



HAL
open science

Vieillessement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction

Christophe Guillermin

► **To cite this version:**

Christophe Guillermin. Vieillessement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT: . tel-00460293

HAL Id: tel-00460293

<https://theses.hal.science/tel-00460293>

Submitted on 26 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 17 mai 2004

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier Grenoble I

(Spécialité Physique Option Matériaux)

par

Christophe GUILLERMIN

Vieillissement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction

Directeur de Thèse: Pascal RAIN

Composition du jury

M. J.C. Fothergill (Rapporteur)

M. C. Laurent (Rapporteur)

M. J.-F. Legrand

M. P. Rain

M. P. Atten

M. S.W. Rowe

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrostatique et de Matériaux Diélectriques du CNRS à Grenoble en collaboration avec la Direction Recherches Matériaux de Schneider Electric dans le cadre d'une convention CIFRE.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Monsieur Pascal RAIN, Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier (Grenoble I), pour avoir encadré et orienté ces travaux. Son investissement et sa disponibilité m'ont permis d'évoluer dans les meilleures conditions ; ses nombreuses réflexions et interrogations ainsi que les discussions que nous avons échangées ont été des moteurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur Pierre ATTEN, Directeur de Recherche au CNRS, qui a accepté la responsabilité officielle de cette thèse.

Je remercie très sincèrement Monsieur Christian LAURENT, Directeur de Recherche du CNRS au Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse, et Monsieur John FOTHERGILL, Professeur à l'Université de Leicester, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail et qui m'ont éclairé à plusieurs reprises.

Je remercie Monsieur Jean-François LEGRAND, Professeur à l'Université Joseph Fourier, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également au personnel du Laboratoire d'Électrostatique et de Matériaux Diélectriques qui m'a accueilli pendant 3 ans et permis d'effectuer ce travail. En particulier, je remercie Monsieur André DENAT, Directeur du laboratoire.

Merci à Messieurs Alain SYLVESTRE, Patrice GONON et Mademoiselle Gisèle TEISSÈDRE pour leur aide lors de l'utilisation des moyens expérimentaux disponibles au laboratoire.

Messieurs Jean-Pierre ROUX, Christophe POLLET, François MONTANVERT et Lucien SARA-GOSSI doivent également être remerciés pour leur aide précieuse lors de la mise en place et la maintenance des moyens expérimentaux.

A Monsieur Jacques GATELLET, initiateur de ce projet de recherches, et à Monsieur Stephen ROWE, expert isolants de la Direction Recherches Matériaux de Schneider Electric, j'adresse ma sincère reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont accordé.

Je remercie par ailleurs l'ensemble du Groupe Recherches Matériaux de Schneider Electric dont Monsieur Christophe MILLIÈRE est le responsable, et plus précisément les membres du laboratoire Isolants pour leur disponibilité.

J'adresse des remerciements particuliers à Monsieur François TRICHON pour m'avoir intégré à part entière dans son projet de recherche sur l'isolation volumique et à Monsieur Stéphane ROBIANI pour m'avoir éclairé à maintes reprises sur le matériau, sa mise en oeuvre et son utilisation.

Je ne saurais oublier ici Monsieur Aziz KHOMSI pour m'avoir fait part de son expérience dans la conception des dispositifs haute tension.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, mes amis et plus spécialement mon amie Caroline pour leur soutien et leurs encouragements au cours de ces trois années, plus spécialement lors de la rédaction de ce document.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	1
Introduction	9
Première partie : Étude Bibliographique	15
Introduction	17
I.1 Dégradation et vieillissement des isolants électriques solides	17
I.1.1 Dégradation irréversible de l'isolant	17
I.1.1.1 Mécanismes de claquage	17
I.1.1.2 Les décharges partielles dans les cavités	18
I.1.1.3 Origine de la cavité	19
I.1.2 Méthodes d'étude et lois de vieillissement	20
I.1.2.1 Méthodes d'étude de vieillissement électro-thermique	20
I.1.2.2 Lois de vieillissement thermique et électrique	22
I.1.2.3 Notion de contrainte seuil	24
I.1.3 Les charges d'espace comme précurseurs des défauts	24
I.1.3.1 Etudes des charges d'espace	25
I.1.3.2 Origine des charges d'espace	25
I.1.3.3 Génération de paquets de charges	27
I.1.3.4 Mesures sous contrainte alternative	27
I.1.3.5 Effet des charges d'espace sur le comportement des isolants	27
I.1.3.6 Rôle des charges d'espace selon les modèles de vieillissement	29
I.2 Réponse d'un isolant à une contrainte électrique	30
I.2.1 Les différentes phases de courant	30
I.2.2 Courants transitoires	31
I.2.2.1 Définitions	31
I.2.2.2 Caractéristiques des courants transitoires	31
I.2.3 Injection de charges dans l'isolant	33
I.2.3.1 Effet Schottky	33
I.2.3.2 Effet Fowler-Nordheim	34
I.2.4 Régimes de conduction	35
I.2.4.1 Courant ohmique	35
I.2.4.2 Mécanisme Poole-Frenkel	35
I.2.4.3 Modèle de la conduction par saut	36

I.2.4.4	Courant limité par charges d'espaces (SCLC)	37
I.2.5	Réponse en fréquence des matériaux diélectriques	39
I.2.5.1	Mécanismes de polarisation des matériaux diélectriques	39
I.2.5.2	Grandeurs caractéristiques	40
I.2.5.3	Principe de la spectroscopie diélectrique	41
I.2.5.4	Utilisation de la spectroscopie diélectrique	41
I.3	Distribution spatiale de charges	43
I.3.1	Techniques de mesure	43
I.3.1.1	Méthodes thermiques	43
I.3.1.2	Méthode utilisant une perturbation électrique	44
I.3.1.3	Méthodes utilisant une perturbation mécanique	44
I.3.2	Caractéristiques de la LIPP	45
I.3.2.1	Principe	45
I.3.2.2	Création de l'onde acoustique	45
I.3.2.3	Déconvolution des signaux	47
I.4	Connaissances sur les résines époxy	47
I.4.1	Phénomènes prédisruptifs dans la résine époxy	48
I.4.2	Études de vieillissement	48
I.4.3	Mécanismes de conduction	48
I.4.4	Mesures de charges d'espace	49
Conclusion		50

Deuxième partie : Matériaux et Dispositifs Expérimentaux **51**

Introduction	53
II.1 Composants	53
II.1.1 La résine CY225	53
II.1.2 Le durcisseur HY227	54
II.1.3 L'accélérateur DY062	56
II.1.4 Réaction de réticulation	56
II.1.5 La silice	60
II.2 Échantillons	61
II.2.1 Fabrication	61
II.2.2 Géométrie des échantillons	62
II.2.2.1 Plaques	62
II.2.2.2 Enrobages	62
II.3 Propriétés des matériaux	64
II.3.1 Propriétés physico-chimiques	64
II.3.2 Propriétés électriques et diélectriques	64
II.4 Mesures de charges d'espace	66
II.4.1 Dispositif	66
II.4.2 Procédure d'utilisation	67
II.4.2.1 Préparation de la cellule de mesure	67
II.4.2.2 Utilisation du logiciel	68
II.4.3 Terminologie	68
II.4.3.1 Mesures hors champ	68
II.4.3.2 Mesures sous champ	69
II.5 Autres techniques expérimentales	69

II.5.1	Mesures de courants	69
II.5.1.1	Dispositif	69
II.5.1.2	Système d'acquisition du courant - Logiciel	70
II.5.1.3	Traitement des données	71
II.5.2	Spectroscopie diélectrique	72
II.5.2.1	Dispositif de mesure	72
II.5.2.2	Correction des mesures	72
II.6	Dispositif de vieillissement	73
II.6.1	Conception	73
II.6.2	Réalisation	73
II.6.3	Caractéristiques	74
II.6.4	Procédure de caractérisation	75
Conclusion	75

Troisième partie : Résultats **77**

Introduction	79
III.1 Mesures préliminaires de charges d'espace	79
III.1.1 Description des mesures brutes	79
III.1.1.1 Signal brut	79
III.1.1.2 Exemples de mesure sur une plaque	80
III.1.1.3 Exemples de mesure sur un enrobage	81
III.1.2 Considérations acoustiques	82
III.1.2.1 Réflexions aux interfaces électrode-résine	82
III.1.2.2 Atténuation de l'onde acoustique dans la résine	83
III.1.3 Traitement des données	84
III.1.3.1 Calcul des densités de charges	84
III.1.3.2 Calcul du champ électrique	87
III.1.4 Influence du type d'échantillon sur les mesures de charges d'espace	87
III.1.4.1 Protocole de mesure	87
III.1.4.2 Plaques	88
III.1.4.3 Enrobages	91
III.1.4.4 Mesures sur des plaques lisses à 55°C	93
III.1.5 Influence du matériau	93
III.1.5.1 Mesures dans la résine chargée	93
III.1.5.2 Influence d'un traitement sous vide	96
III.2 Évolution des charges d'espace sous tension continue	98
III.2.1 Protocole de mesure	98
III.2.2 À 55°C	99
III.2.2.1 Résultats bruts	99
III.2.2.2 Calcul des densités de charges	102
III.2.2.3 Distorsion du champ électrique	102
III.2.3 À 80°C	102
III.3 Mesures de courants	108
III.3.1 Protocole de mesure	108
III.3.2 À 55°C	108
III.3.2.1 Dans la résine pure	108
III.3.2.2 Dans la résine chargée	109

III.3.3	À 80°C	111
III.3.3.1	Dans la résine pure	111
III.3.3.2	Dans la résine chargée	111
III.4	Caractérisation du vieillissement	113
III.4.1	Mesures de charges d'espace	114
III.4.2	Spectroscopie diélectrique	114
III.4.3	Mesures de courants	118
Conclusion	120

Quatrième partie : Discussion **121**

Introduction	123
IV.1	Développement et évolution des charges d'espace	123
IV.1.1	A 55°C	123
IV.1.1.1	Origine des charges d'espace	123
IV.1.1.2	Effet du champ sur la génération de charges	123
IV.1.1.3	Effet du temps sur l'évolution des charges	124
IV.1.1.4	Conséquences de l'accumulation des charges	125
IV.1.2	A 80°C	125
IV.1.2.1	Origine des charges d'espace	125
IV.1.2.2	Effet du champ sur la génération des charges	126
IV.1.2.3	Effet du temps sur l'évolution des charges	127
IV.1.2.4	Conséquences des charges générées	127
IV.2	Paramètres influant sur les mesures de charges d'espace	129
IV.2.1	Phénomènes observés	129
IV.2.1.1	Polarisation du matériau	129
IV.2.1.2	Hétérocharges	129
IV.2.1.3	Homocharges positives et négatives	129
IV.2.1.4	Charges négatives seuls	129
IV.2.1.5	Hétérocharges positives	130
IV.2.1.6	Synthèse	130
IV.2.2	Influence des paramètres sur les charges générées	130
IV.2.2.1	Champ électrique	130
IV.2.2.2	Température	131
IV.2.3	Influence du matériau	132
IV.2.3.1	Effet du traitement sous vide sur les enrobages de résine pure	132
IV.2.3.2	Effet de la silice	132
IV.3	Injection et transports de charges dans la résine	133
IV.3.1	Étude des courants transitoires	133
IV.3.1.1	A 55°C	133
IV.3.1.2	A 80°C	135
IV.3.1.3	Conclusion	136
IV.3.2	Etude des courants permanents	136
IV.3.2.1	Mécanisme d'injection Fowler-Nordheim	137
IV.3.2.2	Mécanisme d'injection Schottky	138
IV.3.2.3	Courants limités par charges d'espace	141
IV.3.2.4	Mécanisme de conduction Poole-Frenkel	143
IV.3.2.5	Mécanisme de conduction par saut	144

IV.3.3	Détermination du phénomène contrôlant le courant de conduction	146
IV.3.3.1	A 80°C	146
IV.3.3.2	A 55°C	147
IV.3.3.3	Interprétation	148
IV.4	Récapitulatif des effets de seuil à 55°C	148
IV.5	Caractérisation du vieillissement électro-thermique	150
IV.5.1	Détection des charges d'espace générées lors du vieillissement	150
IV.5.2	Evolution des propriétés diélectriques du matériau	150
IV.5.3	Evolution des propriétés de conduction à 55°C	151
IV.5.3.1	Représentation des courants de conduction par le modèle de conduction par saut	151
IV.5.3.2	Représentation des courants de conduction par un mécanisme SCLC	153
Conclusion	155

Conclusions	157
--------------------	------------

Bibliographie	161
----------------------	------------

Annexes	173
----------------	------------

A	Fiche technique de la résine	175
B	Spectres de diffraction X de la silice	187

INTRODUCTION

L'isolation électrique est un élément critique dans les appareils fonctionnant sous haute tension. La durée de vie d'un matériel étant souvent liée à la durée de vie de son isolation, beaucoup de travaux ont pour objet la compréhension des mécanismes de vieillissement des matériaux utilisés comme isolants électriques.

La rupture de l'isolation, communément appelée claquage, correspond au passage d'un arc électrique entre une partie sous tension et une autre partie, généralement à la terre. La grande quantité d'énergie mise en jeu au passage de l'arc provoque la destruction irréversible de l'isolant, et donc celle du matériel.

Le claquage des isolants est généralement précédé par une phase de croissance d'un défaut, tel qu'une cavité, ou vacuole, dans le matériau. Cette cavité, lorsqu'elle est de taille suffisante, est le siège de décharges partielles dont la répétition érode le matériau et conduit à la formation d'une arborescence où intervient en dernier lieu l'arc électrique.

La phase de croissance de la cavité par décharges partielles est rapide, ce phénomène est connu et compris. La durée de vie de l'isolant n'est pas liée à la durée de croissance de l'arborescence : pour un grand nombre de matériaux utilisés industriellement la dégradation est irréversible à partir de l'apparition de la première décharge partielle.

Cette durée de vie est conditionnée par la phase d'incubation qui peut être définie comme la durée nécessaire à l'apparition du premier initiateur de décharges partielles. Il convient donc de déterminer les mécanismes précurseurs de ces décharges, c'est-à-dire les mécanismes qui conduisent à la formation de vacuoles dans les matériaux.

