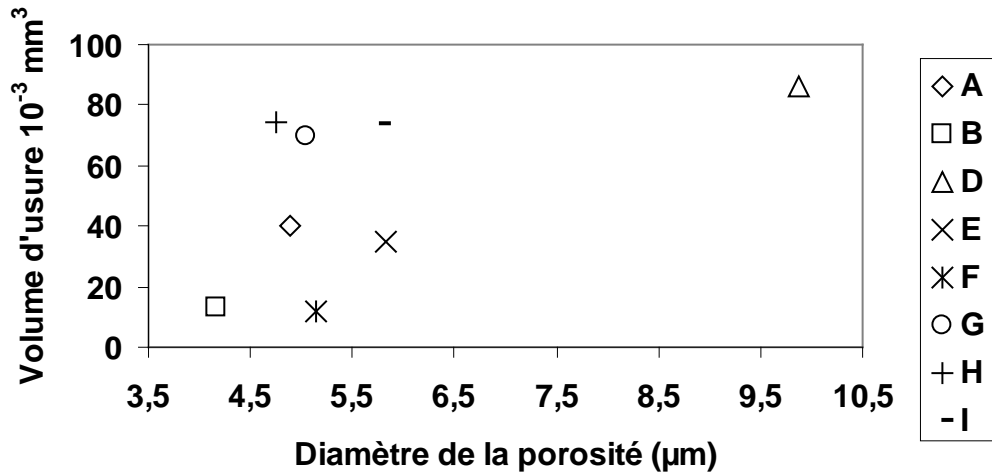
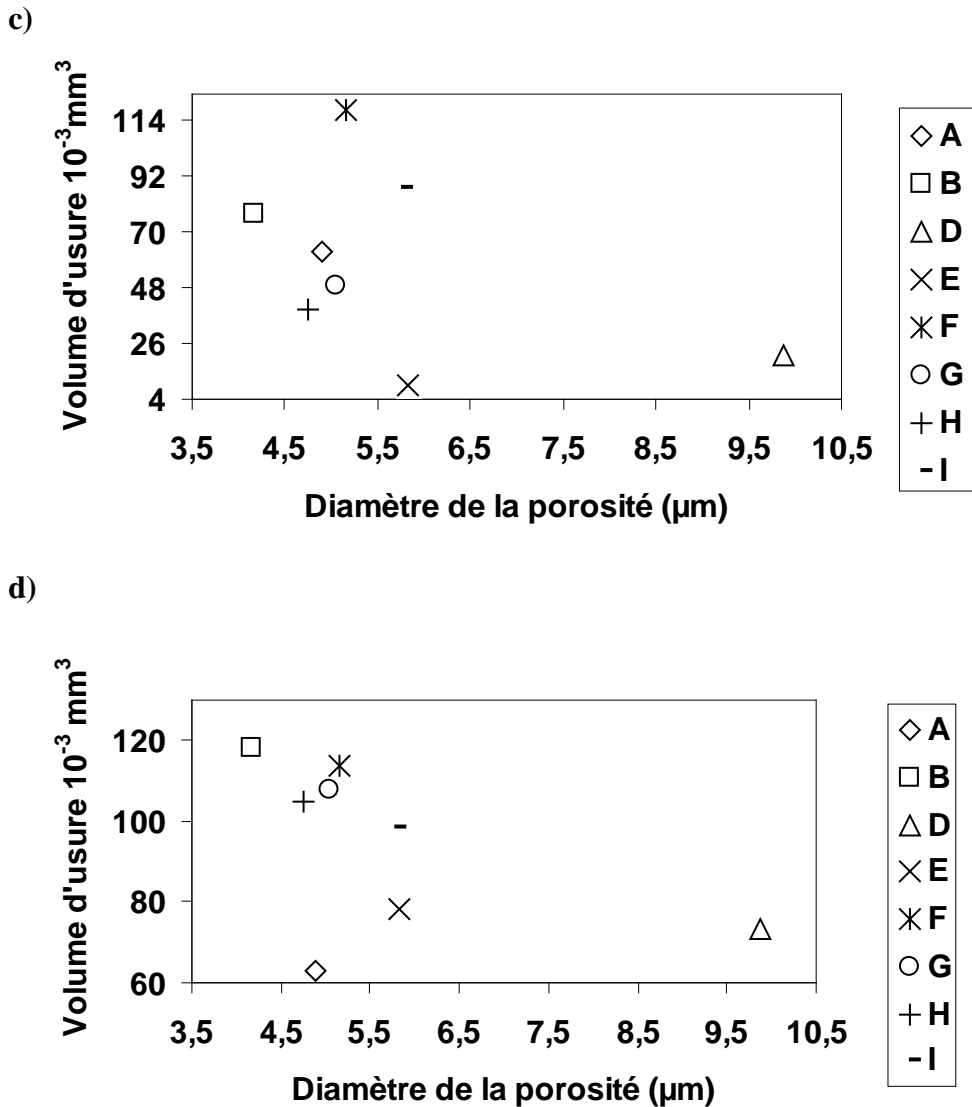


Figure 47: Volume d'usure en fonction du diamètre de la porosité.  
 a- une charge de 1daN et une distance de 1m.  
 b- une charge de 1daN et une distance de 4m.



Suite Figure 47: Volume d'usure en fonction du diamètre de la porosité.  
 c- une charge de 6daN et une distance de 1m.  
 d- une charge de 6daN et une distance de 4m.

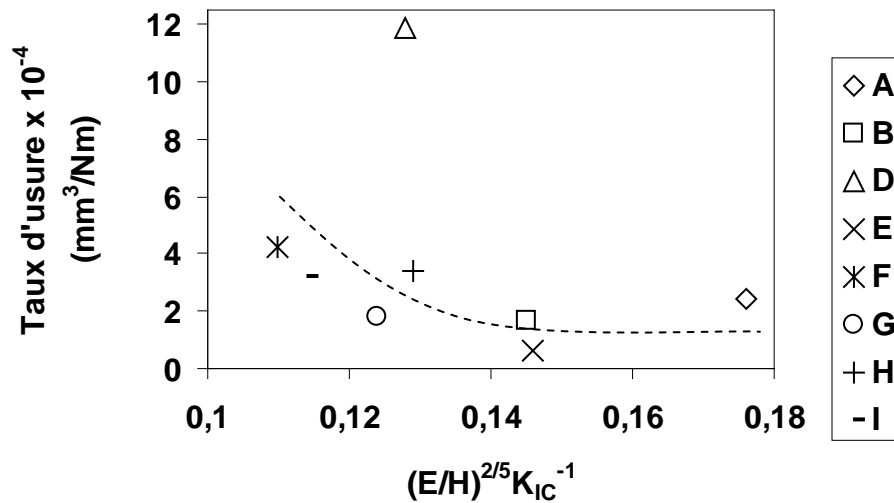
Pour une charge plus élevée (6 daN), nous remarquons une tendance descendante dès les premiers cycles de frottement. Le volume d'usure diminue quand le diamètre de la porosité augmente.

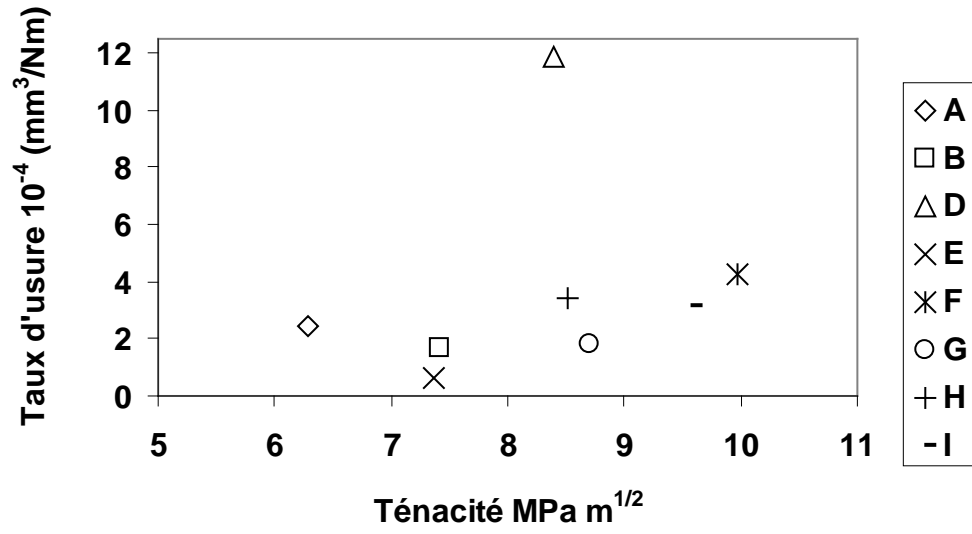
En ce qui nous concerne nous n'avons pas retrouvé les mêmes résultats cités dans la bibliographie, à savoir que la porosité affecte considérablement l'usure des matériaux. Pour les deux charges utilisées lors de nos essais de frottement, aucune loi n'a pu être établie. Nous

pensons que la composition très différente des alumines rend l'interprétation délicate. A ce stade, nous pensons que la nature des phases à l'interface joue un rôle plus important que la porosité.

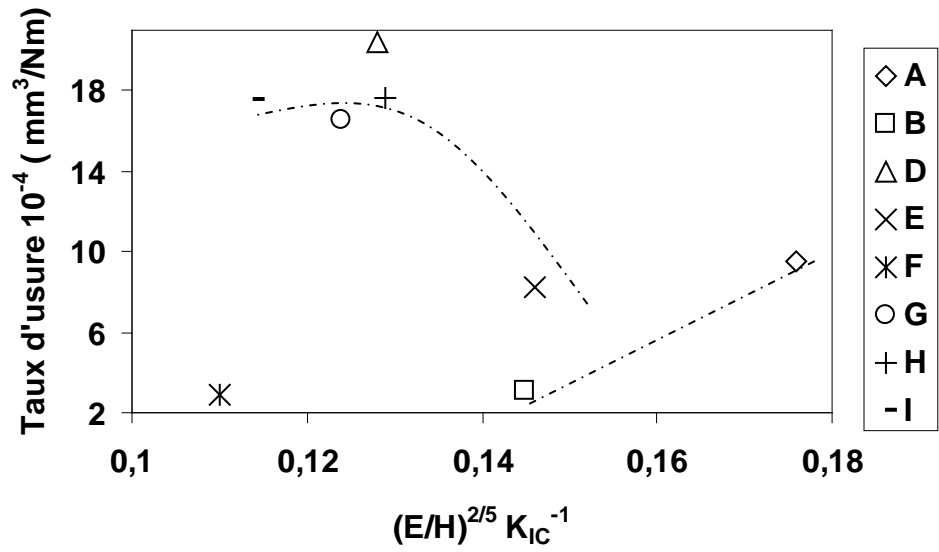
### V-6-4-Corrélation entre propriétés mécaniques et usure.

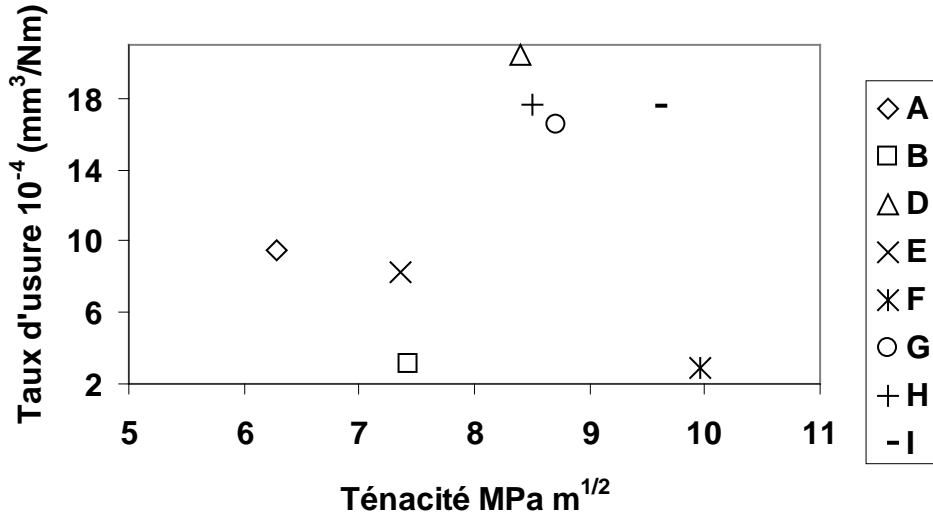
Nous avons utilisé le modèle d'Evans [EVAN79] basé sur l'analyse des fractures par indentation et qui prévoit une susceptibilité du matériau à la propagation des fissures autour d'une empreinte d'indentation, liée à la quantité  $C^{3/2} P^{-1}$  (C la longueur des fissures, P charge appliquée) elle-même proportionnelle à  $(E/H)^{2/5} K_{IC}^{-1}$ . Les figures 48 a, b, c et d, représentent respectivement le taux d'usure ( $\text{mm}^3/\text{mN}$ ) pour une distance parcourue de 1 m sous une charge de 1 et 6daN ainsi que pour une distance de 4m sous une charge de 1 et 6 daN en fonction de  $(E/H)^{2/5} K_{IC}^{-1}$ .





a)



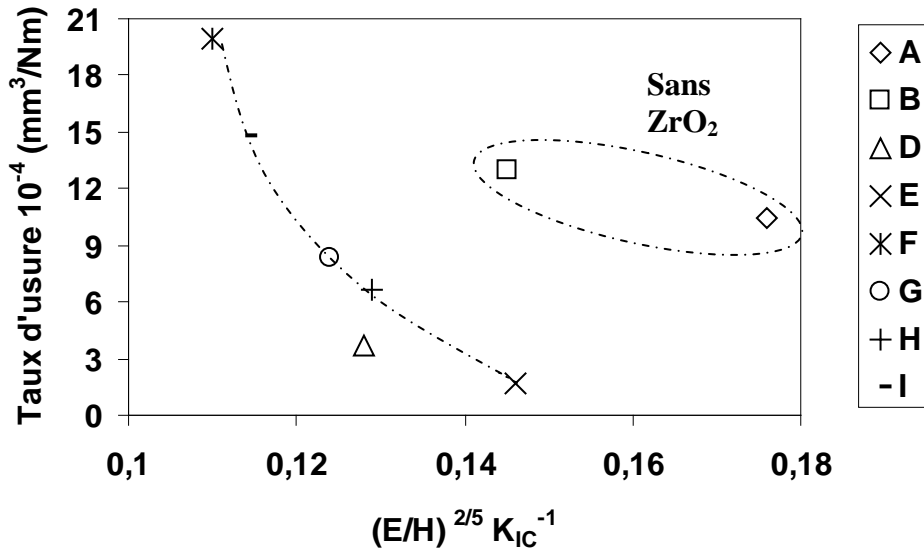


b)

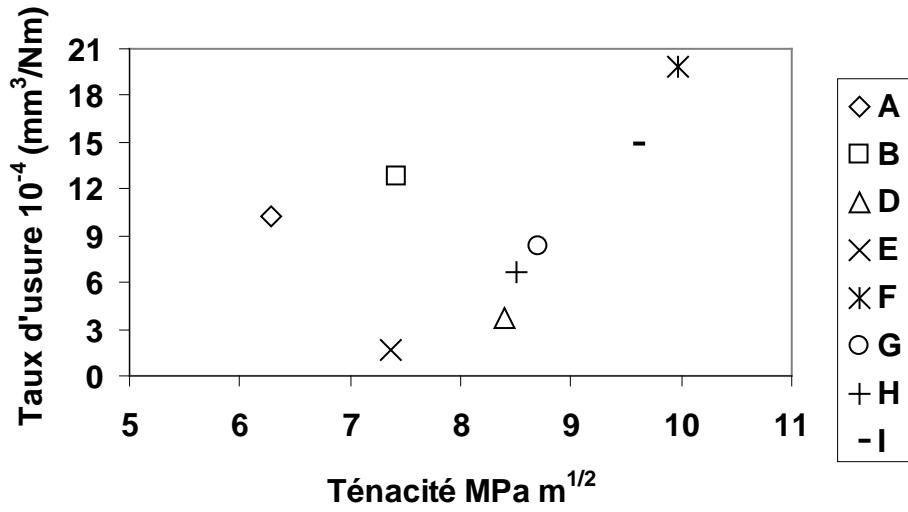
Figure 48 : Application de l'analyse mécanique des fractures par indentation, corrélation avec les taux d'usures mesurés à l'air pour :

a- une charge de 1daN et une distance de 1m.

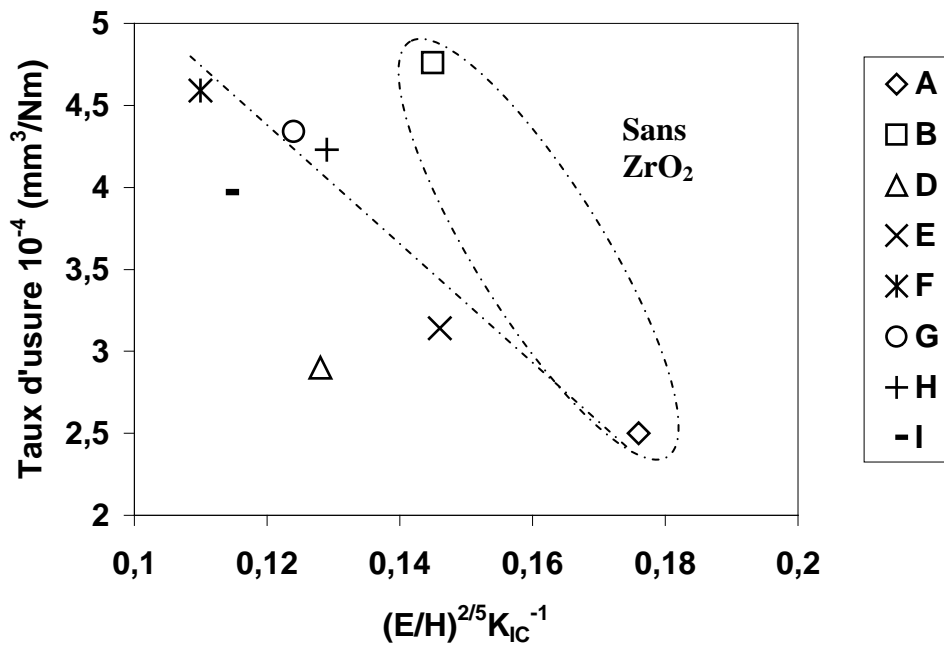
b- une charge de 1daN et une distance de 4m.

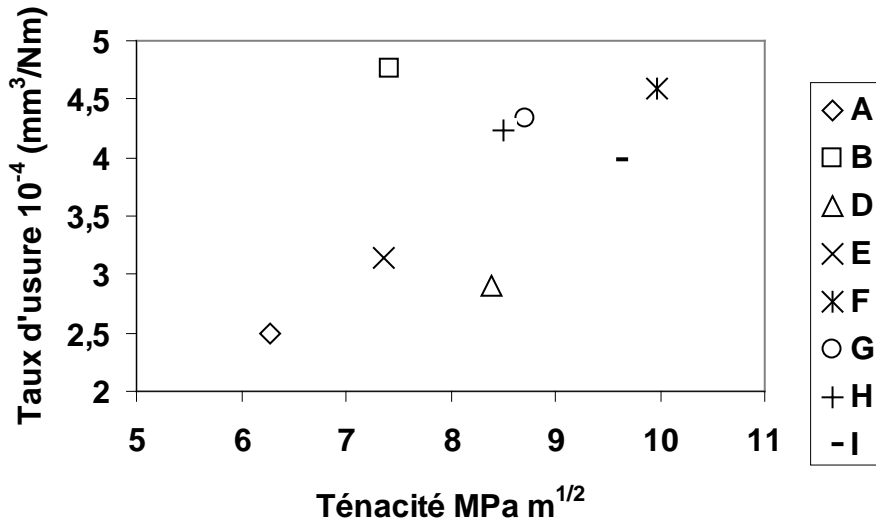






c)





d)

**Suite Figure 48 : Application de l'analyse mécanique des fractures par indentation, corrélation avec les taux d'usures mesurés à l'air pour :**  
**c- une charge de 6daN et une distance de 1m.**  
**d- une charge de 6daN et une distance de 4m.**

Nous remarquons que le taux d'usure diminue quand  $(E/H)^{2/5} K_{IC}^{-1}$  augmente, néanmoins certaines céramiques n'obéissent pas à cette loi [ alumine D ( Fig.48a), alumines F et A (Fig. 48b)]. L'usure est plus faible pour ces céramiques et il semblerait que le film formé joue le rôle d'écran qui protège la surface.

D'autre part, le taux d'usure en fonction de la ténacité sous une charge de 1 daN, montre une augmentation du taux d'usure lorsque la ténacité augmente. Cette augmentation est plus prononcée dans le cas de la distance de 1m.

La même tendance est retrouvée dans le cas de la charge de 6 daN, c'est-à-dire la diminution du taux d'usure quand  $(E/H)^{2/5} K_{IC}^{-1}$  augmente. Dans les deux cas (Fig.48 c et d), les alumines A et B ne suivent pas cette allure. Rappelons que ces alumines sont sans zircon.

Dans le cas de la variation du taux d'usure en fonction de la ténacité, nous remarquons une allure presque linéaire pour les deux distances 1 et 4m. En ce qui concerne l'allure de cette dernière, trois familles semblent se dégager AB, EGH et DFI. Sans zircon, sans CaO et presque la même densité.

### V-7– INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA RIGIDITE DIELECTRIQUE DES ALUMINES ETUDIEES

Les résultats des rigidités sont reportés sur le tableau 8, chaque valeur est la moyenne de 15 mesures de claquage.