Les travaux réalisés lors des vingt dernières années, en particulier sur le polyéthylène des câbles, ont permis de mettre en évidence le développement de charges d'espace lorsque les isolants sont mis sous champ électrique élevé. Ces charges d'espace ont fait l'objet de nombreuses études, le développement de nouvelles techniques permettant de les caractériser. Bien que soupçonnées d'être les précurseurs des premiers défauts, leur influence sur le comportement à long terme des isolants n'est pas encore déterminée. Elles sont cependant considérées comme étant responsables du vieillissement des matériaux et de l'initiation des défauts. L'origine de ces charges a dans certains cas été déterminée. Elles peuvent, selon les cas, être introduites dans le matériau à partir des électrodes lors de la mise sous tension ou être issues d'espèces présentes initialement dans la composition du matériau.

L'intérêt industriel pour ce type d'études est double. D'une part la connaissance des mécanismes de vieillissement des isolants électriques doit permettre d'évaluer la durée de vie des installations et donc de garantir leur fonctionnement pour une période donnée, en général 30 ans. La détermination des facteurs influant sur le vieillissement peut en outre conduire à une optimisation du matériau et des épaisseurs sur les matériels, celles-ci étant généralement déterminées de manière empirique et souvent surdimensionnées, la réduction des quantités d'isolants utilisés conduisant à une réduction systématique des coûts.

D'autre part, la détermination de propriétés dont l'évolution est caractéristique du vieillissement

permettrait de systématiser les procédures d'étude des matériaux et, à terme, de comparer plusieurs matériaux pour une application donnée. L'étude par ailleurs des propriétés électriques sous haute tension telles que la rigidité ou la détection de décharges partielles a nécessité la conception d'échantillons dont les électrodes sont moulées dans la résine (enrobages). L'utilisation des enrobages nécessite cependant de comparer le comportement de ces échantillons aux géométries couramment utilisées dans de telles études (plaques métallisées).

Outre la contrainte électrique, les isolants dans les appareillages subissent d'autres contraintes telles que la température, l'humidité ou encore des vibrations. La complexité d'une étude portant sur de multiples paramètres a conduit à restreindre ce travail aux contraintes thermiques et électriques, qui sont les principales contraintes appliquées au matériau étudié.

Les matériaux généralement utilisés pour assurer la fonction isolation dans les systèmes électriques sont des matériaux isolants organiques. Toutes sortes de polymères sont utilisés : des thermodurcissables tels que le polyester ou la résine époxy dans les appareillages, des thermoplastiques comme le polyéthylène pour le transport de l'énergie dans les câbles, des élastomères silicones pour des applications extérieures. L'étude des isolants électriques concerne donc une large gamme de matériaux dont les propriétés sont très différentes.

Le matériau étudié est un matériau composite à base de résine époxy ; la charge minérale utilisée est de la poudre de silice. Cette résine est dite "résine d'appareillage" et est utilisée dans des matériels moyenne tension tels que des transformateurs. L'étude conjointe de la résine non chargée et de la résine chargée doit permettre une meilleure compréhension des phénomènes. La faible température de transition vitreuse de la résine (65°C) autorise une étude à la fois en-dessous et au-dessus de cette transition.

La première partie de ce document est consacrée aux travaux réalisés jusqu'alors sur les isolants électriques. Les études de vieillissement réalisées sur divers matériaux et qui ont conduit aux lois de vieillissement établies par le passé sont tout d'abord décrites. Ces lois de vieillissement font apparaître une notion de contrainte seuil en-dessous de laquelle la durée de vie d'un isolant tend vers l'infini. Un modèle de vieillissement, prenant en compte la présence des charges d'espace est également abordé.

Les techniques expérimentales couramment utilisées dans les études sur les matériaux diélectriques sont ensuite décrites. Les phénomènes identifiés à partir des mesures de courants (transitoires ou continus) sont présentés ainsi que les modèles correspondant aux différentes représentations courant-tension utilisées. Une attention particulière est portée sur les mesures de charges d'espace, dont les techniques de mesures sont de plus en plus courantes. Un état des lieux des connaissances acquises à partir de ces techniques sur la résine époxy termine cette partie.

Dans la deuxième partie, les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette étude sont décrits. Tout d'abord, la nature du matériau et son procédé de fabrication à partir des constituants de base sont donnés jusqu'à la mise en oeuvre des échantillons sous forme de plaques ou d'en-

robages.

Puis les techniques expérimentales (mesures de charges d'espace, mesures de courant et spectroscopie diélectrique) utilisées pour l'étude du comportement du matériau sous contraintes sont détaillées.

Le dispositif de vieillissement électro-thermique mis en place au LEMD et utilisé pour l'étude est présenté à la fin de cette partie, ainsi que la procédure de caractérisation des échantillons. Cette caractérisation est basée sur l'utilisation des techniques expérimentales précédentes.

Les résultats expérimentaux obtenus à partir des différentes techniques sont donnés dans la troisième partie. Des mesures préliminaires de charges d'espace permettent de cerner les paramètres influant sur la mesure et de comparer les différents types d'échantillons utilisés.

Ces mesures de charges d'espace ont ensuite été utilisées pour observer le développement et l'évolution des charges en volume lors de polarisations sous tension continue.

Parallèlement à ces mesures de charges d'espace, des mesures de courant sont utilisées pour déterminer les mécanismes intervenant lors de la mise sous tension des échantillons (polarisation, injection de charges, conduction).

La fin de cette partie est consacrée à la caractérisation d'échantillons vieillis sous contraintes thermiques et électriques.

Ces résultats sont exploités et discutés dans la quatrième et dernière partie. L'influence de différents facteurs sur les mesures de charges d'espace est mise en évidence dans un premier temps. Puis l'apparition et l'évolution des charges d'espace aux différentes températures sont ensuite attribuées aux divers mécanismes entrant en jeu.

L'observation des courants transitoires ainsi que l'interprétation des courants de conduction doit ensuite permettre la détermination des mécanismes intervenant lors de la mise sous tension.

Enfin, le suivi des différentes propriétés choisies pour l'étude du vieillissement est utilisé pour la détermination des propriétés caractéristiques pouvant servir de diagnostic.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Les isolants électriques sont étudiés depuis de nombreuses années. La plupart d'entre eux sont de nature organique (thermoplastique, thermodurcissable ou élastomère).

Cependant, le comportement à long terme, sur environ 30 ans, de ces isolants n'est pas encore bien connu. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées pour comprendre les mécanismes de dégradation des matériaux. Dans un premier temps, les travaux ont été concentrés sur les dernières étapes de la vie de l'isolant dans le but de "prédire" la durée de vie des matériaux. Ces phénomènes sont les décharges et les arborescences électriques, ce sont des phénomènes irréversibles signifiant que l'isolant est déjà dégradé.

Plus récemment, les travaux se sont tournés vers les phénomènes précurseurs de ces dégradations. De nouvelles techniques expérimentales permettent désormais de suivre la génération et l'évolution des charges d'espace sous contraintes électriques, ces charges d'espace étant soupçonnées d'être responsables de l'apparition de défauts dans l'isolant.

Les mécanismes de dégradation des isolants et les études de vieillissement réalisées pour l'établissement de lois sont résumés dans un premier temps.

Par la suite, les mécanismes intervenant lors de la mise sous tension d'un matériau isolant sont décrits. Les phénomènes de polarisation, d'injection de charges ou de conduction peuvent être identifiés par des mesures de courants.

Les techniques de mesure des charges d'espace, développées depuis une vingtaine d'année sont ensuite présentées. La technique de l'onde de pression induite par impulsion laser, utilisée dans cette étude, est détaillée.

Enfin, un état des lieux des connaissances acquises sur les résines époxy est dressé à la fin de cette partie.

I.1 Dégradation et vieillissement des isolants électriques solides

I.1.1 Dégradation irréversible de l'isolant

I.1.1.1 Mécanismes de claquage

La rupture de l'isolation, dénommée claquage, peut intervenir suivant différents mécanismes. Ceux-ci sont décrits dans plusieurs ouvrages [1–3]. Les principaux sont :

a) Le claquage électro-mécanique

Un tel mécanisme est dû à la pression électrostatique qu'exercent les électrodes sur l'isolant. Si cette pression est trop importante, l'épaisseur de l'isolant peut diminuer et augmenter ainsi le champ électrique. Un tel effet peut être accru par une température élevée ou un échauffement du matériau. Il est cependant très rare dans les systèmes électriques.

b) Le claquage thermique

Lorsque la conductivité électrique d'un matériau est trop importante, en général à cause d'une température élevée, la densité de courant occasionne plus de pertes et donc un échauffement par effet Joule. Cet échauffement augmente la conductivité, créant un emballement thermique. Ce phénomène peut être rencontré par exemple lorsqu'il existe des points chauds dans un système.

c) Le claquage par décharges

Le claquage par décharge est la propagation d'une arborescence électrique, générée dans une cavité ou sur un renforcement local de champ électrique à partir de défauts dans l'isolant ou sur une électrode. Les courants impulsionnels correspondant aux décharges partielles, et en particulier les avalanches électroniques en phase gazeuse dans les cavités, dégradent le matériau. Une structure filamenteaire ramifiée constituée de micro-canaux se forme : l'arborescence électrique (figure I.1).

La propagation des arborescences électriques et leur modélisation ont fait l'objet de nombreux travaux. Les plus récents sont ceux de Dissado [4] et Champion et Dodd [5–7] mais des études ont déjà abordé ce phénomène dans les années 80 [8, 9].

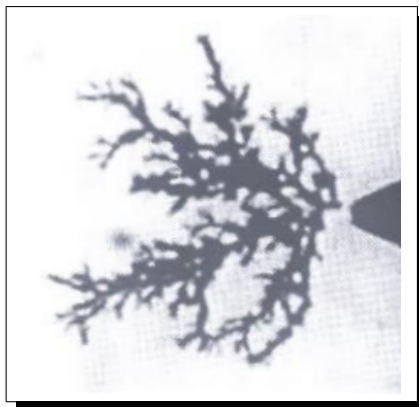


Figure I.1: Exemple d'arborescence [6]

Dans le cas d'une dégradation à long terme, le mécanisme de claquage par décharges, et donc de croissance d'arborescence est identifié. C'est ce type de claquage qui intervient sur le matériau étudié.

I.1.1.2 Les décharges partielles dans les cavités

La dégradation d'un isolant par un mécanisme d'arborescence est généralement initié par un défaut dans le système d'isolation. Ce défaut peut être présent sur une interface électrode-isolant ou dans le volume du matériau. Dans le premier cas, le renforcement de champ électrique, dû à un effet de pointe peut conduire à une injection de charges dans l'isolant.

Une décharge partielle est un claquage n'intervenant que sur une épaisseur limitée de l'isolant. Dans les solides, elle se localise dans une cavité, due à un défaut ou à une "érosion" du

matériau. Le phénomène de décharge partielle intervient lorsque des charges sont accumulées sur les bords d'une cavité. Lorsque la quantité de charges accumulées, donc le champ dans la vacuole, est suffisante, un électron germe présent dans la cavité peut provoquer l'ionisation du gaz par un mécanisme d'avalanche électrique. L'érosion due à l'impact des charges sur la paroi contribue à la croissance du défaut, début de l'arborescence.

De nombreux travaux relatent des phénomènes de décharges partielles dans les isolants organiques comme par exemple les références [10–13]. Ces phénomènes sont donc bien connus mais sont déjà la signature d'un vieillissement avancé du matériau.

I.1.1.3 Origine de la cavité

L'évolution des matériaux isolants jusqu'au claquage par arborescence a été représenté par Laurent [14]. Les différentes étapes de la vie du matériau sont représentées sur la figure I.2.

D'après les paragraphes précédents, l'apparition des décharges partielles correspond déjà à un stade avancé de vieillissement du matériau. Il est donc nécessaire, pour déterminer les mécanismes de vieillissement et l'influence de paramètres tels que la température et le champ électrique, de comprendre la formation et la croissance des vacuoles qui seront le siège des premières décharges.

Les mécanismes à l'origine de la formation de cavités sont d'après la figure I.2 [14] des réactions de dégradation à l'échelle moléculaire telles que des reconfigurations moléculaires ou des déplacements d'atomes. Ces phénomènes sont initiés à partir des forces électrostatiques et électromécaniques. La présence d'espèces chimiques réactives peut également être à l'origine des premières dégradations du matériau, par exemple par des réactions d'oxydation.

D'autres phénomènes peuvent être à l'origine des cavités. Les contraintes thermo-mécaniques provoquées par exemple par des dilatations différentielles des électrodes et de l'isolant ou, dans le cas de composites, de la matrice et de la charge minérale contribuent par des contraintes de cisaillement ou de compression à la formation de fissures ou de décollements [15].

L'injection d'électrons de forte énergie dans les zones de fort renforcement du champ électrique contribue à l'érosion du matériau, donc à la croissance des cavités. Shibuya donne une valeur de champ de 300 kV/mm à partir duquel une cavité est créée dans une résine époxy [16]. Les charges électriques présentes dans les matériaux, les charges d'espace, peuvent être les initiateurs des défauts par le biais de différents mécanismes. Dans un premier temps, ces charges modifient localement la valeur du champ électrique, créant des zones de renforcement. Elles peuvent aussi modifier la structure moléculaire du matériau. Enfin, leur recombinaison est à l'origine d'une émission lumineuse [17], l'électroluminescence, qui peut également rompre des liaisons moléculaires.