**Tableau 8 : Valeurs des rigidités diélectriques ainsi que les écarts types des alumines.**

Alumines	Ec kV/mm	Ecart Type
A	14.1	0.4
B	13.9	0.8
D	14.0	0.7
E	13.0	1.5
F	14.9	0.7
G	13.5	0.5
H	14.4	0.4
I	13.3	0.7

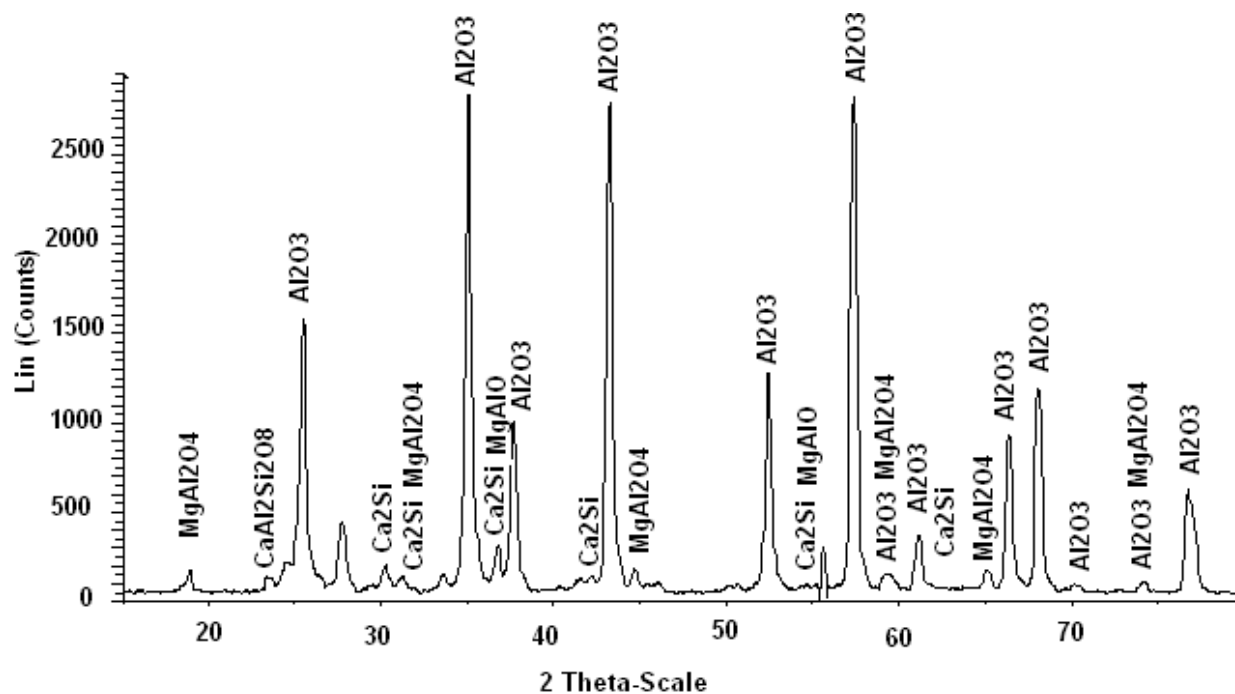
#### V-7-1-Réactivité du système choisi au cours du frittage et formation de la phase intergranulaire

Pour le système choisi dans cette étude, le frittage a lieu en phase solide et liquide du fait de la fusion des ajouts libérant la silice, la chaux et la magnésie. Les études antérieures [MEYZ03] nous ont montré que la rigidité diélectrique est sensible à la porosité, la taille de grains et la composition du joint de grains. Ces paramètres sont évidemment dépendants de la réactivité du système. En effet, lors du cycle thermique, les différents oxydes présents entre les grains vont réagir entre eux pour former différentes phases soit durant la montée en température, soit à partir du liquide lors de la descente en température. Nous avons donc choisi de rassembler, dans un premier temps, les résultats permettant de comprendre les réactions qui se déroulent au cours du cycle thermique. Car nous pensons que la description de la phénoménologie de l'évolution du système en température, permet de comprendre les évolutions de densification et de microstructures (porosité et taille de grains des produits frittés).

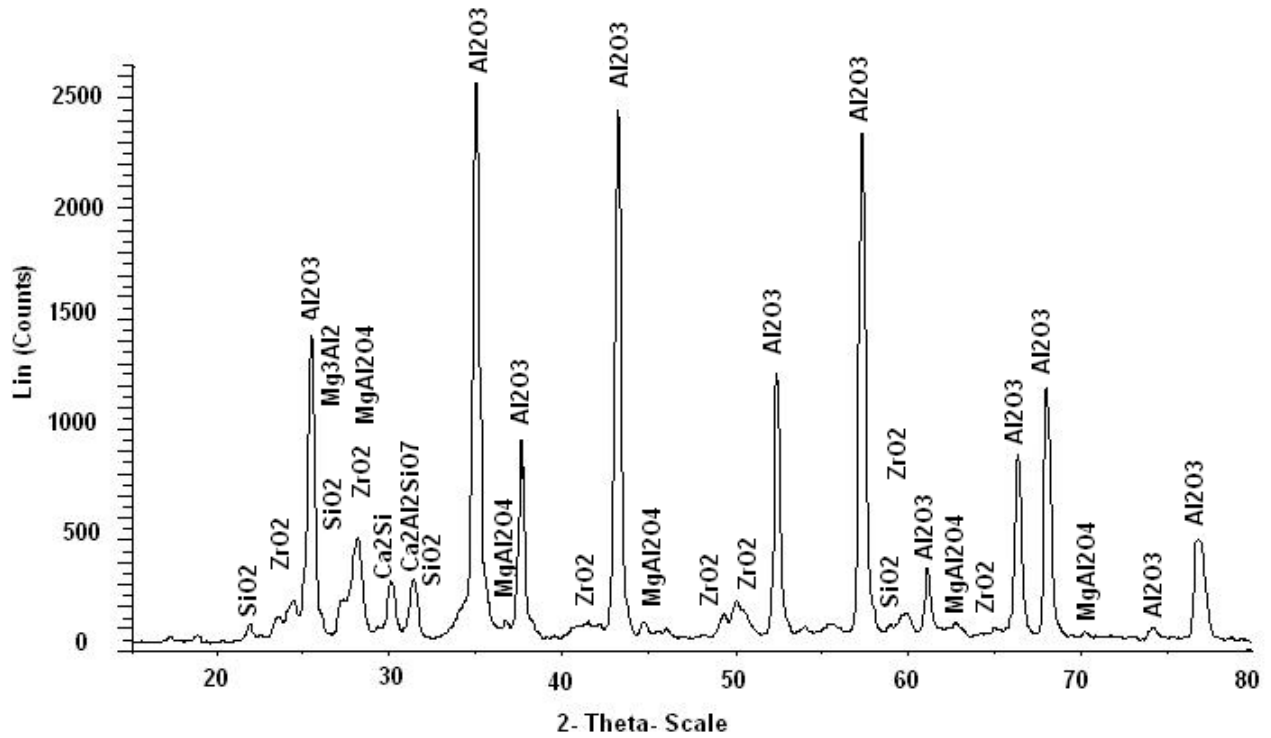
Dans ce qui suit, nous allons nous baser sur les travaux réalisés par Touzin, [TOUZ05], qui a travaillé sur des alumines très proches des nôtres.

### V-7-1-1- Diffraction des rayons X

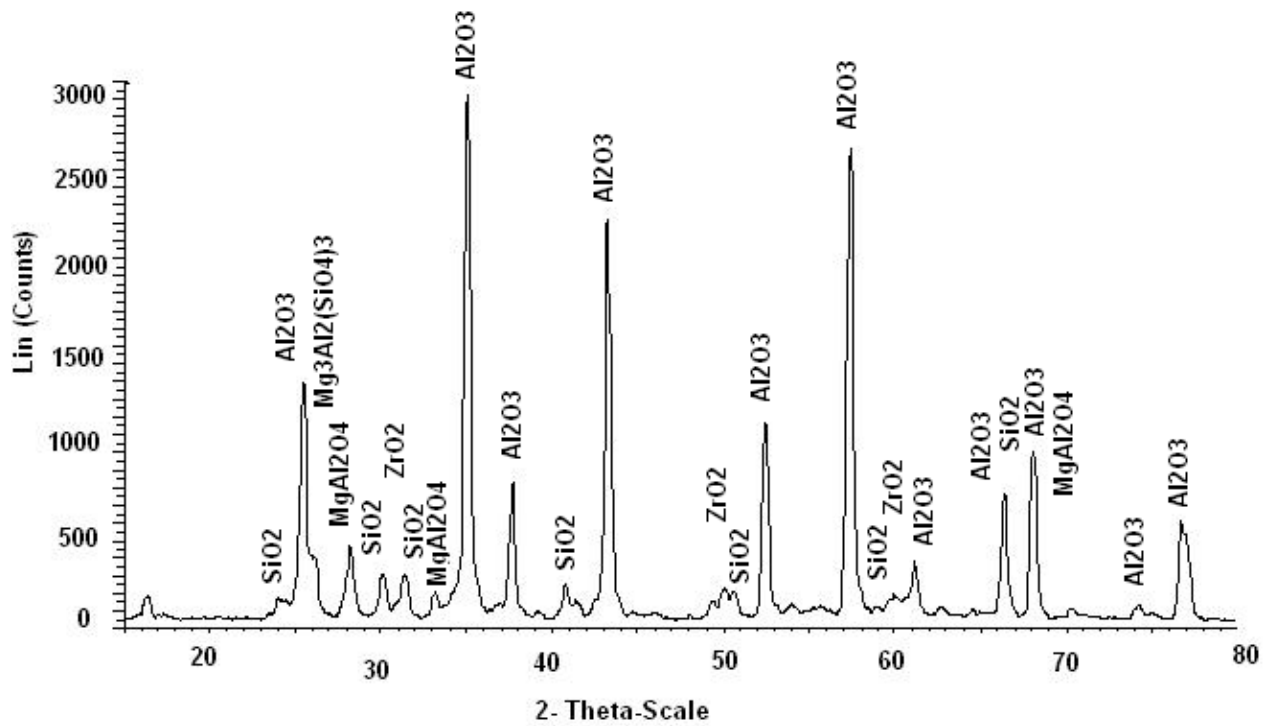
Comme on peut le voir sur la Figure 49 qui présente le diffractogramme type d'un des matériaux élaborés, on note la présence, outre de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ainsi que de l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .



Alumine B



Alumine F.



Alumine H

Figure 49 : Diffractogramme des alumines B, Fet H.

Ce diagramme montre donc que les ajouts MgO, SiO<sub>2</sub> et CaO participent à la formation des phases cristallisées (cf tableau 9); il est évident que dans ce système ils peuvent aussi participer à la formation d'une phase vitreuse aux joints de grains.

La phase secondaire d'une sélection de matériaux a été caractérisée. La fraction massique des différentes phases cristallisées a été déterminée par diffraction des rayons X [TOUZ05].

**Tableau 9 : Nature des phases secondaires présentes dans les céramiques étudiées.**

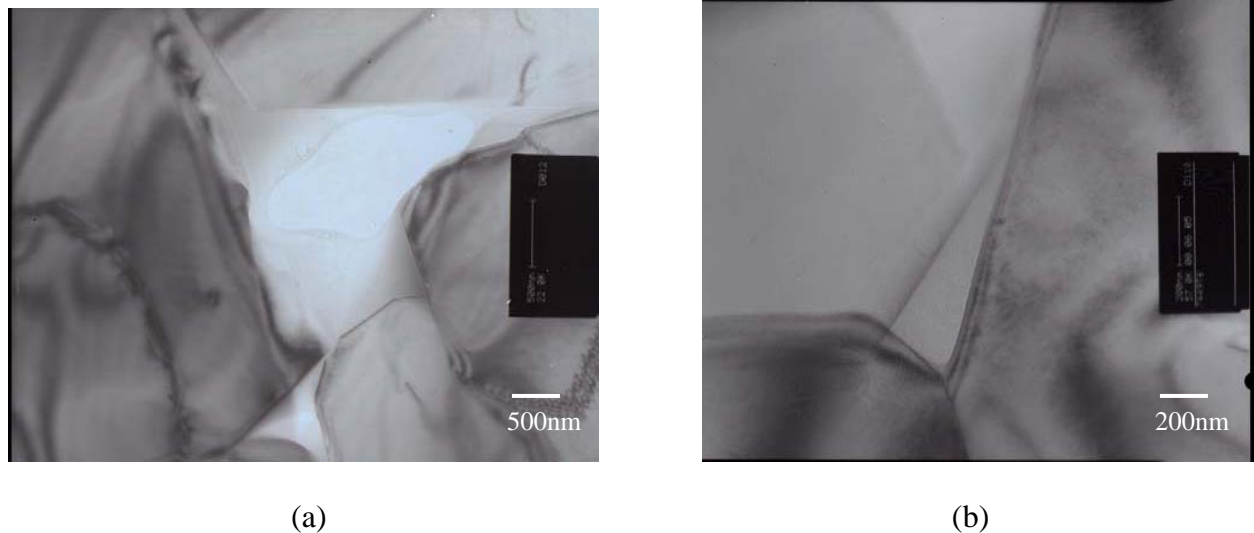
Céramique	Phases secondaires
B	Spinel, corundum, anorthite, calcium silicide.
F	Corundum, spinel, anorthite, cordierite, gehlenite.
H	Spinel, corundum, cordierite.

La phase intergranulaire se distribue de la manière suivante :

- les grains de spinelle sont souvent associés à une plage vitreuse
- les plages vitreuses sont soit sous forme de point triple entre les grains d'alumine ou alumine et spinelle, soit sous forme de poche plus équiaxe et de dimensions plus importantes

A l'échelle de ses observations, il n'a pas vu de film vitreux intergranulaire, mais leur présence est très probable dans ce système [BRYD98].

Une micrographie de chacune de ces configurations est présentée sur la Figure 50.



**Figure 50 : Exemple d'une poche vitreuse (a), et d'un point triple (b)[TOUZ05].**

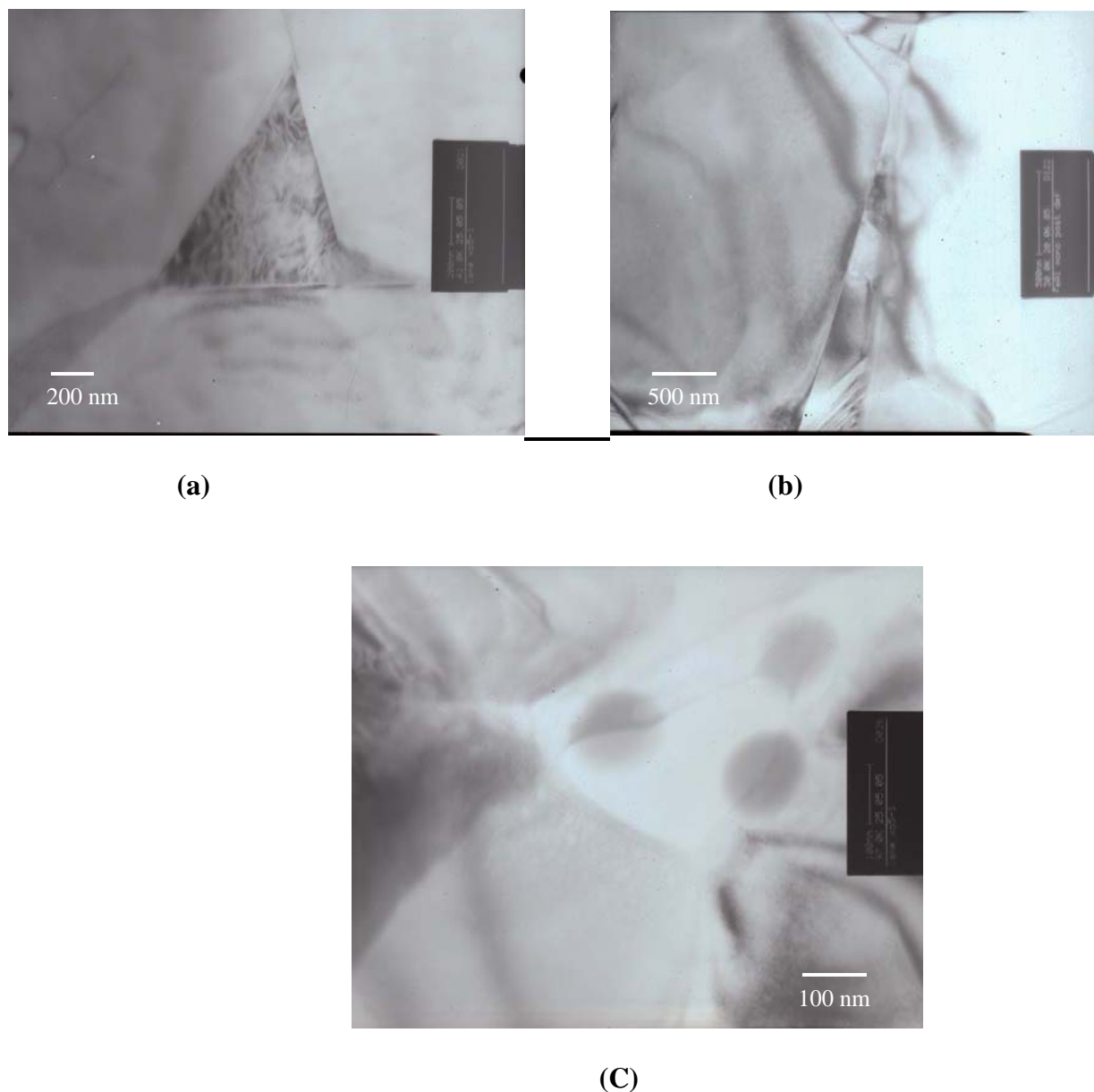
La composition de la phase vitreuse varie selon que celle-ci se situe au niveau d'une poche vitreuse ou d'un point triple. Mais dans les deux cas, la composition déterminée en plusieurs points de la même plage varie peu. Dans tous les cas la teneur en magnésium est faible, ce qui laisse à penser que le magnésium apporté par les ajouts minéraux se retrouve principalement dans la phase spinelle. Dans le cas des poches vitreuses, on retrouve des proportions entre les différents éléments très proches de celles de l'anorthite, et ce dans l'ensemble des régions analysées. De par la forme de ces poches et leur composition, il semble donc que ces phases vitreuses résultent de la fusion de cristaux d'anorthite formés lors de la montée en température. Par contre les verres présents aux points triples présentent des compositions variables d'une région à l'autre et souvent plus pauvres en calcium que l'anorthite.

D'après les références [SVAN04, BRYD98], le calcium peut migrer au niveau des interfaces alumine – verre pour en abaisser l'énergie, ceci pourrait permettre d'expliquer les variations de composition dans ces points triples.

L'analyse d'une autre alumine, qui présente une taille moyenne de grains bien plus faible que celle sus citée, n'a pas permis de déceler la présence de poches vitreuses de taille importante similaires à celles observées précédemment. Dans le cas de ce matériau, la phase vitreuse est répartie au niveau des points triples ainsi qu'au niveau des joints de grains (dans ce cas, des films vitreux sont observables). Ce matériau contient un peu moins d'ajouts de frittage (4,13 % contre 4,62 %) et une taille moyenne de grains plus faible, la phase intergranulaire y est donc mieux répartie et ceci explique l'absence de poches vitreuses de dimensions importantes.

*\* Cas du matériau avec anorthite*

Ce matériau se distingue par une forte cristallisation de l'anorthite. La figure 51 présente l'exemple de points triples complètement cristallisés ((a) un seul cristal, (b) plusieurs cristaux alignés) en anorthite et d'une zone vitreuse (c).



**Figure 51 : Exemples de points triples cristallisés en anorthite ((a) un seul cristal, (b) plusieurs cristaux alignés) et d'une zone vitreuse (c) (les points d'impact pour l'analyse EDS sont visibles) [TOUZ05].**

Comme on peut le voir sur les Figures 51 a et b, les cristaux d'anorthite remplissent tout l'espace des points triples. Ceci laisse penser qu'ils proviennent de la cristallisation de la phase liquide présente aux points triples lors du refroidissement. Les points triples se forment grâce à l'apparition du liquide qui permet le réarrangement des grains par écoulement visqueux [GERM96, BERN93].



Une fois le réarrangement terminé les points triples remplis de liquide peuvent, lors du refroidissement, cristalliser ou former une phase vitreuse.

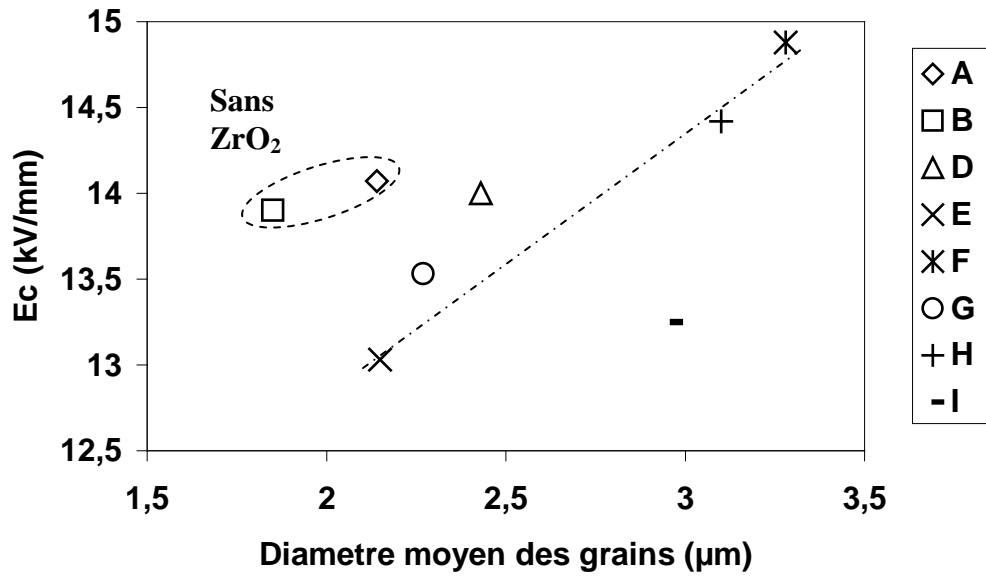
### *V-7-1-2- Synthèse sur la formation des phases intergranulaires*

L'ensemble des analyses précédentes sur l'évolution des phases au cours de la montée en température et après le palier de frittage nous permet d'émettre des hypothèses quant à la phénoménologie du frittage réactif dans ce système.