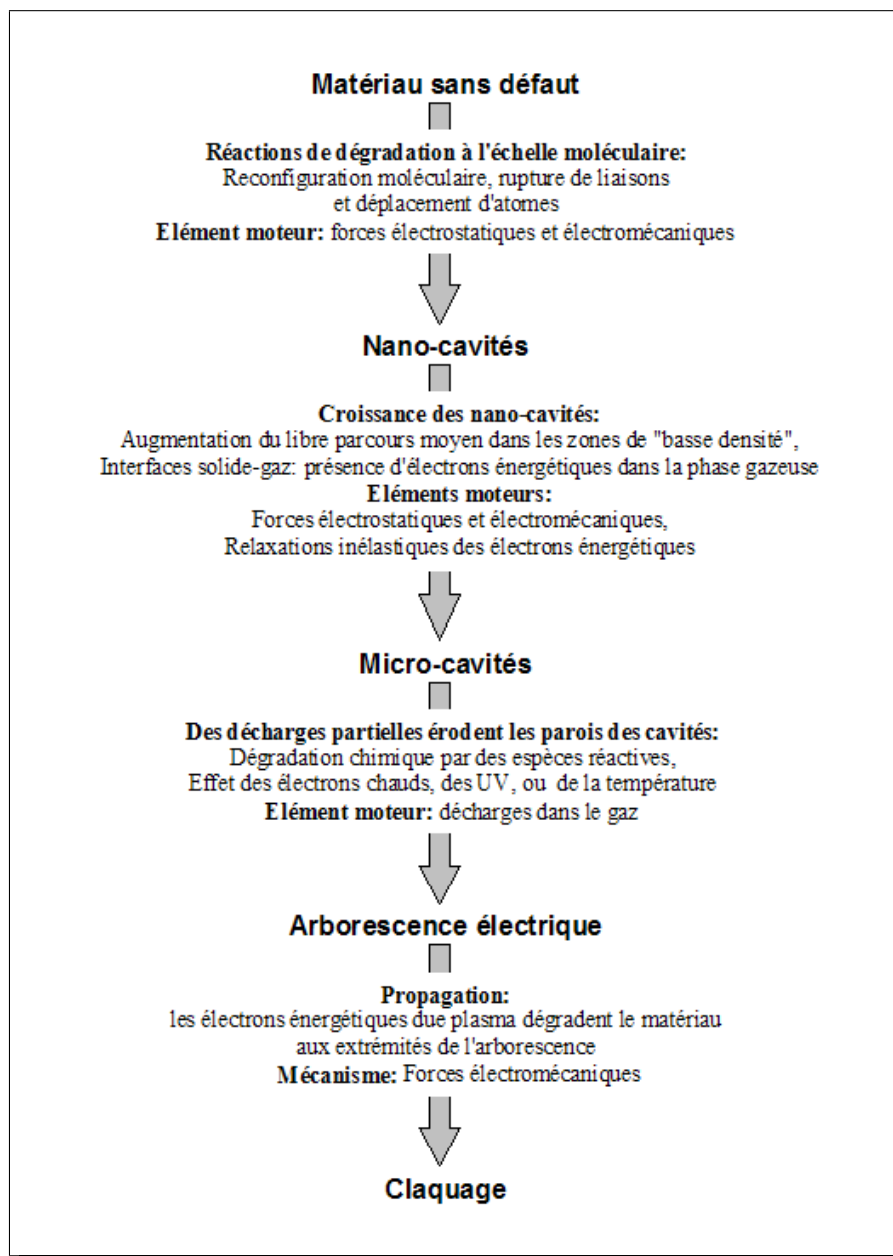


Figure I.2: Représentation de la vie d'un isolant électrique [14]

I.1.2 Méthodes d'étude et lois de vieillissement

I.1.2.1 Méthodes d'étude de vieillissement électro-thermique

L'étude du vieillissement des isolants électriques consiste à caractériser les propriétés qui évoluent en fonction du temps de vieillissement sous des contraintes données de champ et de température. Il est donc nécessaire dans un premier temps de définir des conditions de vieillissement représentatives.

a) Conditions de vieillissement

D'après Paloniemi [18], les dégradations physiques des matériaux sont les conséquences de réactions chimiques. Or pour pouvoir comparer l'évolution des propriétés lors des différents vieillissements, les processus de dégradation aux différentes températures doivent être gouvernés par

les mêmes réactions. Les réactions de dégradation doivent donc être dominées par l'une d'entre elles sur tout le domaine de température étudié.

Sandrolini [19] préconise des températures supérieures à 150°C pour obtenir des durées de vie inférieures à 1000 h lors de vieillissements thermiques. D'autres études ont confirmé ce niveau de température [20–22], études concernant des matériaux dont la température de transition vitreuse est comprise entre 120 et 150°C. Cela signifie d'une manière plus générale qu'une température supérieure à la température de transition vitreuse doit être utilisée.

De même, les conditions de vieillissement électrique sont déterminées à partir de la valeur initiale (sur un matériau non vieilli) de la rigidité diélectrique.

Par exemple, Sandrolini [19] dans une étude sur une résine époxy de type DGEBA utilise des champs tels que :

$$0,18 \leq \frac{E}{ES_0} \leq 0,41$$

avec E le champ appliqué lors du vieillissement et ES_0 la rigidité diélectrique initiale.

b) Caractérisation de la propriété fonctionnelle du matériau

Les conditions de vieillissement électro-thermique sont déterminées en fonction de la méthode de caractérisation choisie. En effet, le matériau peut être caractérisé soit par un délai avant rupture à contrainte électrique constante (endurance), soit par mesure de la rigidité après vieillissement (rampe rapide). Ces méthodes sont des méthodes destructives et caractérisent la rupture de l'isolation.

La durée avant le claquage, appelée retard au claquage, est alors obtenue comme durée de vie [22–26]. D'autres propriétés peuvent être étudiées comme la rigidité diélectrique [25, 27] ou l'apparition des décharges partielles [24]. La difficulté dans ce type d'études est la nature aléatoire des événements. Il est donc nécessaire de réaliser les essais sur un grand nombre d'échantillons et de faire appel à une interprétation statistique, généralement par la statistique de Weibull à 2 ou 3 paramètres [1]. De plus, il s'agit généralement de vieillissements accélérés, dont la durée doit être adaptée à l'étude mais doit rester réaliste quant aux conditions d'utilisation dans les applications.

Kadotani [22] adopte une approche différente de la durée de vie en utilisant la rigidité diélectrique (par rampe rapide). Il définit une valeur de la rigidité correspondant à la fin de vie du matériau. Le vieillissement du matériau fait décroître la valeur de la rigidité jusqu'à cette valeur. A partir de différentes conditions de vieillissement, il extrapole ensuite les durées de vie obtenues aux contraintes appliquées dans les conditions d'utilisation. Il utilise par exemple des températures de 155, 180 et 200°C et des champs électriques de 11 et 25 kV/mm lors des vieillissements pour une utilisation du matériau à 130°C et 6,4 kV/mm. L'extrapolation des durée de vie aux conditions d'utilisation se fait par la loi d'Arrhénius, c'est à dire les modèles exponentiels décrits par la suite.

Ce type d'étude est contestable car il s'agit, à partir de données obtenues après quelques jours voire quelques semaines, d'extrapoler des durées de vie à plusieurs années. Cela sous-entend notamment que le matériau réagit de manière similaire aux conditions d'utilisation et aux conditions de vieillissement, celles-ci étant souvent très différentes.

c) Caractérisation d'autres propriétés

Les propriétés étudiées précédemment sont significatives d'une destruction des échantillons. D'autres propriétés peuvent être suivies pour caractériser une évolution des matériaux étudiés.

Champion et Dodd, dans leurs études sur les arborescence, ont caractérisé leur matériau en observant l'évolution de l'indice de réfraction, de la température de transition vitreuse ou encore du facteur de pertes diélectriques [5]. Les propriétés diélectriques ont été utilisées à plusieurs reprises pour caractériser différents vieillissements [28, 29].

Des méthodes physico-chimiques ont également été utilisées pour caractériser des modifications des matériaux. Tanaka [30] cite plusieurs techniques telles que les analyses thermiques (analyse thermo-gravimétrique, calorimétrie différentielle), les techniques de chromatographie ou encore de spectrométrie de masse.

L'observation de défauts macroscopiques a également été réalisée : Shibuya [16] a suivi l'apparition et le grossissement de cavités. Des cavités d'environ $0,2 \mu\text{m}$ ont pu être observées. Ces observations étaient accompagnées de mesures de décharges partielles.

1.1.2.2 Lois de vieillissement thermique et électrique

Certaines études de vieillissement présentées au paragraphe précédent ont pour objectif d'obtenir des lois de vieillissement thermique et électrique visant à prédire la durée de vie des isolants à partir des contraintes appliquées. Nous présentons ci-dessous quelques lois élémentaires qui cherchent à traduire le comportement du matériau dans le temps. Celles-ci ne s'appuient pas sur les propriétés du matériau.

a) Loi de vieillissement thermique

Généralement, les études portant sur des contraintes thermiques appliquées à des matériaux font appel au modèle arrhénien. Ce modèle est basé sur l'observation d'une propriété P du matériau, évoluant dans le temps suivant la fonction $F(P)$. Cette propriété est généralement la tension de claquage [19, 22, 27].

Le vieillissement peut être défini par $F(P) = R \times t$ où R est la vitesse (ou taux) de vieillissement. Cette approche a été utilisée par Simoni en 1981 [31]. Lorsque la propriété P atteint une valeur limite P_L définie comme critère de fin de vie, alors :

$$F(P_L) = R \times L$$

où L est la durée de vie du matériau.

Il vient alors que le taux de vieillissement et la durée de vie sont inversement proportionnels.

Le modèle est basé sur l'équation d'Arrhénius qui définit la constante de vitesse d'une réaction chimique :

$$R_T = A \times \exp\left(\frac{-B}{T}\right)$$

R_T étant la constante de vitesse de la réaction considérée, et dans notre cas le taux de vieillissement, A et B sont des constantes (B est équivalent à une énergie d'activation en K) et T la température absolue. Alors :

$$L_T = k_T \times \exp\left(\frac{B}{T}\right)$$

avec L_T la durée de vie à la température T et $k_T \propto \frac{1}{A}$.

À température ambiante (T_0), la constante k_T peut s'écrire :

$$k_T = L_0 \times \exp\left(\frac{-B}{T_0}\right)$$

et en posant

$$\Delta T = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}$$

on a

$$L_T = L_0 \times \exp(-B\Delta T)$$

La connaissance de la durée de vie à deux températures permet de déterminer B et L_0 (durée de vie à T_0).

b) Lois de vieillissement électrique

Sous contrainte électrique, les lois de durées de vie sont principalement établies selon deux modèles [31, 32] :

a) la loi de puissance inverse : la durée de vie du matériau s'exprime par l'équation :

$$L_E = C \times \left(\frac{E}{E_0}\right)^{-n}$$

b) la loi exponentielle, par analogie au vieillissement thermique, cette loi s'écrit :

$$L_E = K \times \exp[-h(E - E_0)]$$

où L_E est la durée de vie sous le champ électrique E .

E_0 est une valeur seuil du champ électrique au-dessus de laquelle le vieillissement est effectif (voir § I.1.2.3).

C , n , K et h sont des constantes.

Cependant, lorsque aucune contrainte électrique n'est appliquée au matériau à température ambiante, sa durée de vie doit être L_0 telle que définie par le vieillissement thermique.

Ainsi dans le cas du modèle en puissance inverse, on a le système

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{L_T}{L_0}\right) = -B \times \Delta T \\ \ln\left(\frac{L_E}{L_0}\right) = -n \times \ln\left(\frac{E}{E_0}\right) \end{cases}$$

Pour le modèle exponentiel, le système devient :

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{L_T}{L_0}\right) = -B \times \Delta T \\ \ln\left(\frac{L_E}{L_0}\right) = -h \times (E - E_0) \end{cases}$$

car pour $E = E_0$, $L_E = L_0 = K$.

c) Vieillessement électro-thermique

Il est admis que la loi simple d'addition des contributions au vieillissement (électro-thermique = électrique + thermique) n'est pas valide. Le modèle développé par Eyring [33] pour le couplage des contraintes est le suivant :

$$R = A \times \exp\left(\frac{-B}{T}\right) \times \exp\left[\left(a + \frac{b}{T}\right) \cdot f(E - E_0)\right]$$

avec A , B , a et b des constantes indépendantes du temps, de la température et de la contrainte électrique. $f(E - E_0)$ est une fonction de la contrainte électrique.

En prenant simplement $f(E - E_0) = E - E_0$, la durée de vie obtenue pour le matériau s'exprime par

$$L = L_0 \times \exp[-B \cdot \Delta T - h \cdot (E - E_0) + b \cdot \Delta T \cdot (E - E_0)]$$

en posant $h = a + \frac{b}{T_0}$ par analogie avec le modèle exponentiel pour le vieillissement électrique. Simoni [31], à partir de ce modèle représente la durée de vie du matériau sur un graphique à trois dimensions (ΔT , $E - E_0$, $\ln L$).

1.1.2.3 Notion de contrainte seuil

Dans les lois de vieillissement précédentes apparaît la notion seuil vis-à-vis de la contrainte électrique. Montanari décrit le terme de seuil comme la valeur de contrainte en-dessous de laquelle la durée de vie tend vers l'infini en l'absence d'autres facteurs de dégradation [34].

Le champ électrique seuil, noté E_{th} , est obtenu par extrapolation de résultats expérimentaux. La représentation de la durée de vie en fonction de la contrainte correspond alors à celle donnée sur la figure I.3.

Les études plus récentes des mécanismes de vieillissement, basées sur les courants de conduction [35–37], le développement de charges d'espace [35,37,38] ou encore sur l'électroluminescence [38,39] mettent en évidence des valeurs de contrainte électrique à partir desquelles les phénomènes observés sont plus importants. Les seuils obtenus à partir de ces différentes techniques sont généralement comparables et de l'ordre de 15-20 kV/mm [35, 37] pour les matériaux du type polyéthylène.

1.1.3 Les charges d'espace comme précurseurs des défauts

L'apparition (ou allumage) de décharges dans l'isolant nécessite la présence d'un défaut en volume. Une cavité de taille suffisante, de l'ordre du micromètre est alors incriminée.