Au cours de la montée en température, les minéraux ajoutés libèrent les oxydes CaO, MgO et SiO<sub>2</sub>; il se forme dans un premier temps de l'enstatite (MgO.SiO<sub>2</sub>, vers 1100°C), qui laisse place ensuite (1325°C) à du spinelle et de l'anorthite dont la quantité passe par un maximum, puis décroît. Le taux de spinelle restant à peu près constant quelles que soient les conditions d'élaboration et le taux de magnésium dans les phases vitreuses analysées étant faible, on considère en première approximation que le magnésium se retrouve principalement dans la phase spinelle et n'intervient que peu dans l'évolution de la phase liquide (ceci est confirmé par [DEAZ00] qui affirme que le spinelle est peu soluble dans un liquide SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

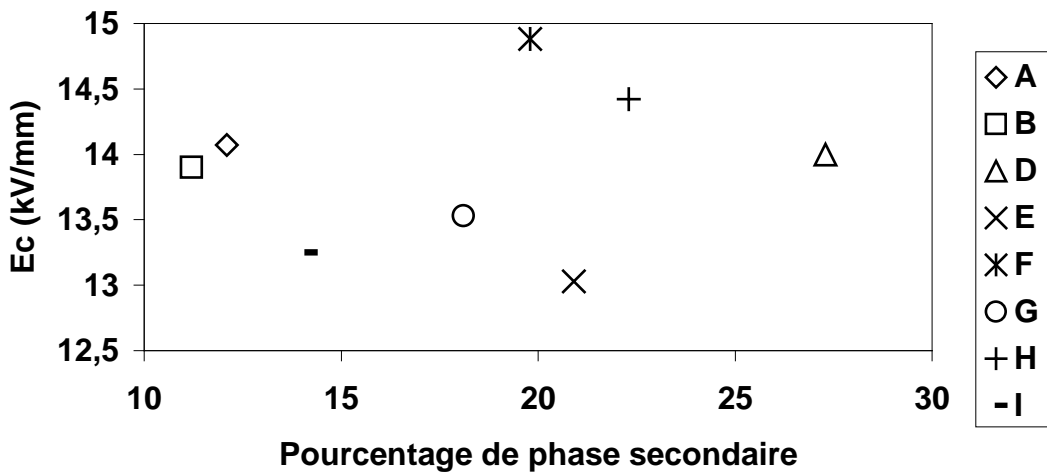
### **V-8-TAILLE DES GRAINS**

Nous remarquons que la rigidité varie selon le type d'ajout (fig. 52), l'effet zircon et CaO semble néfaste à la rigidité et la zircon seule améliore cette dernière. A la température ambiante, la résistance au claquage diélectrique est d'autant plus élevée que les matériaux sont aptes à piéger des charges. Ce comportement est favorisé par la présence d'un grand nombre d'interfaces et donc pour les matériaux polycristallins par une densité de joints de grains importante donc une taille de grain faible. Dans notre cas les céramiques Fet H, malgré leur taille de grains élevée, leur rigidité l'est aussi; ces céramiques sont les plus riches en zircon qui se répartit aux joints de grain.



**Figure 52 : Evolution de la rigidité en fonction de la taille des grains.**

La figure 53 montre l'existence d'une évolution différente en ce qui concerne la rigidité en fonction des phases secondaires, la nature des phases intergranulaires en présence influe sur Ec. En effet, la présence des cristaux forme des pièges plus profonds que ceux liés à une phase de nature vitreuse. Pour les céramiques G et E malgré un fort taux de zircone et un faible diamètre de grain, Ec est faible. D'après Liebault plus l'écart type est grand, plus la structure est hétérogène ce qui conduira à une faible rigidité. Dans ce cas, l'effet de la zircone aux joints de grains n'est pas prépondérant.



**Figure 53 : Evolution de la rigidité en fonction des phases secondaires.**

**V-9- ROLE DE LA POROSITE.**

Au-delà de 95%, nous remarquons l'absence d'influence de l'effet de la porosité sur la rigidité diélectrique. Cependant en dessous, nous notons une décroissance rapide de  $E_c$  (fig. 54). Ainsi donc au-delà de 5%, le frittage d'échantillon plus dense, tend à augmenter la taille des grains, l'effet seul de la porosité est difficile à mettre en évidence et c'est l'effet du joint de grain qui prime [LIEB01].

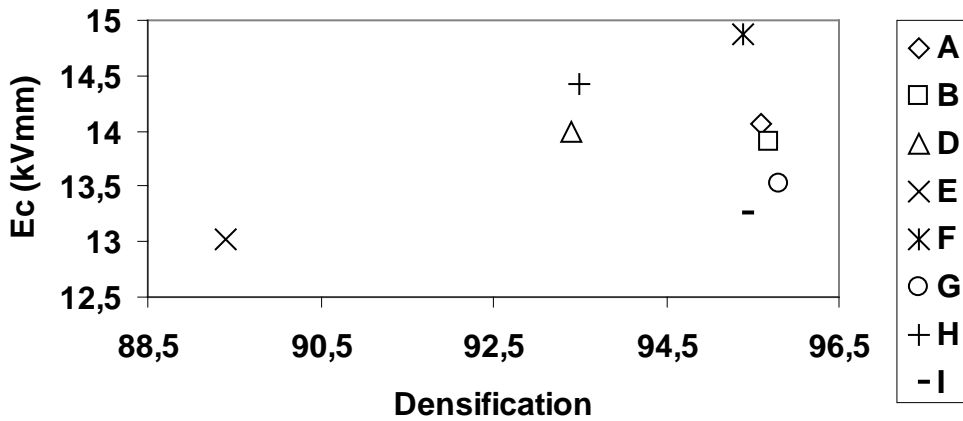


Figure 54 : Evolution de la rigidité en fonction du taux de densification.

**V-10-ROLE DE LA MICRODURETE .**

Plus dure est la céramique, plus sa rigidité est élevée (Fig.55), à l'exception de la céramique A pour laquelle on note l'absence de zircone, ainsi qu'un taux élevé de MgO. L'influence de la teneur élevée en MgO est également observé pour l'alumine G. Rappelons que MgO forme une phase intergranulaire (probablement  $MgAl_2O_4$ ), qui sont des sites profonds de piégeages néfastes à la rigidité.

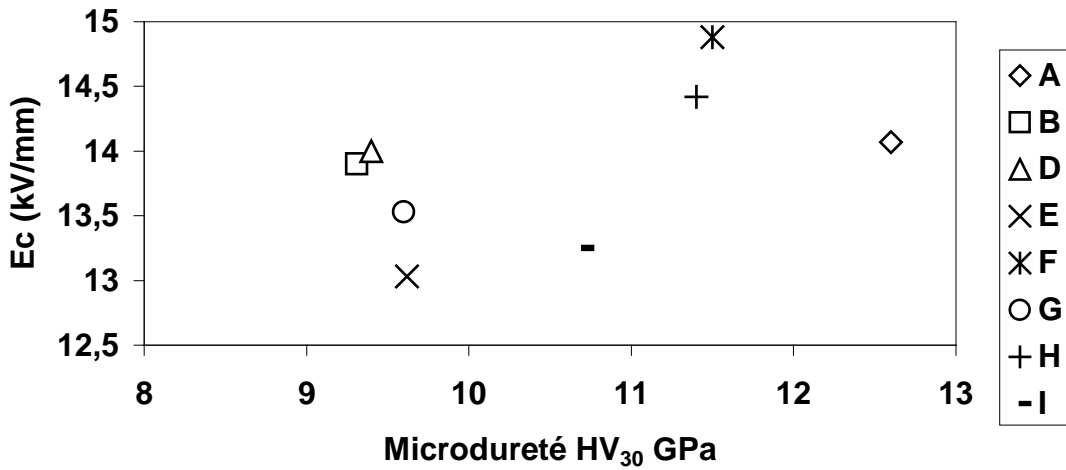


Figure 55 : Variation de la rigidité en fonction de la microdureté.

#### V-11- ROLE DE LA TENACITE.

Nous remarquons deux évolutions, pour les céramiques A, B, G et I, la rigidité diminue quand la ténacité augmente, (fig. 56). Ces céramiques se caractérisent par l'absence de zircon (A et B) et dans le cas de la présence de cette dernière, il y a aussi une forte quantité de MgO et CaO qui constituent des sites néfastes de piégeage et donc diminuent la rigidité diélectrique. Pour les autres céramiques E, D, H et F, la rigidité augmente avec la ténacité.

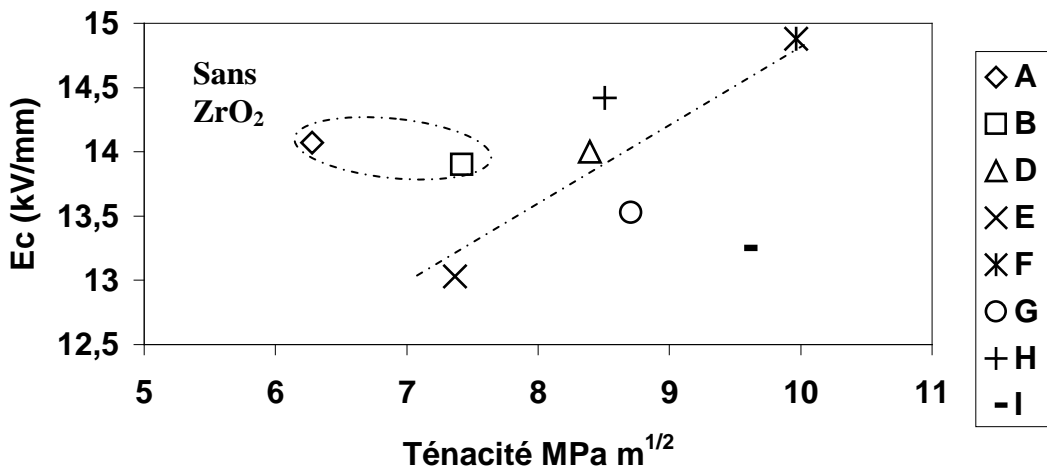


Figure 56 : Variation de la rigidité en fonction de la ténacité.

**V-12- ANALOGIE ENTRE RIGIDITE DIELECTRIQUE ET USURE.**

Le tableau 10 donne les résultats du volume d'usure ainsi que les valeurs de la rigidité pour les différentes céramiques étudiées.

**Tableau 10 : Valeurs des volumes d'usures sous une charge de 1daN pendant 10mn et de la rigidité mesurée à température ambiante.**

Alumines	Charge 1 daN		Charge 6 daN		Ec kV/mm
	V <sub>1</sub> 10 <sup>-3</sup> mm <sup>3</sup>	V <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> mm <sup>3</sup>	V <sub>1</sub> 10 <sup>-3</sup> mm <sup>3</sup>	V <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> mm <sup>3</sup>	
A	2,41	39,98	61.7	63.2	14.1
B	1.65	12,91	76.8	118	13.9
D	11.9	85.93	21.6	73.2	14.0
E	0.62	34.79	9.7	78	13.0
F	4.24	12.09	117.5	113.9	14.9
G	1.80	69.5	49	107.6	13.5
H	3.40	74.19	39.1	105	14.4
I	3.17	73.69	87.4	98.5	13.3

Dans la première période de frottement (1m, charge 1daN), on note que le volume d'usure et la rigidité augmentent conjointement (Fig.57a). En effet une forte rigidité à l'ambiante peut se relier à une forte capacité à piéger les charges au niveau des interfaces présentes dans les joints. Il y a donc forte localisation d'énergie de polarisation au niveau des joints ce qui, lors de la relaxation de cette énergie sous l'effet de frottement va libérer une énergie importante qui entraînera une usure "explosive" pouvant entraîner une multifissuration des grains d'alumine donnant naissance avec les phases secondaires libérées à un troisième corps fin et protecteur. Pour une relaxation plus douce (faible rigidité), les particules d'usure seront plus grosses. Ceci est typique sur la céramique F : forte tension de claquage associée à une forte usure initiale. Le troisième corps formé (Fig.41) va conduire ensuite à l'usure la plus faible à 4m. Les céramiques I (faible rigidité) et surtout D (forte porosité) s'éloignent de la loi générale à 1m : en fait pour cette distance ces céramiques sont déjà en régime d'usure forte gouvernée principalement par la nature du troisième corps formé.