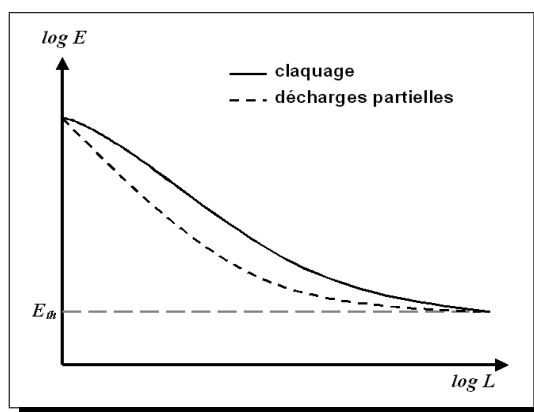


Figure 1.3: Représentation de la durée d'un vie d'un isolant avec une valeur seuil de la contrainte électrique [34]

La dégradation de l'isolant étant irréversible dans la plupart des isolants subissant des décharges partielles, ce sont les mécanismes de formation et de développement des cavités qui sont déterminants. Les charges d'espaces développées dans les isolants lorsqu'ils sont soumis à une contrainte électrique sont soupçonnées d'être à l'origine de la création de ces défauts.

I.1.3.1 Etudes des charges d'espace

Pour bien comprendre la description et l'interprétation des mesures de charges d'espace qui seront présentées, il est nécessaire de définir quelques termes qui seront utilisés.

Charges d'espace : Elles sont définies comme étant l'ensemble des charges électriques, intrinsèques ou extrinsèques, contenues dans un isolant. Elles peuvent être des ions, positifs ou négatifs, des électrons (e^-) ou des trous (h^+).

Charges capacitives : Ces charges sont situées sur les électrodes et sont dues à la tension appliquée ($Q = CV$).

Charges induites : Ces charges sont localisées sur les électrodes et sont dues à la présence de charges dans l'isolant, ou résultent de la polarisation du matériau.

Charges intrinsèques : Charges d'espace qui sont présentes dans le matériau avant toute contrainte. Elles sont issues des composés de base, additifs ou impuretés.

Charges extrinsèques : Charges d'espace qui ont été introduites dans le matériau par les contraintes appliquées (traitements ou essais).

Homocharges : Charges d'espace situées à proximité d'une électrode, de même signe que cette électrode (i.e. charges positives à l'anode, charges négatives à la cathode).

Hétérocharges : Charges d'espace situées à proximité d'une électrode, de signe opposé à cette électrode (i.e. charges positives à la cathode, charges négatives à l'anode).

I.1.3.2 Origine des charges d'espace

Les charges d'espace peuvent avoir plusieurs origines. Si l'on excepte les charges issues de radiations extérieures, alors les charges présentes dans le matériau peuvent provenir :

- de la dissociation d'espèces neutres ou de la migration d'espèces ioniques, sous l'action de la température et/ou de la contrainte électrique, ces espèces pouvant être des molécules du matériau ou des adjuvants divers (catalyseur, anti-oxydants, impuretés) ;
- l'injection de charges à partir des électrodes.

D'une manière générale, la présence de charges intrinsèques, c'est-à-dire présentes initialement dans le matériau, génère des hétérocharges lorsqu'un champ électrique est appliqué. Les espèces chargées dans le matériau migrant vers l'électrode de signe opposé lorsqu'une tension est appliquée. Ceci a été mis en évidence à plusieurs reprises dans les nombreux travaux réalisés sur le polyéthylène.

Ainsi Hozumi [40] a détecté des hétérocharges stables à des champs inférieurs à 20 kV/mm, attribuées à la dissociation d'antioxydants. Ces mêmes antioxydants augmentent la quantité de charges d'espace quand leur quantité augmente et favorisent l'injection de charges à partir des électrodes [41].

Ezoe a également montré que des hétérocharges dans une résine époxy sont issues des groupements acides du matériau et leur formation est favorisée par la présence d'eau dans le matériau. Les charges positives sont alors attribuées aux protons (H^+) et les charges négatives aux espèces conjuguées ($R - COO^-$) [42].

Par ailleurs, Lee [43] observe une diminution de la quantité d'hétérocharges lorsque les espèces de faible masse sont retirées du matériau.

Enfin, Li, qui observait des hétérocharges dans un polyéthylène réticulé non traité, n'en observait plus après dégazage. Les charges ont été attribuées dans ce cas aux sous-produits de réaction [44].

Les charges injectées dans le matériau à partir des électrodes apparaissent généralement à des contraintes électriques plus élevées. Ces charges, contrairement aux hétérocharges qui sont des espèces ioniques, sont des électrons ou des trous positifs. Le phénomène d'injection génère, au moins dans un premier temps, des homocharges, donc localisées à proximité de l'électrode dont elles proviennent.

Dans la même étude que précédemment, Li observe des homocharges injectées à partir des électrodes dans le polyéthylène réticulé après un traitement sous vide [44]. De même, Se-Ondoua a obtenu des homocharges des deux polarités dans une étude sur du polyéthylène basse densité [45].

L'injection de charges aux électrodes peut être favorisée par la présence au préalable d'hétérocharges. C'est ce qui est mis en évidence aux champs forts par Hozumi [40, 46]. C'est ainsi qu'a également été observée la génération de paquets de charges, transitant d'une électrode vers l'autre [47, 48]. Fukuma, grâce à des mesures réalisées toutes les millisecondes, a montré que le claquage rapide à haute température du polyéthylène est dû à l'injection de charges positives migrant ensuite vers la cathode [49].

I.1.3.3 Génération de paquets de charges

Lorsque des champs électriques très élevés sont appliqués aux matériaux, en particulier le polyéthylène, les mesures de charges d'espace permettent d'observer la formation et l'évolution de paquets de charges [50]. Une représentation de ces paquets de charges est donnée sur la figure I.4 [38].



Figure I.4: Visualisation des paquets de charges [38]

See, Dissado et Fothergill donnent une valeur de champ d'environ 120 kV/mm dans le polyéthylène réticulé pour l'observation d'un tel phénomène [50]. De même, Kon et *al.* utilisent un champ de 140 kV/mm [48].

Le mouvement des paquets de charges créés est dû au champ électrique que ces charges génèrent d'elles-mêmes. Ainsi, après formation d'un paquet de charges, celui-ci peut traverser l'épaisseur de l'isolant malgré une contrainte appliquée plus faible (90 kV/mm) [50].

I.1.3.4 Mesures sous contrainte alternative

La grande majorité des systèmes électriques fonctionnant sous des contraintes alternatives, la tendance récente est d'orienter les mesures de charges d'espace dans ce sens [51–53]. C'est-à-dire adapter les techniques existantes, fonctionnant sous contrainte continue, aux contraintes réelles, à fréquence de fonctionnement ou à fréquence plus basse pour la compréhension des mécanismes.

L'effet mis en évidence de la fréquence est le "gel" de la génération de charges d'espace lorsque la fréquence augmente [51]. Un effet de seuil vis-à-vis de la tension appliqué sur la génération de charge d'espace a également été montré [52], ce seuil variant selon que le matériau a été préalablement dégazé ou non.

I.1.3.5 Effet des charges d'espace sur le comportement des isolants

La conséquence première de la présence de charges d'espace dans le volume d'un isolant électrique est la distorsion du champ électrique appliqué. Quelques exemples qualitatifs des modifications du profil de champ sont représentés sur la figure I.5. Les renforcements locaux de champ électrique peuvent être à l'origine de mécanismes néfastes pour l'isolation. C'est le cas par exemple pour l'injection de charges favorisée par la présence préalable d'hétérocharges tel que cité au paragraphe I.1.3.2 [46]. Ces renforcements locaux peuvent également être à l'origine des défauts responsables de la dégradation rapide de l'isolant telles que les décharges partielles

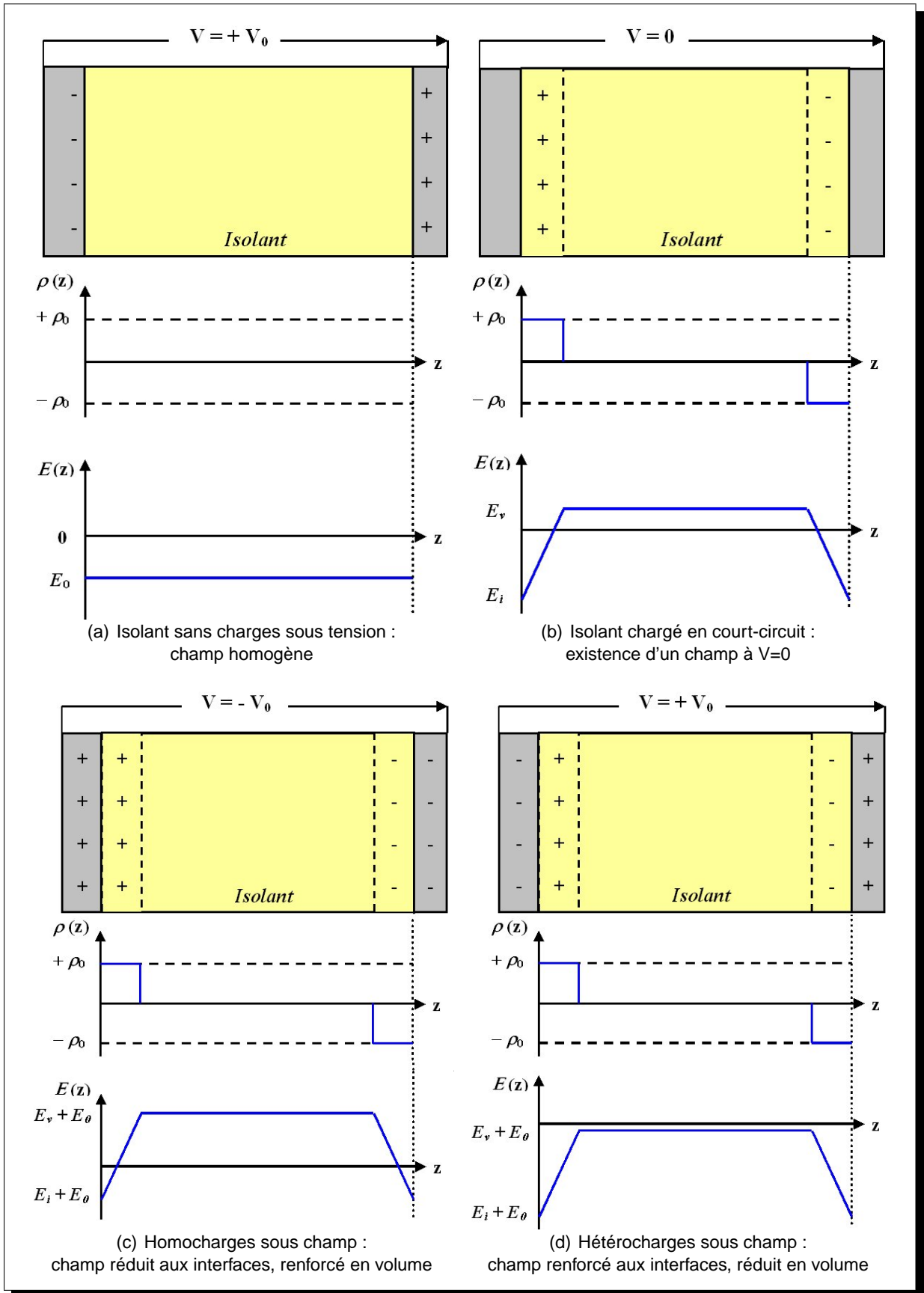


Figure I.5: Charges d'espace et distorsion du champ électrique [54]

et les arborescences. Zhang, Lewiner et Alquié ont observé que le champ appliqué peut être multiplié par un facteur 5 à 8 au voisinage des électrodes après de longues polarisations sous contrainte continue [55]. Or un champ électrique renforcé signifie une plus grande énergie des porteurs mobiles qui peuvent donc endommager la structure chimique de l'isolant.

À partir de ces considérations, il est supposé que les charges d'espace sont les responsables du vieillissement "silencieux" des isolants. Elles sont donc prises en compte dans les récents modèles de vieillissement tels que celui de Dissado, Mazzanti et Montanari [56] ou de Crine [57].

I.1.3.6 Rôle des charges d'espace selon les modèles de vieillissement

Dans les années 1990, les différents modèles développés évoluent et considèrent alors que les charges d'espace ont un rôle dans le vieillissement des matériaux. Dissado, Mazzanti et Montanari décrivent l'influence des charges d'espace sur le vieillissement comme suit [56, 58, 59].

En considérant qu'un matériau polymère est constitué de sites réactionnels, chimiques ou morphologiques, soumis à une réaction locale, l'isolant arrive en fin de vie lorsqu'une quantité critique de sites est passée de l'état initial à l'état final. Ces états sont représentés respectivement en 1 et 2 sur la figure I.6(a). A l'issue de la fabrication, la quasi-totalité des sites est dans l'état 1 puis l'équilibre thermodynamique tend à s'établir. Si, à l'équilibre, la quantité critique de sites à l'état 2 n'est pas atteinte, l'isolant a une durée de vie qui n'est pas affectée par la contrainte. Ceci est en accord avec la notion de contrainte seuil décrite au paragraphe I.1.2.3.

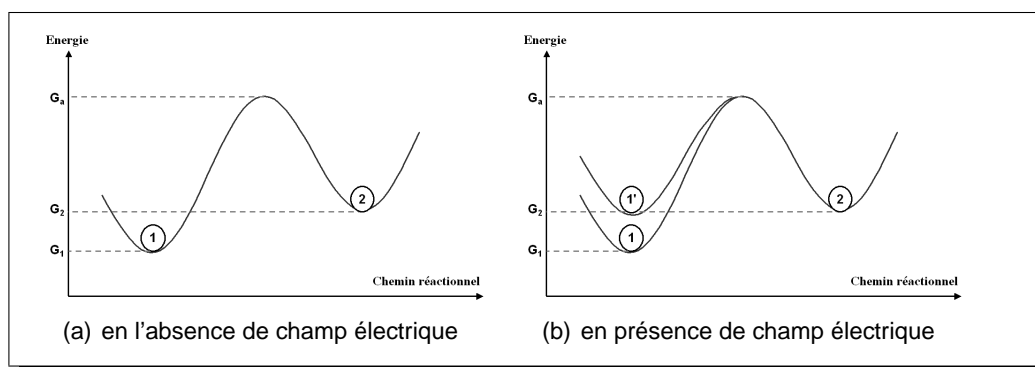


Figure I.6: Diagramme d'énergie des "sites réactionnels" [58]

Lorsque le matériau est soumis à un champ électrique, des charges électriques sont injectées dans le matériau, atteignant à plus ou moins long terme une densité stationnaire. L'effet des charges d'espace sur ce modèle est de deux natures :

- l'énergie électrostatique générée par la présence des charges augmente l'énergie des sites réactionnels. Cependant, l'ensemble des états (1 et 2) est affecté par ce gain en énergie et l'équilibre n'est pas modifié. Un processus de vieillissement peut toutefois intervenir par réaction chimique avec les charges injectées.
- la présence des charges d'espace induit une contrainte mécanique dans le matériau. L'énergie mécanique mise en jeu peut alors être absorbée par les sites réactionnels à l'état 1, fa-

ilitant alors la transition vers l'état 2 (figure I.6(b)). Les contraintes mécaniques résiduelles peuvent être à l'origine de défauts dont la présence est fatale à l'isolant (fissures, vacuoles). Ce modèle est proche de celui qu'utilise Crine pour la détermination des durées de vie à partir de mesures de tensions de claquage sur du polyéthylène réticulé [57, 60].

I.2 Réponse d'un isolant à une contrainte électrique

Les mesures de courants sont utilisées depuis très longtemps dans les études sur les isolants électriques [61, 62]. Outre la valeur caractéristique de résistivité, cette technique permet d'obtenir une information sur le mode de conduction dans les matériaux. Les différents régimes de conduction sont ici décrits.

I.2.1 Les différentes phases de courant

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à une tension continue, le courant qui en résulte évolue dans le temps et peut être décomposé en trois phases. Ces trois phases sont bien représentées sur les mesures de Lengyel [63] dont un exemple est donné sur la figure I.7.

- Dans la première phase le courant décroît exponentiellement dans le temps, correspondant à la charge du condensateur formé par le diélectrique et les électrodes ;
- la seconde phase est une phase de décroissance, plus longue, correspondant à divers phénomènes intervenant dans le matériau et/ou aux interfaces matériau/électrode ;
- dans la dernière phase le courant est constant, correspondant au courant de conduction.

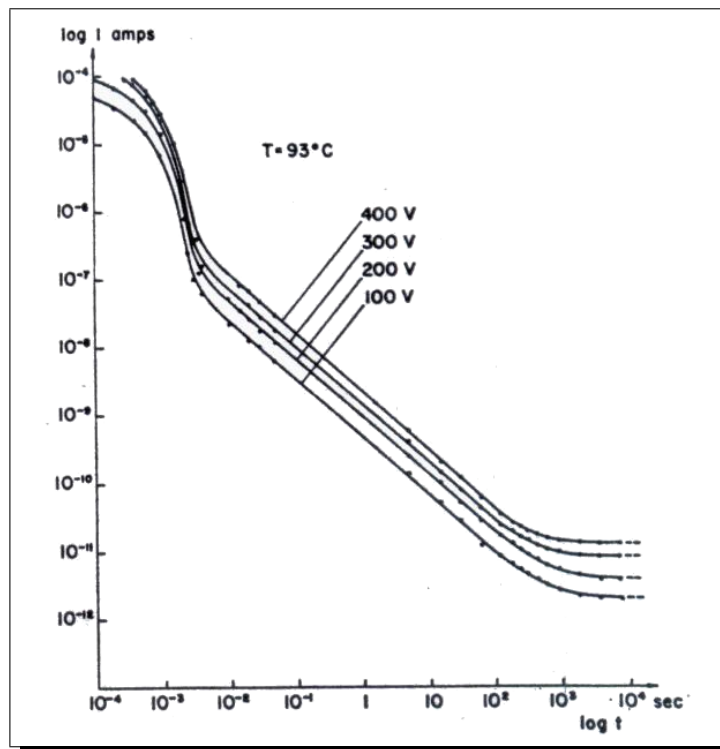


Figure I.7: Mesures de courant réalisées sur du PET par Lengyel [63]

La décroissance de la seconde phase peut être très longue avant d'obtenir la valeur du courant de conduction. Les durées de polarisation sont en général de l'ordre de 10^3 à 10^4 s. A la suite de telles polarisations, lorsque le matériau est mis en court-circuit, un transitoire est à nouveau observé avant que le courant ne s'annule. Ce transitoire est similaire à celui observé lors de la polarisation. La différence est la décroissance du courant jusqu'à 0 au lieu de sa stabilisation.

I.2.2 Courants transitoires

I.2.2.1 Définitions

Les courants transitoires sont représentés sur la figure I.8 et sont appelés [64] :

- le courant d'absorption, I_A : c'est le transitoire de courant enregistré entre la mise sous tension de l'isolant et l'instant à partir duquel le courant est constant. Il s'agit donc de la deuxième phase de décroissance. Le courant d'absorption est le courant de charge (I_P) ôté du courant de conduction (I_C)

$$I_A = I_P - I_C$$

- le courant de dépolarisation ou de résorption, I_D : c'est le transitoire de courant enregistré entre l'arrêt de la tension et l'annulation du courant.

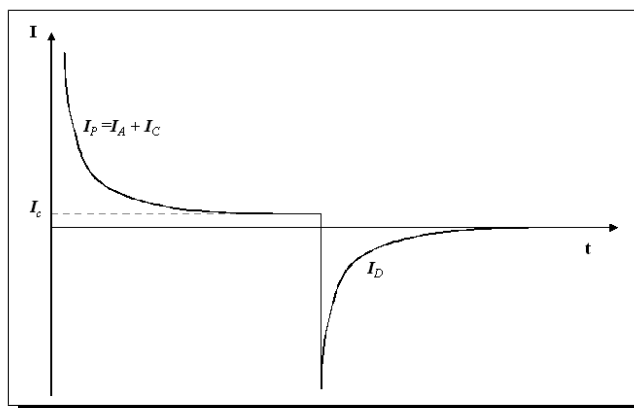


Figure I.8: Allures des courants d'absorption et de résorption [62]

I.2.2.2 Caractéristiques des courants transitoires

Les courants transitoires sont beaucoup étudiés depuis les années 1960 dans différents matériaux. Parmi ceux-ci, essentiellement le polyéthylène [65, 66] ou le PET (polyéthylène téréphthalate) [63, 65, 67, 68]. Ce type d'étude s'est ensuite généralisé à d'autres isolants polymères. Das Gupta a utilisé successivement le polypropylène [69] et le PVDF [70] et d'autres auteurs ont travaillé sur le PMMA [71], le polystyrène [71] et la résine époxy [72].

Ces courants montrent des dépendances avec le temps, le champ appliqué ou la température selon les mécanismes mis en jeu. Ces dépendances sont recensées par Das-Gupta et Joyner et sont reportées dans le tableau I.1 [67]. Les principales caractéristiques à retenir sont :

- la décroissance avec le temps des courants transitoires : elle s'exprime en t^{-n} , n pouvant prendre des valeurs entre 0,5 et 2 en fonction du mécanisme mis en jeu.

- la dépendance des courants isochrones avec le champ appliqué : lorsqu'il n'y a pas de piégeage de charges, les courants isochrones sont proportionnels au champ.
- La symétrie des courants de charge et de décharge : seuls les transitoires obtenus lorsque des charges injectées sont piégées ne sont pas symétriques.

Mécanisme	Dépendance des courants isochrones avec le champ	Dépendance des courants isochrones à champ constant avec l'épaisseur	Influence du matériau de l'électrode	Dépendance avec la température	Dépendance avec le temps (t^{-n})	Relation entre courants de charge et de décharge
Polarisation d'électrodes	Proportionnel à E^p , $p=1$	Non spécifié	Fortement dépendant (électrodes bloquantes)	Activé thermiquement	$n=0,5$ puis $n>1$	Symétriques
Orientation dipolaire	Proportionnel à E^p , $p=1$	Indépendant	Indépendant	Activé thermiquement	$0 \leq n \leq 2$	Symétriques
Injection de charges avec piégeage	Relié au mécanisme d'injection	Indépendant	Relié au mécanisme d'injection	Relié au mécanisme d'injection	$0 \leq n \leq 1$	Dissymétriques
Effet tunnel	Proportionnel à E^p , $p=1$	L^{-1}	Fortement dépendant	Indépendant	$0 \leq n \leq 2$	Symétriques
Conduction par saut	Proportionnel à E^p , $p=1$	Indépendant	Indépendant	Activé thermiquement	$0 \leq n \leq 2$	Symétriques

Tableau I.1: Mécanismes responsables des courants transitoires [67]

D'une manière générale, les courants transitoires sont décrits par la loi de Curie :

$$I(t) = A(T) \times t^{-n} \quad (I.1)$$

L'expression des courants transitoires selon l'équation I.1 est observée dans tous les matériaux. Les valeurs de n obtenues dans différents polymères varient entre 0,6 [66] et 1 [68, 73], n étant constant avec le temps et le champ électrique. Des valeurs de 0,7-0,8 sont généralement données [65, 74]. Cependant, Das-Gupta a obtenu des valeurs de n supérieures à 1 dans le PET, ces valeurs dépendant également du temps [67]. A partir de cette seule caractéristique, il est difficile de déterminer le mécanisme responsable du courant transitoire. D'après le tableau I.1, seule une caractéristique décomposée avec $n=0,5$ puis $n>1$ identifie clairement le phénomène de polarisation d'électrode [75]. Dans le cas d'orientation dipolaire, il est établi qu'une caractéristique en t^{-1} correspond à une large distribution des temps de relaxation τ des dipôles [76]. De même, $n=1$ dans le cas de piégeage de charge sous-entend une distribution des niveaux de pièges [77].

La variation des courants isochrones avec le champ appliqué est également exprimée dans le tableau I.1. D'après Das-Gupta, un seul mécanisme est responsable d'une non-linéarité de ces courants avec le champ électrique, il s'agit du piégeage de charges injectées dans l'isolant. La caractéristique des courants isochrones dépend alors du mécanisme d'injection des charges [78] dans le cas des courants d'absorption. Dans le cas des courants de dépolarisation, Lindmayer indique que la décroissance du courant dépend de la vitesse de dépiégeage des charges [77].

La troisième caractéristique considérée est la symétrie entre courant de d'absorption (I_A) et

courant de dépolarisation (I_D). Cette caractéristique, d'ordre qualitatif, est souvent rapportée dans les études de Das-Gupta [66,67,69] et permet à Thielen et *al.* d'éliminer l'injection de charges des mécanismes responsables de ses courants transitoires [74].

I.2.3 Injection de charges dans l'isolant

La conduction dans un matériau diélectrique nécessite l'injection de charges à partir des électrodes dans la bande de conduction de l'isolant ou dans des états localisés.

Un schéma idéalisé de l'interface électrode-isolant est représenté sur la figure I.9. Sans champ électrique appliqué, la hauteur de barrière est représentée par la grandeur ϕ_0 . Cette hauteur de barrière dépend de l'énergie du niveau de Fermi du métal constituant l'électrode.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'isolant, une énergie supplémentaire est fournie aux charges injectées par l'électrode en plus de leur énergie thermique. Cet apport d'énergie conduit à un abaissement de la hauteur de barrière. Les trois mécanismes d'injection de charges sont représentés sur la figure I.9. Si l'injection de charges est faible devant la mobilité de ces mêmes charges dans l'isolant, alors les courants de conduction seront limités par le phénomène d'injection.

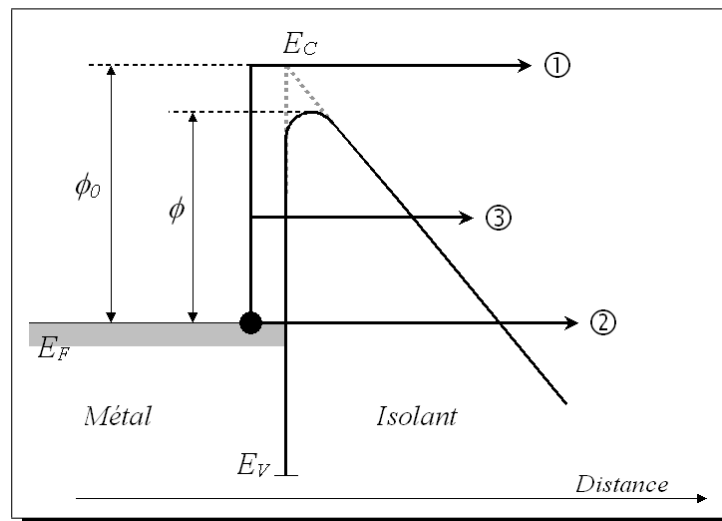


Figure I.9: Mécanismes d'injection de charges à l'interface métal-isolant [62]

I.2.3.1 Effet Schottky

L'effet Schottky est l'injection de charges dans le diélectrique par passage au dessus de la barrière de potentiel que représente l'interface. Il est représenté par le chemin n°1 sur la figure I.9. Ce mécanisme est également appelé effet thermo-électronique. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'abaissement de la barrière de potentiel favorise l'injection de charges par ce mécanisme. La hauteur de barrière s'exprime alors

$$\phi = \phi_0 - \beta_S \sqrt{E}$$

β_S est la constante de Schottky, sa valeur dépend du matériau diélectrique considéré et est calculée selon l'équation I.2.

$$\beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (1.2)$$

La densité de courant émise par un tel mécanisme est donnée par l'équation 1.3. Dans cette équation, A est la constante de Richardson-Schottky et vaut 120 A.cm⁻².

$$J = AT^2 \exp \left[-\frac{(\phi_0 - \beta_S \sqrt{E})}{kT} \right] \quad (1.3)$$

Un tel mécanisme est représenté par une droite sur un graphique $\ln J = f(\sqrt{E})$ comme représenté sur la figure 1.10. La pente de cette droite vaut $\frac{\beta_S}{kT}$, β_S ne dépendant que de la permittivité du diélectrique. Sur ce même graphique, l'extrapolation à champ nul donne accès à la hauteur de barrière à l'interface électrode-isolant ϕ_0 .