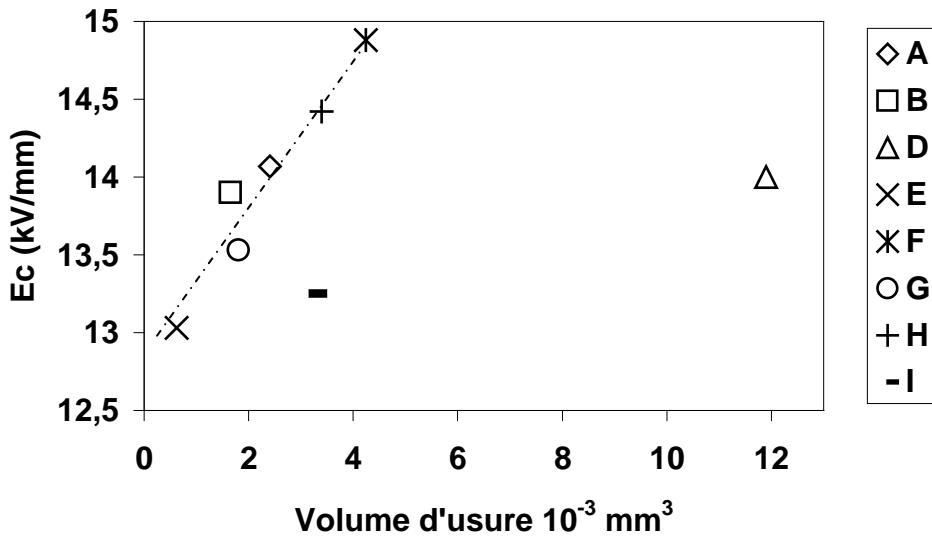
Ceci se confirme pour toutes les céramiques à 4m (Fig.57b) où une relation entre rigidité et volume d'usure est difficile à établir, même si la tendance générale conduit à la correspondance: forte rigidité entraîne faible usure. Ceci peut s'expliquer par une protection de la matrice par un

## Chapitre V: Partie expérimentale

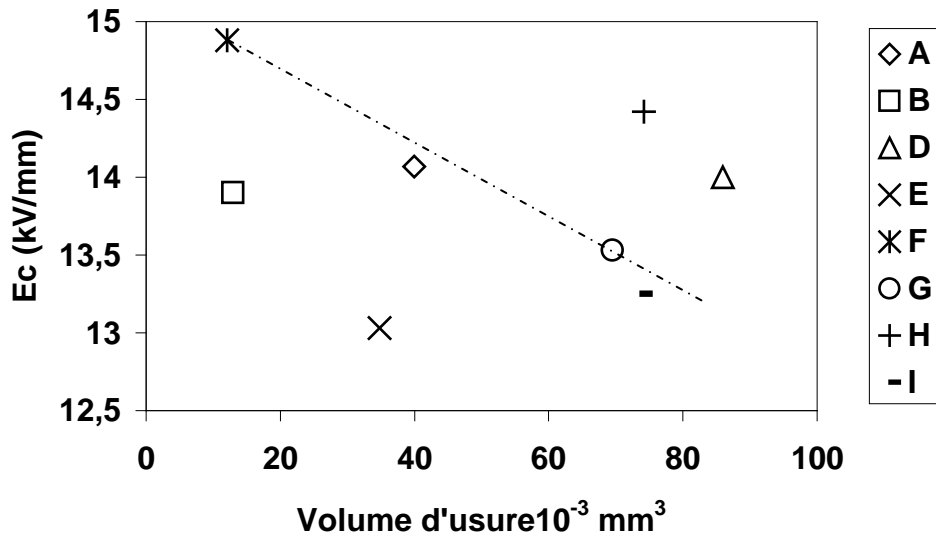
troisième corps stable et adhérent : la relaxation de l'énergie de polarisation, donc l'usure, se produit d'autant moins dans la matrice que sa rigidité est élevée.

Notons que sous une charge de 6 daN, et pour les deux distances de frottement, nous n'obtenons pas la même tendance que sous une charge de 1 daN.

En conclusion, pour l'amorçage de l'usure les effets électriques jouent un grand rôle : le piégeage aux joints va entraîner une relaxation de l'énergie de polarisation plus au moins violente pouvant jouer sur la microstructure du troisième corps ; fin pour un piégeage fort (rigidité élevée) plus grossier pour un piégeage faible (rigidité faible). L'autre élément constitutif de ce troisième corps va être lié à la nature des phases secondaires : ceci peut expliquer la faible usure à 400 cycles des céramiques B et F qui ont des compositions en ajout (hors zircone) proches.

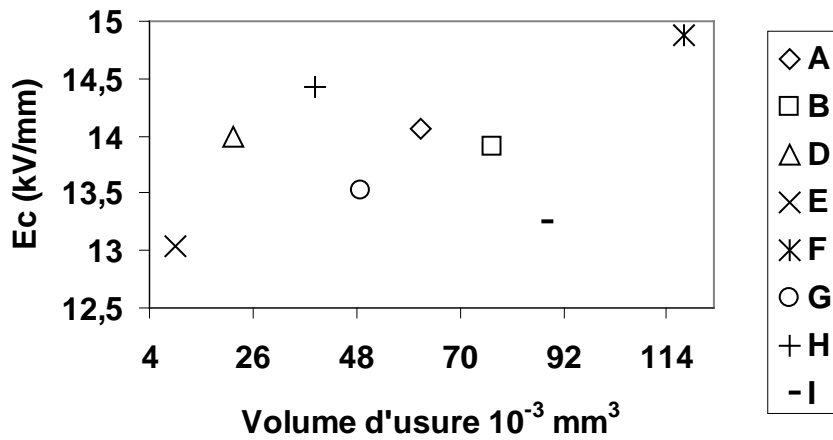


a)

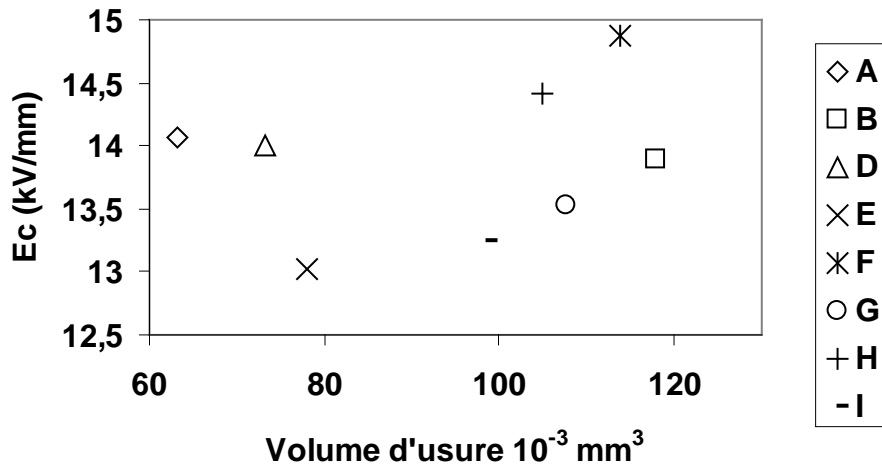


b)

Figure 57 : Evolution de la rigidité en fonction des volumes d'usure :  
 a- une charge de 1daN et une distance de 1m.  
 b- une charge de 1daN et une distance de 4m.



c)



d)

Suite Figure 57 : Evolution de la rigidité en fonction des volumes d'usure :

c- une charge de 6daN et une distance de 1m.

d- une charge de 6daN et une distance de 4m.



**CHAPITRE VI**

**CONCLUSION GENERALE**

### VI- CONCLUSION GENERALE.

Dans cette étude des alumines ont été élaborées dans des conditions identiques à partir des mêmes produits. Les différentes compositions réalisées ont permis de faire varier des paramètres microstructuraux (taille des grains, porosités) mais aussi la nature des phases intergranulaires. En outre l'ajout de zircone en teneur identique a permis de voir son intérêt sur les propriétés mécaniques, mais aussi électriques.

Toutefois, l'analyse des relations entre les conditions d'élaboration et la rigidité diélectrique ne permet pas d'identifier finement les paramètres menant à une résistance au claquage diélectrique élevée. Cette compréhension passe nécessairement par la mise en évidence, dans un premier temps, des relations entre les conditions d'élaboration et la microstructure des matériaux et, dans un deuxième temps, de l'influence de cette microstructure sur la capacité des matériaux à résister au claquage diélectrique. En effet, les propriétés de transport de charges à l'origine de la résistance au claquage diélectrique dépendent fortement de la microstructure des matériaux.

Deux paramètres microstructuraux les plus discriminants ont été mis en évidence: le diamètre moyen des grains et la nature des phases secondaires, sachant que ces deux paramètres ne sont pas indépendants aussi bien du point de vue mécanique qu'électrique. La porosité et la densification ont peu d'influence au-delà de 95% de densification.

Par contre, l'augmentation du diamètre des grains conduit à une augmentation de la dureté, de la ténacité et de la rigidité diélectrique. Cette dernière, étant très liée à la nature des phases intergranulaires, on peut supposer que le paramètre le plus pertinent mais difficile à identifier serait justement la composition des phases secondaires.

L'usure est un phénomène complexe pouvant coupler des aspects diélectriques et mécaniques. Au début de l'usure (charge modérée, temps court), les phénomènes diélectriques semblent avoir un rôle important sur la fracturation des grains d'alumine, si cette fracturation est violente (ce qui correspond à une rigidité élevée). Les nombreux débris (grains d'alumines fracturés et phases intergranulaires libérées) peuvent former un troisième corps finement divisé qui pourra jouer son rôle protecteur vis-à-vis des substrats. A ce stade, les paramètres mécaniques (dureté, ténacité ou facteur d'Evans) ne sont pas pertinents.

## Chapitre VI : Conclusion générale

---

Pour des conditions (temps, charge) plus sévères, c'est la nature du troisième corps (formé de l'étape précédente) qui va jouer un rôle essentiel : fin et adhérent il assure la portance qui évite l'usure de l'alumine sous-jacente. Une forte rigidité permettra alors d'éviter la relaxation diélectrique de l'alumine donc son usure. A ce niveau la prise en compte de la ténacité semble pertinente, d'avantage que dans le modèle d'Evans.

La limite entre un dépiégeage lent et brutal en fonction de la nature des défauts est très complexe. Cependant, ces considérations permettent d'envisager l'interprétation de certaines transitions brutales : par exemple, entre l'usure douce et l'usure sévère lors du frottement des céramiques polycristallines.

Pour cette analyse il faut tout d'abord rappeler que la formation de dislocations a été observée en usure douce contrairement à l'usure sévère. Dans ce dernier cas, l'endommagement des surfaces se fait par un mécanisme intergranulaire qui ne correspond pas à une propagation de fissures mais qui peut être assimilé à une explosion des joints de grains très similaires à celle observée en claquage. Par ailleurs, des mesures de ténacité et l'analyse par SEMM ont montré qu'un essai de frottement provoque l'apparition de défauts à l'intérieur et en dehors de la zone frottée. Etant donné les résultats de la littérature, tout laisse à supposer que ces nouveaux défauts sont fortement liés à la présence des dislocations observées en microscopie électronique. Or, pendant des essais de claquage diélectrique, l'apparition et le mouvement de dislocations sous l'effet d'une charge d'espace ont été mis en évidence par Zong. Toutes ces observations conduisent à proposer un modèle d'usure des céramiques :

- 1) Le frottement induit un mouvement des charges et des phénomènes de polarisation-dépolarisation conduisant à l'apparition d'un champ électrique.
- 2) Les charges en mouvement sont piégées sur les défauts, en particulier les impuretés, ce qui conduit à la formation des dislocations comme le propose Zong pour le claquage. Par ailleurs, il considère que ces dislocations sont mobiles sous l'effet d'un champ électrique.
- 3) Tous les défauts (préexistant ou créés) peuvent servir de piège.
- 4) En régime d'usure douce, un équilibre piégeage-dépiégeage s'instaure sans effet catastrophique.
- 5) L'usure sévère apparaît lorsque l'énergie de polarisation est fortement localisée, en particulier au niveau des joints de grain, et que sa relaxation

## Chapitre VI : Conclusion générale

---

brutale intervient entraînant la destruction du joint et de son environnement comme le montre le microscope électronique.