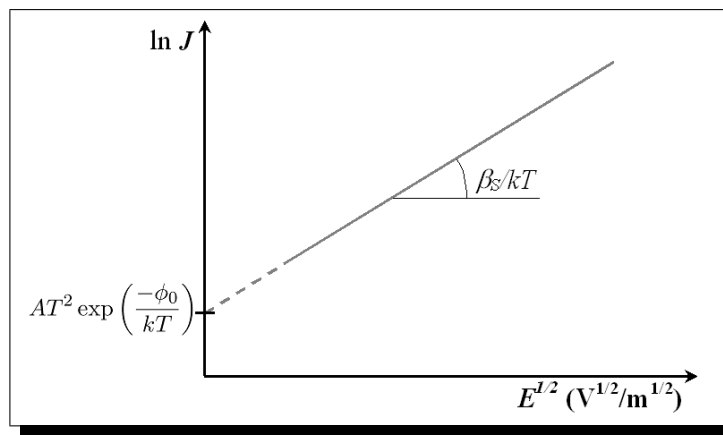


Figure 1.10: Représentation $\ln J - \sqrt{E}$ pour un mécanisme de type Schottky

1.2.3.2 Effet Fowler-Nordheim

Ce mécanisme traduit le passage des charges à travers la barrière de potentiel selon le mécanisme de l'effet tunnel. Il est représenté sur la figure 1.9 par les chemins 2 et 3. Un tel mécanisme est quasiment invariant avec la température, la densité de courant peut donc s'exprimer seulement en fonction du champ appliqué et de la hauteur de barrière par l'équation 1.4.

$$J = AE^2 \exp \left(-\frac{B}{E} \right) \quad (1.4)$$

Dans cette équation, on a :

$$A = \frac{e^3}{8\pi h \phi_0}$$

et

$$B = 4 \left[(2m)^{\frac{1}{2}} \phi_0^{\frac{3}{2}} \right]$$

Si la conduction est contrôlée par ce mécanisme, alors une représentation de $\ln \left(\frac{J}{E^2} \right)$ en fonction de $\frac{1}{E}$ donne une droite. C'est le seul mécanisme qui varie en $\exp \left(\frac{-1}{E} \right)$. Ce mécanisme n'est que très rarement observé, en général aux très basses températures et/ou aux champs très élevés [3].

I.2.4 Régimes de conduction

I.2.4.1 Courant ohmique

Les matériaux isolants obéissent également à la loi d'Ohm. La densité de courant circulant dans le matériau s'exprime en fonction du champ électrique par :

$$J = \sigma \times E$$

J étant la densité de courant (A/m^2), E le champ électrique appliqué (V/m) et σ la conductivité du matériau (S/m).

La caractéristique courant-tension dans ce cas est linéaire. Cette loi est obtenue lorsque la conductivité du matériau ne dépend pas du champ appliqué, elle est donc limitée à de faibles contraintes électriques (quelques kV/mm).

I.2.4.2 Mécanisme Poole-Frenkel

Ce mécanisme décrit le déplacement de porteurs se trouvant dans la bande de conduction et pouvant être piégés. La figure I.11 représente la configuration énergétique d'un piège dans le matériau.

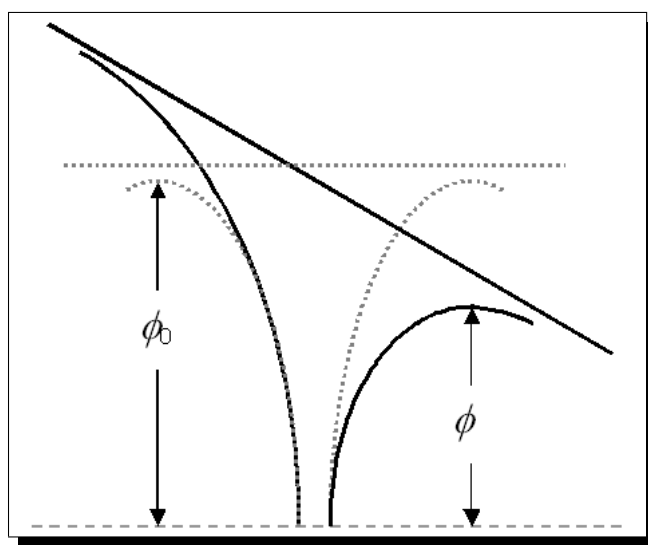


Figure I.11: Modification d'un piège énergétique par l'application d'un champ électrique

Un porteur issu de la bande de conduction peut donc être piégé à la profondeur ϕ_0 . Ce porteur peut se dépiéger en acquérant une énergie thermique kT permettant de passer au dessus de la barrière.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau, la configuration énergétique est modifiée et la barrière de potentiel est abaissée de la quantité :

$$\Delta\phi = \phi_0 - \phi = \beta_{PF} E^{1/2}$$

où β_{PF} est la constante de Poole-Frenkel qui s'écrit [79]

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}$$

Selon les hypothèses prises sur le niveau d'énergie des porteurs, β_{PF} varie de cette valeur (égale à la constante de Schottky β_S) à deux fois cette valeur. Frenkel a alors déterminé l'expression de la conductivité en fonction du champ appliqué. Cette expression est donnée par l'équation I.5, représentée par une droite sur un graphique $\ln \sigma = f(\sqrt{E})$ [79] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{(\phi_0 - \beta_{PF} E^{1/2})}{kT} \right] \quad (I.5)$$

Dans beaucoup d'études, le logarithme de la densité de courant J est représenté en fonction de \sqrt{E} . Une telle représentation est similaire à celle d'un mécanisme Schottky et ne permet donc pas de déterminer le mécanisme de conduction. Or si le courant I , ou la densité de courant J , suit une loi en $\exp(A\sqrt{E})$, l'expression de la conductivité devient :

$$\sigma = \frac{J}{E} \propto \frac{1}{E} \times \exp(A\sqrt{E})$$

Une telle expression de σ ne peut conduire à une droite dans le graphique $\ln \sigma = f(\sqrt{E})$ qu'aux champs forts ou sur une gamme restreinte de champ. Ceci est représenté sur la figure I.12 où les grandeurs σ et J sont représentées en fonction de \sqrt{E} .

Il semble donc important de représenter la conductivité σ en fonction de \sqrt{E} dans le but d'identifier un mécanisme Poole-Frenkel.

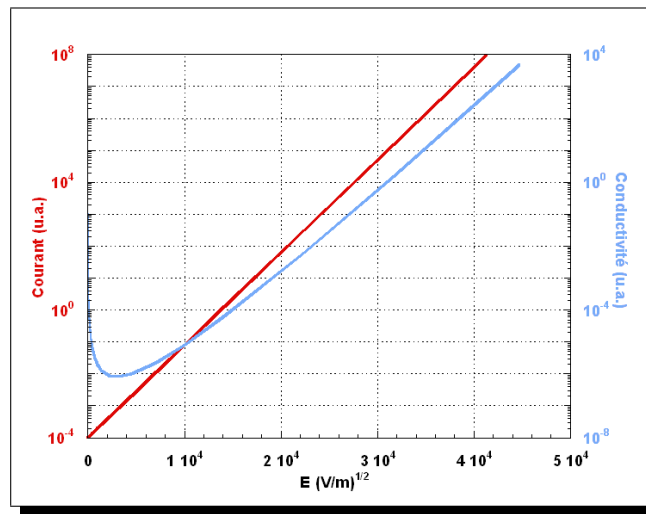


Figure I.12: Représentation de la conductivité et du courant en fonction de $E^{1/2}$, avec $\epsilon_r=3$

I.2.4.3 Modèle de la conduction par saut

Le mécanisme Poole-Frenkel décrit au paragraphe précédent est observé pour une faible quantité de pièges. Ces pièges sont considérés alors comme isolés. Lorsque la densité de pièges augmente, la configuration énergétique est telle que représentée sur la figure I.13.

Dans ce cas, les hauteurs de part et d'autre des pièges (de profondeur moyenne ϕ) sont :

- $\phi_D = \phi - e\lambda E$ dans le sens direct ;
- $\phi_I = \phi + e\lambda E$ dans le sens inverse.

E est le champ appliqué, e la charge du porteur piégé et λ la distance entre deux pièges.

Lorsque l'émission au-dessus des barrières est dominante devant l'effet tunnel à travers les barrières [80], la probabilité d'émission d'un porteur piégé s'écrit alors :

$$P = \nu \times \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \times 2 \sinh\left(\frac{e\lambda E}{2kT}\right)$$

et l'expression de la densité de courant devient :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \times 2 \sinh\left(\frac{e\lambda E}{2kT}\right) \quad (1.6)$$

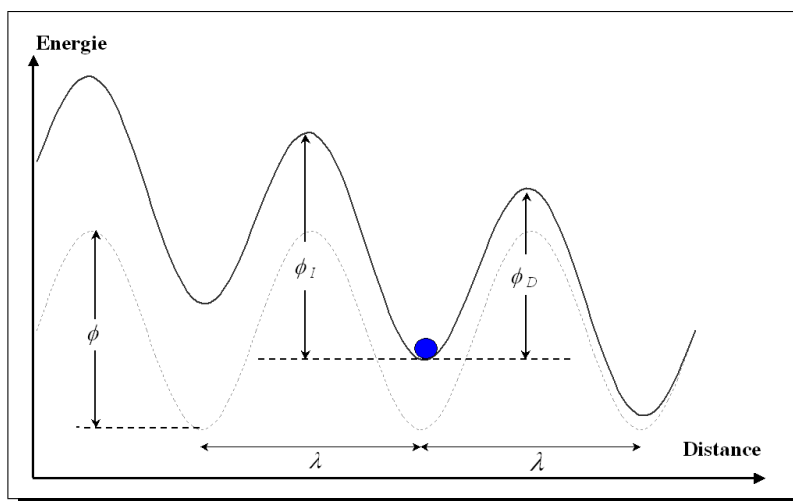


Figure 1.13: Conduction par saut : représentation des hauteurs de barrière [62]

Cette expression de la densité de courant a été proposée par Mott et Gurney [81] pour décrire une conduction ionique à bas champ dans les cristaux. Elle est comparable à celle proposée par Lawson pour la conduction sous champ fort dans le polyéthylène [82].

Une représentation de I ou J en fonction de $\sinh\left(\frac{e\lambda E}{2kT}\right)$ doit donner une droite si un tel mécanisme est responsable de la conduction. L'optimisation de la droite de régression se fait en ajustant λ . Dans les études proposant un mécanisme de conduction par saut ou de conduction ionique, les valeurs de λ obtenues varient de quelques dixièmes à plusieurs nanomètres. Quelques valeurs de λ sont données dans le tableau 1.2.

Matériau	λ (nm)	Référence
PE	2,2	Lawson [82]
HDPE	0,9	Mizutani et Ieda [83]
PEEK	5,0	Das-Gupta et Brockley [84]
Epoxy	1,0	Griséri et al. [85]

Tableau 1.2: Valeurs de λ obtenues dans différents matériaux

I.2.4.4 Courant limité par charges d'espaces (SCLC)

Ce régime de conduction est détaillé par Lampert et Mark [61] et décrit les courants lorsque les charges injectées sont plus importantes que les charges intrinsèques. Le champ appliqué est

alors modifié et s'exprime

$$\frac{dE(x, t)}{dx} = \frac{qn(x, t)}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (1.7)$$

avec les conditions aux limites définies par

$$V = \int E(x, t) dx \quad (1.8)$$

Dans le cas simplifié d'un seul type de porteurs dans un système unidimensionnel, la conduction est régie par les équations suivantes :

$$j(x, t) = qn(x, t)\mu E(x, t) - D_n \frac{dn(x, t)}{dx} \quad (1.9)$$

$$\frac{dj(x, t)}{dx} = q \frac{dn(x, t)}{dt} \quad (1.10)$$

La résolution du système d'équations n'est pas aisée. Une solution est déterminée après les hypothèses suivantes :

- le courant est mesuré en régime stationnaire : $\frac{dj}{dt} = 0$;
- le courant de diffusion est négligé car très faible dans les matériaux isolants :

$$D_n \frac{dn(x, t)}{dx} = 0$$

Cependant, cette considération peut se révéler inexacte lorsque de forts gradients de porteurs entrent en jeu ;

- la mobilité μ des porteurs est constante.

La relation courant-tension obtenue est :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (1.11)$$

où θ est le rapport porteurs libres/porteurs piégés.

En considérant maintenant une distribution des niveaux de pièges, les caractéristiques courant-tension sont de la forme [61] :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (1.12)$$

La valeur de l dépend de la distribution en énergie des pièges et est telle que $1 < l < 3$.

Les régimes de courants limités par charges d'espace sont identifiés sur des représentations de $\ln I$ en fonction de $\ln E$. Des caractéristiques typiques sont représentées sur les figures I.14(a) et I.14(b). Sur ces figures, deux valeurs sont définies :

V_{tr} est la valeur de la tension à partir de laquelle les porteurs injectés sont prédominants par rapport aux porteurs intrinsèques ;

V_{TFL} est la valeur de la tension pour laquelle tous les pièges ont capté un porteur.

Le premier cas (a) décrit un mécanisme de courant limité par charges d'espace dans un matériau ne contenant qu'un niveau de pièges. Lorsque la tension atteint la valeur V_{TFL} , les pièges sont tous remplis et la valeur du courant devient plus forte.

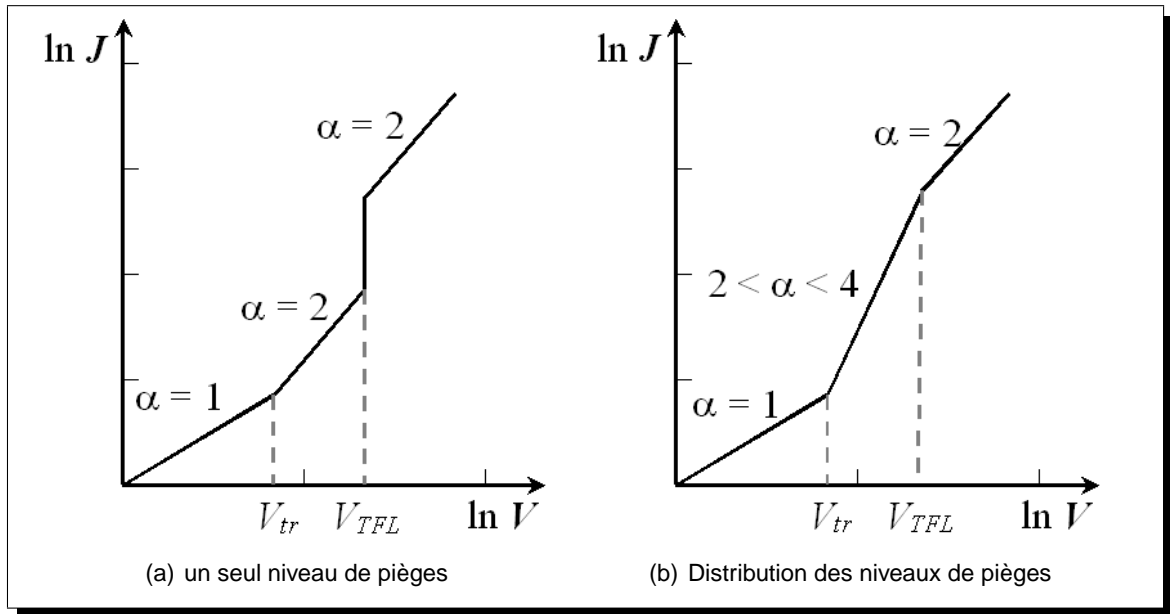


Figure I.14: Représentation $\ln I - \ln V$ dans le cas des courants limités par charges d'espace (α est la pente de la caractéristique) [61].

Le second (b), plus général décrit le cas d'une distribution en énergie des pièges. Alors la pente α de la caractéristique $\ln I - \ln V$ est supérieure à 2 pour $V_{tr} \leq V \leq V_{TFL}$. Lorsque V est supérieure à V_{TFL} , c'est à dire lorsque les pièges sont tous remplis, la caractéristique prend une pente égale à deux, comme dans le cas d'un seul niveau de pièges.

I.2.5 Réponse en fréquence des matériaux diélectriques

I.2.5.1 Mécanismes de polarisation des matériaux diélectriques

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à une contrainte électrique, l'induction électrique (D) s'écrit

$$D = \varepsilon_0 E + P$$

La réponse du vide à la contrainte, $\varepsilon_0 E$, est immédiate. En revanche, le terme de polarisation (P) introduit une constante de temps.

Le terme de polarisation est décrit selon quatre composantes :

- la polarisation électronique ou optique correspond au déplacement des nuages électroniques vis-à-vis du noyau des atomes. La constante de temps de ce phénomène est très faible ($\tau \sim 10^{-15}$ s).
- la polarisation ionique est le déplacement mutuel des ions constituant une molécule. Ce phénomène atteint également rapidement l'équilibre ($\tau \sim 10^{-13} - 10^{-12}$ s).
- la polarisation dipolaire ou d'orientation, encore appelée polarisation de Debye. Ce phénomène décrit l'orientation de molécules (ou de fragments de molécules) polaires sous l'action du champ électrique. Les constantes de temps sont beaucoup plus élevées que pour les deux mécanismes précédents. Il s'agit généralement d'une distribution de constantes de temps correspondant à différents fragments de molécules.

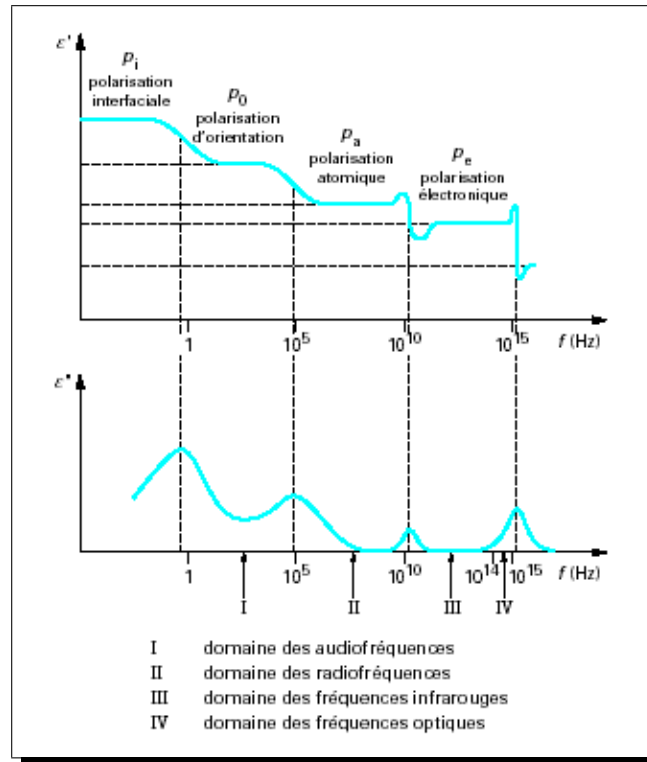


Figure 1.15: Mécanismes de polarisation et évolution de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence [86].

- lorsque deux matériaux de permittivité et de conductivité différentes sont associés, il apparaît un terme supplémentaire dans la polarisation. C'est la polarisation interfaciale décrite par Maxwell. La polarisation interfaciale décrit également la migration de porteurs de charges libres vers l'électrode de signe opposé. On l'appelle dans ce cas polarisation par charge d'espace. Cette polarisation est caractérisée par un temps de relaxation relativement élevé (> 1 s).

Compte tenu de ces phénomènes de polarisation, les matériaux diélectriques ont des réponses spécifiques à des contraintes alternatives. Ainsi, en fonction de la fréquence de la contrainte électrique, la réponse du matériau est caractéristique des mécanismes de polarisation mis en jeu. Les différents mécanismes sont représentés en fonction de la fréquence sur la figure 1.15.

1.2.5.2 Grandeurs caractéristiques

Un condensateur composé d'un matériau diélectrique peut être représenté par une capacité sans pertes (C_P) en parallèle avec une résistance (R_P) tel que représenté sur la figure 1.16(a). Une telle représentation conduit au diagramme de Fresnel de la figure 1.16(b).

On a alors :

$$I^* = I_C^* + I_P^*$$

où I_C^* est le courant de charge et I_P^* le courant de pertes d'énergies dans le matériau avec :

$$I_C^* = j\omega C_P U^* \quad \text{et} \quad I_P^* = \frac{U^*}{R_P} \tag{1.13}$$

où :

$\omega = 2\pi f$ est la pulsation du courant ($rad.s^{-1}$);

$f(Hz)$ est la fréquence ;

$C_P(F)$ est la capacité du condensateur parfait ;

$R_P(\Omega)$ est la résistance du diélectrique.

L'angle δ , complémentaire du déphasage φ est appelé angle de pertes.

$$\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi$$

En réalité, I^* est proportionnel à $C_0 U^*$, C_0 étant la capacité du condensateur de même géométrie dans le vide. I^* s'écrit alors :

$$I^* = j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'')C_0 U^*$$

définissant ainsi la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$.

La tangente de l'angle de perte, appelée facteur de pertes, est obtenue par :

$$\tan \delta = \frac{|I_P|}{|I_C|} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

I.2.5.3 Principe de la spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques décrites précédemment : la permittivité (ε) et le facteur de pertes ($\tan \delta$), en fonction de la fréquence de la contrainte appliquée au matériau.

Les mesures peuvent être réalisées principalement par deux méthodes :

- par un système de pont (de Schering par exemple), consistant à faire varier des valeurs de résistance et de capacité pour équilibrer un système ;
- par mesure d'impédance en mesurant la tension appliquée, le courant traversant le matériau et leur déphasage.

La mesure utilisée dans cette étude est une mesure d'impédance. Le dispositif utilisé sera décrit en II.5.2.1.

Le schéma de mesure d'impédance est donné sur la figure I.17. La tension sinusoidale, de fréquence connue, appliquée à l'échantillon ainsi que le courant le traversant sont mesurés. Le courant est déphasé avec la tension d'une valeur φ (figure I.18).

À partir des mesures de courant et de tension :

$\tan \delta$ est obtenu à partir du déphasage entre courant et tension ;

ε' se calcule par C_P/C_0 , ce qui nécessite de connaître C_0 , donc la géométrie de l'échantillon. Ce point sera abordé au paragraphe II.5.2.2.

I.2.5.4 Utilisation de la spectroscopie diélectrique

Les mesures réalisées avec cette technique sont utilisées pour connaître le comportement sous contrainte alternative des matériaux. Les grandeurs ε' et $\tan \delta$ peuvent être utilisées par

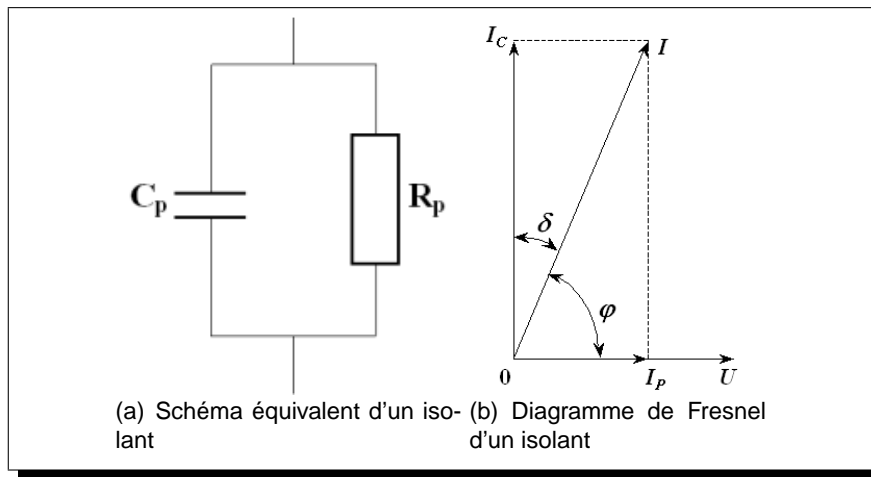


Figure 1.16: Modèle élémentaire d'un condensateur

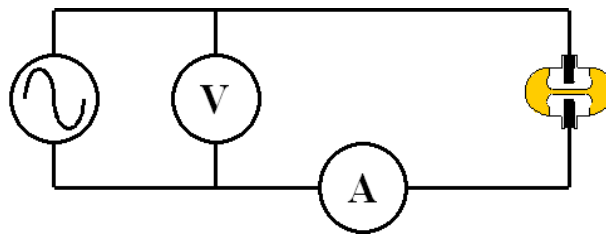


Figure 1.17: Schéma de principe de mesure d'impédance

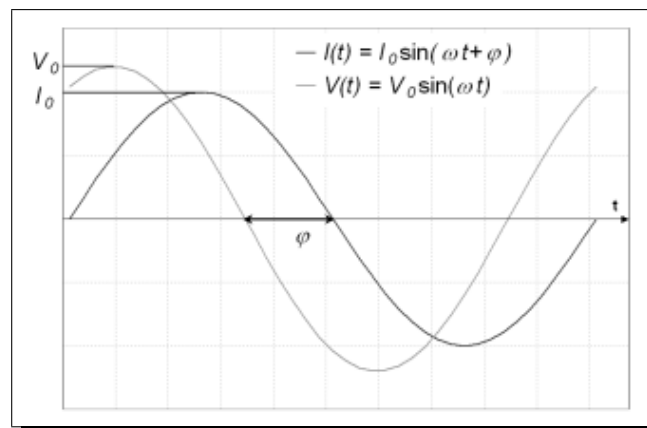


Figure 1.18: Représentation de la tension appliquée et du courant mesuré

exemple pour la comparaison de matériaux.

Cette technique est également utilisée pour caractériser l'évolution des isolants lorsqu'ils sont soumis à différentes contraintes telles que la température, le champ électrique, l'humidité. Il apparaît que les propriétés diélectriques sont modifiées après application de ces contraintes et peuvent donc être considérées comme "marqueur" de vieillissement [28, 87, 88]. Lors d'expériences préliminaires à cette étude, il a été montré que le facteur de pertes à basses fréquences de la résine non chargée augmente après vieillissement électro-thermique [89].

I.3 Distribution spatiale de charges

I.3.1 Techniques de mesure

Depuis environ 25 ans, différentes techniques non destructives de mesures de charges d'espace ont été développées. Ces techniques sont toutes basées sur la perturbation de l'équilibre existant entre les forces élastiques et électrostatiques dans le matériau. Suite à cette perturbation, la réponse du matériau ou du système électrodes-isolant pour rétablir cet équilibre est observée.

Les techniques de mesures sont classées selon trois catégories [90, 91] :

- les méthodes utilisant la diffusion thermique ;
- celles utilisant une perturbation électrique ;
- celles utilisant une perturbation mécanique.

Holé [90] a récemment conclu que les informations électriques obtenues à partir des différentes techniques sont similaires, et que le choix d'une technique par rapport à une autre dépend des propriétés de réponse des matériaux à la contrainte appliquée. Les caractéristiques de ces techniques ont été comparées par Ahmed et Srinivas [92], de nombreuses références bibliographiques concernant chaque technique y sont mentionnées.

Les principes de ces méthodes sont décrits ici, en particulier la méthode de l'onde de pression induite par impulsion laser (ou LIPP : Laser Induced Pressure Pulse) qui sera utilisée dans cette étude.

I.3.1.1 Méthodes thermiques

Ces méthodes exploitent la diffusion thermique des matériaux. En appliquant une variation de température sur une des faces d'un échantillon, un gradient de température se crée sur l'épaisseur de l'isolant, qui réagit (se dilate ou se rétracte) de façon inhomogène. Cette réaction déplace les charges contenues dans le volume, créant ainsi un courant dans un circuit de mesure extérieur.

La perturbation thermique peut être obtenue à partir de différentes sources :

- une impulsion laser (Thermal pulse) [93] ou un laser modulé (LIMM) [94] qui conduisent à des impulsions thermiques ;
- un circuit de chauffage/refroidissement d'une électrode qui génère un échelon de température (TS : Thermal Step).