Ce modèle est cohérent avec l'approche diélectrique du frottement des alumines étudiées et explique la transition les résultats obtenus pour la transition entre usure douce et usure sévère.

Par ailleurs, cette étude a mis en évidence une certaine correspondance rigidité-ténacité. Il n'est pas inutile de souligner que cette dernière, mesurée ici par indentation, intègre des problèmes de frottement indenteur-alumine avec création de dislocations puis fissuration de façon toute à fait proche des observations faites en claquage diélectriques.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [ABDA89] BEN ABDALLAH. A, TREHEUX. D. Comportement tribologiques de différentes zircons, Bull. Cercle Etudes Métaux XV, N°17, chap.27, pp.1-21, mai 1989.
- [ABDA90] BEN ABDALLAH. A. Influence de la microstructure et des propriétés mécaniques des matériaux céramiques sur leur résistance à l'usure et leur comportement en frottement. Thèse, ECLyon, 1990.
- [ALIP79] ALIPRANDI. G. Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Editions Septima, Paris 1979.
- [ASHB90] ASHBY. M.F, LIM. S.C. Wear mechanism map, Scripta Met, Mat., Vol 24, pp. 805-810, 1990.
- [AJAY90] AJAYI. O.O, LUDEMA. K.C. Mechanism of transfer film formation during repeat pass sliding of ceramic materials, Wear 140, pp191-206, 1990.
- [BEAU 97] BEAUDET. S, BERNIER. J.C, AUTISSIER. D. Doping elements influence on microstructural and dielectric properties of alpha alumina, Key Engineering Materials, vol 132-136, pp.1179-1182, 1997.
- [BECK85] BECKER. P.C, LIBSCH. T.A, RHEE. S.K. Wear mechanisms of toughened zirconias, ceramic engineering science proceedings, conference on Autonive materials, pp.1040-1058, 1985.
- [BERN93] BERNACHE-ASSOLANT. D. *Chimie-physique du frittage*, HERMES ed., 1993
- [BERR03] BERRICHE. Y, VALLAYER. J, TRABELSI. R. and TREHEUX. D. Severe wear of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN ceramic composite. J. EUR. Ceram. Soc., 20, pp.1826-1836, 2003.
- [BERT 88a] BERTHIER. Y. Thèse N° 88 ISAL 0050, INSA de Lyon, 1988.
- [BERT 88b] BERTHIER. Y. L'usure et la fissuration induites en petits débattements (UIP et FIP) génèse, formalismes et remèdes, Méca. Maté. Elect. N° 428, pp.20-26.1988.
- [BERT 91] BERTHIER. Y, VINCENT. L, GODET. M. Velocity accommodation sites and modes in tribology, Le vide les couches minces N° 259, pp.335-347, 1991.
- [BIGA95] BIGARRE. J, RAMBAUT. C, FAYEULLE. S. Effet de la température sur le piégeage et le dépiégeage de charge, Supplément à la revue, le vide : science, technique et applications, N°275 pp. 489-494, 1995.
- [BIGA96] BIGARRE. J. Effect des impuretés sur la charge d'espace dans l'alumine, application au frottement. Thèse, ECLyon, 1996.

## Références bibliographiques

---

- [BLAI98] BLAISE. G, MOYA. G. Structural transformations of charged insulating materials induced aging, Supplément à la revue, le vide : science, technique et applications, N°287, pp.160-164, 1998.
- [BLAI92] BLAISE. G, LE GRESSUS. C. Mise en évidence d'un claquage des isolants associé à la déstabilisation d'une charge d'espace localisée. CR Acad.SC., 314(2), p.1017, 1992.
- [BLAI91] BLAISE. G, LE GRESSUS. C. Charge trapping-detrapping processes and related breakdown phenomena, Dielectric characterization, Ed. R.V. Latham, Plenum. pp.472-479, 1991.
- [BLAI98] BLAISE. G. Champs électriques et de polarisation, Ingénierie des matériaux non conducteurs, INSTM, 1998.
- [BUCK84] BUCKLEY, D.H, MIYOSHI, K. Friction and wear of ceramics, Wear 100, pp.333-353, 1984.
- [BRYD98] BRYDSON. R, CHEN. S.C, RILEYF. L, MILNE, S.J."Microstructure and chemistry of intergranular glassy films in liquid-phase-sintered alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [2], pp.369-379, 1998.
- [CARA 95] CARABAJAR. S, OLAGNON. C, FANTOZZI. G, LE GRESSUS, C. Relations between electrical breakdown field and mechanical properties of ceramics, Conference on electrical insulation and dielectric phenomena Proc., IEEE Annual Report, pp.278-281, 1995.
- [CHO 89] CHO. S.J, HOCKEY. B.J, LAWN. B.R, BENNISON. J. Grain size and R-curve effect in the abrasive wear of alumina, *J.Am. Ceram. Soc*, Vol72, pp.1249-1252, 1989.
- [CHOM78] CHOMKA. W, GZOWSKI. O. *J.Phys.C: Solid State Phys*, vol 11, pp.3081-3087, 1978.
- [DAVI74] DAVIDGE. R.W. Fracture mechanics of ceramics, vol 2, Edit.R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman et F.F. Lange, Plenum Press New York, 1974.
- [DENA 86] DENAPE. J. Thèse, l'Ecole des mines de Paris, 1986.
- [DENA 90] DENAPE. J, LANON. J. Sliding friction of ceramics: mechanical action of the wear debris, *J.Mater.Sci.*25, pp.3592-3604, 1990.
- [DISS 81] DISSADO. L.A, HILL. R.M. *Journal of materials Science*, 16, pp.638-648, 1981.
- [DURA66] DURAND. E. Electrostatique, Tome III, Masson, 1966.

## Références bibliographiques

---

- [DEAZ00] DE AZA. A. H, IGLESIAS. J. E, PENA. P, DE AZA. S."Ternary System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$  : II, phase relationships in the subsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4], pp.919-927, 2000.
- [EVAN80] EVANS. A.G, MARSHALL. D. B. Fond. of Frict. And wear of Mat. A.S.M. Mat. Sci. Seminar, 4-5 oct. Pensylvania, pp.439-452, 1980.
- [EVAN81] EVANS. A.G. In the science of ceramic machining and surface finishing; eds. B.J.Hockey and R.W. Rice; National Bureau of Standards special publication 562 ( U.S. Governement Printing Office, Washington D.C.), p.439, 1981.
- [FARH94] FARHAT. N. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1994.
- [FAYE87] FAYEULLE. S. Thèse, Lyon I, 1987.
- [FISC 88] FISCHER. T.E, ANDERSON. M.P, JAHAMIR. S, SALHER. R. Friction and wear of tough and brittle zirconia in nitrogen, air, water, hexadecane and hexadecane containing stearic acid, *Wear*, 124, pp.133-148, 1988.
- [FISC 89] FISCHER.T.E, ANDERSON. M.P, JAHAMIR. S. Influence of fracture toughness on the wear resistance of yttria-doped zirconium oxide, *JACS* 72[2], pp 252-257, 1989.
- [FISC 92] FISCHER.T.E, MOLLINS. W.M. Chemical aspects of ceramic tribology, *J. Phys. Chem.*96, pp 5690-5701, 1992.
- [FOTH 91] FOTHERGILL. J.C. IEEE Transaction on electrical insulation ,Vol 26, pp 1124-1129, N° 6 Decembre 1991.
- [FROH62] FROHLICH. H, Polaron and excitons, Ed.Oliver and Boyd, Edinburgh-London, pp.1-32, 1962.
- [GADY96] GADY, B et al. Identification of electrostatic and Van Der Waals interaction forces between a micrometer-size sphere and a flat substrate. *Physical Review B*, 53(12), pp.8065- 8070, 1996.
- [GAT89] GATES. R.S, HSU S.M., KLAUS E. E. Tribochemical mechanism of alumina with water, *Trib. Trans.*, Vol 32, 3, pp.357-363, 1989.
- [GERM96] GERMAN. R. Sintering theory and practice. Wiley: Interscience, 1996
- [GERS 59] GERSON. R, MARSHALL. T. Dielectric breakdown of porous ceramics, *J.Appl.Phys*, vol 30 N° 11, pp.1650-1653, 1959.
- [GODE86] GODET, M, BERTHIER.Y. Mécanique de la tribologie. Applications aux céramiques, l'industrie Céramique N° 808, pp 565-568, 1986.
- [GRES95] LE GRESSUS. C. Flashover triggered by charge trapping at dielectric-vacuum interface, Supplément à la revue le vide: science, technique et applications, N°275, pp.568-572, 1995.



## Références bibliographiques

---

- [GUER01] GUERRET-PIECOURT. C, BEC. S, TREHEUX. D. Electrical charges and tribology of insulating materials. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t.2(Série IV), pp.761-774, 2001.
- [GUER03] GUERRET-PIECOURT. C, VALLAYER. J, TREHEUX. D. Limitation induced by electrical charges effects on micromechanisms. *Wear*, 254, pp.950-958, 2003.
- [GUER05] GUERRET-PIECOURT. C. Effets de la generation, de l'injection et du piégeage des charges électriques sur les propriétés des isolants, mémoire, ECLyon, 2005.
- [GUER 94] GUEROULT. B, CHERIF. K. State of the art review on friction and wear mechanisms of ceramics, *J. of the Canadian Ceram. Soc.*, Vol.63, N°2, pp.132-142. 1994.
- [GUTS69] GUTSHALL. F.L, GROSS. G.E. *Eng.Fract.Mech.*, 1, p.463, 1969.
- [HADD09] HADDOUR. L, MESRATI. N, GOEURIOT. D, TREHEUX. D. Relationships between microstructure, mechanical and dielectric properties of different alumina materials, *Journal of the European Ceramic Society* 29, pp.2747-2756, 2009.
- [HARP67] HARPER. W.R. *Contact and frictionnal Electrification*. Clarendon, Oxford, 1967.
- [HINE79] HINES. J. E, BRADT. R. C, BIGGERS.J.V. Delta alumina formation during the abrasive wear of a polycrystalline alumina, *Wear of materials*, pp.540-550, 1979.
- [HOOP89] HOOPER .R.M, MORGAN. J.E. Wear processes in the diamond grinding of zirconia ceramics, *Wear*, 130, pp.353-356, 1989.
- [HORN88] HORN. R.G, Clarke. D.R, Clarkson. M.T. Direct measurement of surface forces between saphir crystals in aqueous solutions. *Journal of Material Research*, 3(3): p. 413-416, 1988.
- [HORN90] HORN. R.G. Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(5), p.1117-1135, 1990.
- [HORN92] HORN. R.G, SMITH. D.T. Contact electrification and adhesion between dissimilar materials. *Science*, 256, pp.362-364, 1992.
- [HOUG80] HOUGH. D.B, WhiteL.R. The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena. *Adv. Colloid Interface Sci*, 14, pp. 3-14, 1980.

## Références bibliographiques

---

- [ISHI87] ISHIGAKI. J, NAGATA. R, IWAZA. M. Friction and wear of partially stabilized zirconia, Proc.50 years of Tribology Conf.London C194/87, pp.609-614, 1987.
- [JONS83] JONSCHER. A.K. Dielectric relaxation in solids. Chelsea dielectrics press, London 1983.
- [KING76] KINGERY. W.D, BOWEN. H, UHLMANN. D.R. Introduction to ceramics, 2nd edition, Pub John Wiley and son, 1976.
- [KNUD 59] KNUDSEN. F.P. J.of Amer.ceram.Soc.,42, (8), pp.376-387, 1959.
- [LAND69] LANDAU. L, LIFCHITZ. E. Electrodynamique des milieux continus, Ed.MIR, 1969.
- [LARO89] Grand Larousse Universel, 1989.
- [LIAN90] LIANG. K.M. Thèse INSA de Lyon 1990.
- [LIAN87] LIANG. K.M, ORANGE. G, FANTOZZI. G. Science of ceramics congress, Conterbury, U.K., septembre, 1987.
- [LIEB01] LIEBAULT. J, VALLAYER. J, GOEURIOT. D, TREHEUX. D, THEVENOT. F. "How the trapping of charges can explain the dielectric breakdown performance of alumina ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., 21, pp.389-397, 2001.
- [LIEB099] LIEBAULT. J. Comportement d'alumines face à l'injection de charges – Relations microstructure-claquage diélectrique-mesure des charges d'influence (méthode SEMM), Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne, 1999.
- [LOWE80] LOWELL. J, TRUSCOTT. W.S. Rose-Innes. Contact electrification. Advances in Physics, 29(6), pp.947-1023, 1980.
- [LOWE86] LOWELL. J, TRUSCOTT. W.S. Triboelectrification of identical insulators: II. Theory and further experiments. Journal of Physic D : Applied Physic, 19 pp. 1281-1298, 1986.
- [LUDE89] LUDEMA. K.C, AJAYI. O.O. Wear of Mat, pp.349-359, 1989.
- [MEDV96] MEDEVIELLE. A. Usure des zircons. Prise en compte des phénomènes électrostatiques, Thèse, ECLyon, 1996.
- [MENG] MENGUY. C. Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides, Techniques de l'ingénieur, D2 310 – génie électrique.
- [MEYZ03] MEYZA. X. Relations microstructure – comportement face à l'injection de charges – rigidité diélectrique pour des alumines polycristallines, effet de la température et d'un vieillissement thermique, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne, 2003.

## Références bibliographiques

---

- [MOOR78] MOORE. M.A., Materials in engineering applications, 1, p.97, 1978.
- [MOOR80] MOORE. M.A, KING. F.S., Wear 60, p.123, 1980.
- [MOOR81] MOORE. M.A. p.73, 1981.
- [MORS70] MORSE. C.T, HILL. G.J. The electric strength of alumina: the effect of porosity, Proc.Br. Ceram.Soc., 18, pp.23-35, 1970.
- [MOYA95] MOYA-SIESSE. D, SAMI. A, MOYA. G. Characterization of charge trapping/detrapping phenomena by calorimetric measurements in charged dielectrics, CEIDP, IEEE annual report, pp.528-535, 1995.
- [MOUL] MOULSON. A. Electroceramics, Dielectrics and insulator, pp.183-188.
- [NAKA94] NAKAYAMA. K. Triboemission of charged particles from various solids under boundary lubrication conditions. *Wear*, 178, pp.61-67, 1994.
- [NELS83] NELSON. J.K. Engineering Dielectrics, Ed. Bartnikas/Eichhorn, Philadelphia, ASTM STP 783, vol IIA, Breakdown Strength of solids, pp.445-520, 1983.
- [NICK74] NICKER. D.A. Electrocomponent Science and Technology, vol 1, pp.113-120, 1974.
- [NOTI98] NOTINGHER. Jr.P, TOUREILLE.A. A review of the thermal step method, Supplement à la revue le vide: science, technique et applications, N°287, pp.205-209, 1998.
- [OWAT88] OWATE. I.O, FREER. R. The dielectric breakdown of alpha alumina ceramic at room temperature, Science of ceramics, 14, pp.1013-1018, 1988.
- [OWAT91] OWATE. I.O, FREER. R. Solidification structures on alumina ceramics and cordierite glass-ceramics after dielectric breakdown, Br.Ceram.Proc, pp.25-34, 1991.
- [OWAT92] OWATE. I.O, FREER. R. AC Breakdown characteristics of ceramic materials, J.Appl. Phys., vol 72, N°6, pp.2418-2422, 1992.
- [ODWY73] O'DWYER. J.J. The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [PAGE78] PAGE. T.F, SARGENT. P.M. Proceed.British Ceram.Soc., Vol26, pp.209-224, 1978.
- [PEDE94] PEDERSON. A, CRICHTON. G.C, McALLISTER. I.W. PD-Related stresses in the bulk dielectric for ellipsoidal voids, Conference on electrical insulation and dielectric phenomena Proc., IEEE Annual Report, pp.79-84, 1994.
- [RICE 85] RICE. R.W. Micromechanics of microstructural aspect of ceramic wear, Ceram. Engen. And Sc. Proc., Vol 6, N° 7-8, pp.940-958, 1985.

## Références bibliographiques

---

- [RICE77] RICE. R.W. Treatise on Mater.Sci.and Techn., Vol2, Edit by R.C., Mac Crone, Academic press, New York, pp.199-381, 1977.
- [RICH68] RICHARDSON. R.C.D. Wear, 11, p.245, 1968.
- [ROSE77] ROSENBLUM. B. Spontaneous emission of charged particles and photons during tensile deformation of oxide-covered metals under ultrahigh-vacuum conditions. *Journal of Applied Physics*, 48 (12): pp.5262-5273, 1977.
- [RYSH53] RYSHKEWITCH. E. 9<sup>th</sup> communication to ceramography, *J.of Amer.ceram.Soc*, vol. 36, N°2, pp.65-68,1953.
- [SAIN97] SAINT- JEAN. M. et al. Charge dynamics and time evolution of contact potential studied by atomic force microscopy. *Physical Review B*, 56(23) pp.15391-15395, 1997.
- [SAIN99] SAINT- JEAN. M. et al. Local triboelectricity on oxide surfaces. *The European Physical Journal B*, 12, pp.471-477, 1999.
- [SASA92] SASAKI. S. Effects of tribo-electrification on wear particles behavior of ceramics. XVIII Leeds-Lyon Symposium, pp.469-475, 1992.
- [SIMP73] SIMPSON. L.A. *J.of Amer.ceram.Soc.*, 56, (11), pp.610-611, 1973.
- [SOUN99] SOUNILHAC. S, BARTHEL. E, CREUZET. F. Simultaneous atomic force microscopy measurement of long range forces and adhesion energy between tungsten and oxide surfaces under ambient atmosphere and ultrahigh vacuum. *Journal of Applied Physics*, 85(1) pp.222-227, 1999.
- [SPRI 64] PASSMORE. E.M, SPRIGGS. R.M, VASILOS. T. *J.of Amer.ceram.Soc.*, vol. 48, N°1, pp.1-7, 1964.
- [SUO93] SUO. Z. Models for breakdown-resistant dielectric and ferroelectric ceramics, *J.Mech.Phys.Solids*, vol 41, N°7, pp.1155-1176, 1993.
- [SVAN04] SVANCAREK. D, GALUSEK. C, CALVERT. F, LOUGHRAN. A, BROWN. R, BRYDSON.F, RILEY. A comparison of the microstructure and mechanical properties of two liquid phase sintered aluminas containing different molar ratios of calcia-silica sintering additives, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, pp.3453-3463, 2004.
- [SWAN72] SWANSON. G.D. *J.of Amer.ceram.Soc.*, 55, (1), pp.48-49, 1972.
- [TANI86] TANI. T, MIYAMOTO. T, KOISUMI. M, SHIMADA.M. Grain size dependence of Vickers microhardness and fracture toughness in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ceramics international* 12, pp.33-37, 1986.

## Références bibliographiques

---

- [TOUZ05] TOUZIN. M. Transport de charges dans les alumines polycristallines application a l'optimisation de la rigidité diélectrique. Thèse, Ecole Doctorale de Saint-Etienne, 2007.
- [TOUZ07] TOUZIN. M, GOEURIOT. D, FITTING. H.J, GUERRET-PIECOURT. C, JUVE. D, TREHEUX. D. Relationships between dielectric breakdown resistance and charge transport in alumina materials-effects of the microstructure.J.Eur.Ceram.Soc., 27, pp.1193-1197, 2007.
- [TRAB88] TRABELSI. R. Influence d'un renforcement par dispersoïdes sur les mécanismes d'usure du couple alumine/ acier: approches macroscopiques et structurales, Thèse, ECLyon, 1988.
- [TREH86] TREHEUX. D, GOEURIOT. D, TRABELSI. R, GOEURIOT. P, ORANGE. G, FANTOZZI. G. Friction, wear resistance and mechanical properties of an aluminium oxynitride composite ( Aluminalon), in 6<sup>th</sup> Cimtec, Milan, 1986.
- [TREH99] TREHEUX. D, BIGARRE. J, FAYEULLE. S. Dielectric Aspects of the ceramic tribology, 9th Cimtec-World Ceramics Congress, pp.563-574, 1999.
- [TUCCI00] TUCCI. A, ESPOSITO. L. Second phases and material transfer in alumina ceramics sliding systems. Wear 245, pp.76-83, 2000.
- [VALL95] VALLAYER. B, SAITO. Y, TREHEUX. D. Application of the mirror method to the breakdown characterization of Klystron Windows, Supplément à la revue le vide: science, technique et applications, N°275, pp589-593, 1995.
- [VALL99] VALLAYER. B, BLAISE. G, TREHEUX. D. Space charge measurement in a dielectric material after irradiation with a 30 kV Electron Beam, Review of Scientific Instruments, Vol 70, N°7, 1999.
- [VALL00] VALLAYER. J, C. GUERRET-PIECOURT. C, TREHEUX. D. New characterization of the friction behaviour of alumina. Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage, Proceedings of EUROMAT, 1 pp.639-644, 2000.
- [WANG91] WANG.Y.S, HSU. S.M, MUNRO. R.G. Ceramics wear maps : alumina, Lub. Engen., Vol 47 (1), pp.63-69, 1991.
- [WANG92] WANG. Y.S, LEACH. C.A. Friction and wear characteristics of binary and ternary zirconia ceramics, J. Mater.Sci. 27, pp.5441-5444, 1992.
- [WANG90] WANG. Y.S, HSU. S.M, MUNRO. R.G. A wear model for alumina sliding wear, Proc. Of the Japan Inter. Trib.Conf., Nagoya, pp.1225-1230, 1990.
- [WELL86] WELLER. M, SCHUBERT. H. J.Am.Ceram.Soc.69, 7, pp.573-577, 1986.
- [WETZ94] WETZERJ.M, KENNEDY. J. T. A time- resolved study of the physical processes governing void discharges, Conference on electrical insulation and dielectric phenomena Proc., IEEE Annual Report, pp.85-90, 1994.

## Références bibliographiques

---

- [WOYD90] WOYDT. M, KADOURIT. J, HAUSNER. H, HABIG. K.H. Development of engineering ceramics according to tribological considerations, cf.Ber.DKG 67 n°4, pp.123-130, 1990.
- [WU 85a] WU. C.C, RICE. R.W, JONSON. D, PLATT. B. A. Grains size dependence of wear in ceramics, Ceram. Engen. And Sc. Proc., Vol 6 N° 7-8, pp.995-1011, 1985.
- [WU 85b] WU. C.C., RICE. R.W. Porosity dependence of wear and other mechanical properties of fine grain  $AL_2O_3$  and  $B_4C$  , Ceram. Engen. And Sc. Proc., Vol 6, N° 7-8, pp.977-994, 1985.
- [WYAT74] WYATT. O.H, HUGES. D.D. Metals, ceramics and polymers, Cambridge University Press, 1974.