Cette dernière technique a beaucoup été utilisée lors d'études sur le polyéthylène [95, 96]. Un schéma de principe est représenté sur la figure I.19(a). L'électrode de masse est traversée par un courant d'eau, abaissant la température de l'électrode de 20°C. Ce refroidissement de l'électrode se propage ensuite dans l'épaisseur du matériau. La variation de température induit une variation de la permittivité et de l'épaisseur. Ces variations provoquent la circulation d'un courant dans le circuit extérieur de manière à rétablir l'équilibre perturbé entre les charges éventuelles présentes dans le volume du matériau et celles induites sur les électrodes.

Les mesures de charges d'espace doivent, du fait de la faible vitesse de propagation de la contrainte thermique, être déconvoluées pour obtenir les distributions de charges et de champ électrique dans le volume. Ceci nécessite de procéder à des mesures de référence sur des échantillons exempts de charges.

I.3.1.2 Méthode utilisant une perturbation électrique

La technique de l'impulsion électro-acoustique (PEA), développée au début des années 1980 est basée sur le déplacement des charges électriques sous l'action d'un champ [97, 98]. En appliquant une impulsion de tension sur un système électrode-isolant-électrode, les charges situées sur les électrodes, et éventuellement en volume, sont déplacées sous l'effet de la loi de Coulomb (figure I.19(b)).

Le déplacement rapide des charges, dont le sens dépend de la polarité, crée un ensemble d'ondes acoustiques dans le matériau. Ces ondes acoustiques se propagent dans l'échantillon jusqu'aux électrodes. En contact avec l'une des électrodes, un capteur piézo-électrique détecte ces signaux acoustiques et les convertit en signaux électriques. Les signaux ainsi obtenus sont fonctions de la quantité de charges déplacées et de leur position.

Il a été ensuite démontré qu'en utilisant un détecteur piézoélectrique très fin ayant une large gamme de fréquence et une impulsion de tension très courte, il n'est pas nécessaire de déconvoluer le signal, celui-ci étant directement l'image de la distribution des charges [99]. De nombreux travaux sont effectués avec cette technique [36, 39, 41, 47, 100]. Cependant, celle-ci est peu adaptée à des travaux en température du fait de l'utilisation d'un capteur piézo-électrique, dont les propriétés se dégradent lorsque la température augmente.

I.3.1.3 Méthodes utilisant une perturbation mécanique

A l'inverse de la méthode précédente, ces méthodes utilisent le déplacement des charges électriques par une onde de pression. Le déplacement des charges génère un courant dans le circuit extérieur qui apparaît pour rétablir l'équilibre perturbé par l'onde de pression. Le courant mesuré est caractéristique de la quantité de charges déplacées, de leur signe et de leur position. Les différentes techniques basées sur ce principe diffèrent par l'outil servant à créer l'onde acoustique. Parmi eux, on peut citer :

- un quartz piézo-électrique (PIPS) [101];
- un laser impulsionnel (LIPP) [102–104].

I.3.2 Caractéristiques de la LIPP

I.3.2.1 Principe

Les mesures de charges d'espace sont couramment utilisées dans les études sur les matériaux diélectriques et décrites en I.3. La technique utilisée dans cette étude est la LIPP (Laser Induced Pressure Pulse) ou Méthode de l'Impulsion de Pression.

Le principe de cette mesure est le déplacement des charges électriques situées dans le volume d'un isolant et aux interfaces électrodes-isolant par une impulsion de pression. Les thèses de Alquié [102] et Ditchi [103] décrivent plus précisément la technique.

L'impulsion de pression est générée par une brève impulsion laser (de quelques nanosecondes ou quelques picosecondes) dont le faisceau est dirigé sur l'électrode de masse de l'échantillon (figure I.19(c)). Le mécanisme de création de l'onde acoustique est donné au paragraphe suivant. A l'interface métal-isolant, l'onde de pression pénètre dans le matériau. La compression de l'isolant entraîne une variation de la capacité de l'échantillon. Le courant issu de cette variation est fonction de la quantité de charges présente sur l'électrode.

Si des charges sont présentes dans le volume, leur déplacement, dû au passage de l'onde de pression, induit également un courant dans le circuit extérieur à cause des modifications d'influences électrostatiques entre les charges en volume et les charges induites aux électrodes. Lorsque l'impulsion sort de l'isolant par l'électrode opposée, la capacité de l'échantillon varie de nouveau comme lors de sa pénétration, mais cette fois le courant est de signe opposé.

Le courant dans le circuit extérieur dépend :

- de la polarité des charges déplacées ;
- de leurs positions ;
- de leurs concentrations.

Ainsi, le courant mesuré lors de la propagation de l'onde de pression est caractéristique du profil de charges dans l'isolant et sur les électrodes de l'échantillon.

I.3.2.2 Création de l'onde acoustique

L'onde acoustique dans le cas de la LIPP est créée à partir d'une impulsion laser sur une électrode métallique. L'énergie fournie par le laser est absorbée par excitation des électrons du métal. La relaxation des électrons excités se traduit par un échauffement très local de l'électrode. L'effet de cet échauffement est fonction de la puissance incidente [102] :

- Jusqu'à des flux d'environ 10^6 W/cm² pour des durées d'impulsion inférieures à 100 ns, l'échauffement local crée par dilatation thermique une déformation. Cette déformation induit une onde de pression quasi-plane si la surface irradiée est très grande devant la profondeur de l'échauffement.

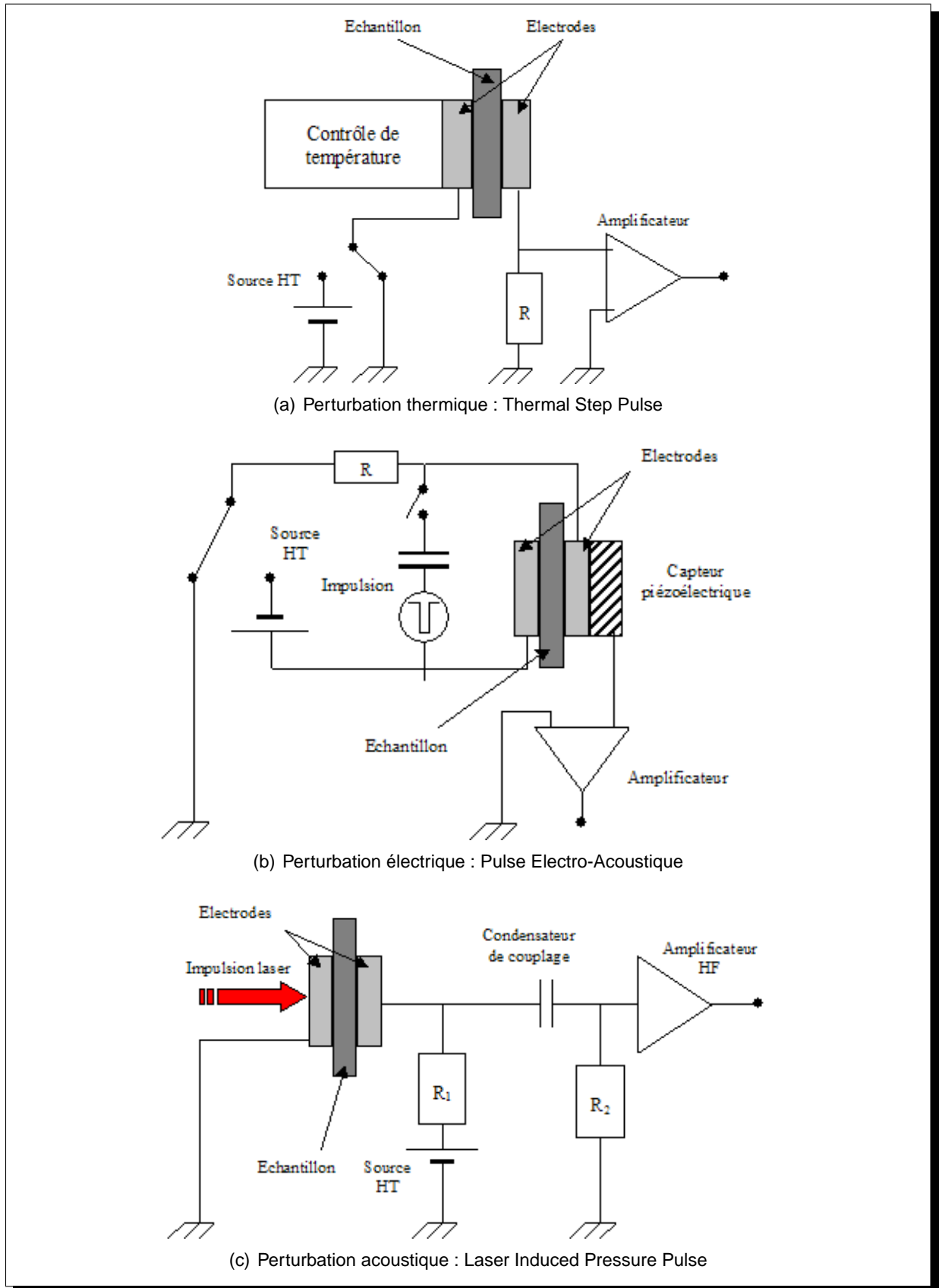


Figure I.19: Schémas de principe des techniques de mesure des charges d'espace les plus courantes [91]

- Avec des puissances de 10^8 W/cm² et des durées d'impulsion de quelques nanosecondes, une couche de matière à la surface de la cible est vaporisée, induisant un recul de l'électrode. Les pressions atteignent dans ce cas les centaines de bars.
- Avec des puissances supérieures à $2 \cdot 10^8$ W/cm², la matière vaporisée est éjectée, créant un plasma en amont de la cible. Ce plasma écrante la fin de l'impulsion laser et diminue son rendement.

Compte tenu des caractéristiques du laser utilisée dans cette étude (voir § II.4.1), la puissance fournie est de $1,5 \cdot 10^8$ W/cm², l'onde de pression est donc générée par le deuxième mécanisme cité ici : la vaporisation d'une fine épaisseur de métal.

I.3.2.3 Déconvolution des signaux

Le calcul de déconvolution est basé sur l'équation I.14 exprimant le courant en condition de court-circuit en fonction de la pression dans le matériau. Le développement de la technique par C. Alquié a conduit à cette relation entre courant mesuré et champ électrique [102] :

$$I = \chi \cdot G(\varepsilon_r) \cdot C_0 \cdot \int_0^e E(z) \cdot \frac{\partial P(z, t)}{\partial t} dz \quad (I.14)$$

avec :

e l'épaisseur du matériau,

χ la compressibilité du matériau,

C_0 la capacité de l'échantillon non comprimé,

$G(\varepsilon_r)$ un facteur fonction de la sensibilité du matériau à la pression,

$E(z)$ le champ électrique à l'épaisseur z ,

$P(z, t)$ la pression dans le matériau à l'épaisseur z et à l'instant t .

Par ailleurs, en admettant une densité de charge uniforme dans les plans perpendiculaires aux lignes de champ, le champ électrique et la densité de charges sont liés par l'équation de Poisson :

$$\text{div } E(z) = \frac{\rho(z)}{\varepsilon} \quad (I.15)$$

Les conditions aux limites doivent ensuite être respectées, il s'agit alors de considérer le potentiel V_0 appliqué au matériau avec :

$$\int_0^e E(z) dz = -V_0 \quad (I.16)$$

I.4 Connaissances sur les résines époxy

Les résines époxy ont beaucoup été utilisées pour des études de décharges partielles et de développement d'arborescence. Depuis quelques années, des études de génération de charges d'espace, de courants de conduction et de luminescence sont également réalisées.

1.4.1 Phénomènes prédisruptifs dans la résine époxy

Les résines époxy ont été utilisées dans différents travaux pour étudier les phénomènes de décharges partielles [12, 13, 16, 105–107] et la croissance des arborescences électriques [5, 15, 24, 108, 109], entre autres pour la facilité de leur mise en oeuvre. Dans ces études, les géométries d'électrodes sont généralement pointe-plan [15, 16, 109] ou lame-plan [24]. Ces configurations d'électrodes génèrent alors un champ électrique très inhomogène permettant de localiser les défauts. D'autres études sont basées sur des échantillons fabriqués avec des défauts tels que des cavités [12, 13].

Ces études ont permis de déterminer les mécanismes de croissance des arborescences électriques (figure 1.20(a)). Ces phénomènes ont également été modélisés par plusieurs auteurs [12, 105, 110] comme le montre la figure 1.20(b) [105]

1.4.2 Études de vieillissement

Les études de vieillissement du matériau, jusqu'à l'apparition des premières décharges sont moins courantes. Stone a cependant montré que la durée de vie du matériau est déterminée par le temps avant l'allumage des premières décharges. En comparant la durée avant l'initiation de l'arborescence (t_{inc}) et la durée avant claquage (t_{br}), il apparaît que la phase de propagation est très rapide par rapport à la phase d'"incubation" [24].

Cette étude montre également la dispersion des mesures et souligne l'importance du nombre d'échantillons. Les durées (t_{inc} et t_{br}) obtenues pour différents champs électriques divergents sont présentées dans le tableau 1.3.

Tension appliquée (kV)	52.5	55.0	57.5
t_{inc} (h)	26	8	6,4
t_{br} (h)	27	8,8	7

Tableau 1.3: Résultats obtenus par Stone [24] sur une résine époxy

Une des difficultés dans l'étude du vieillissement des résines époxy tient également dans la nature du matériau. En effet les polymères thermodurcissables peuvent continuer de réticuler pendant des temps très longs après le moulage. L'effet de ce phénomène sur les propriétés électriques a été mis en évidence par Montanari et al. [19, 27] : la rigidité diélectrique après un traitement thermique augmente dans un premier temps avant de décroître.

1.4.3 Mécanismes de conduction

Peu d'études ont été consacrées aux mécanismes de conduction dans les résines époxy. Lovell en 1974 décrit les courants de conduction dans une résine de type Araldite [72]. L'ambiguïté demeure dans ses résultats quant au mécanisme décrivant la conduction : le mécanisme d'injection par effet Schottky et le mécanisme de conduction Poole-Frenkel ont été proposés. Plus récemment, Griséri et al. [85] ont observé un comportement des courants de conduction

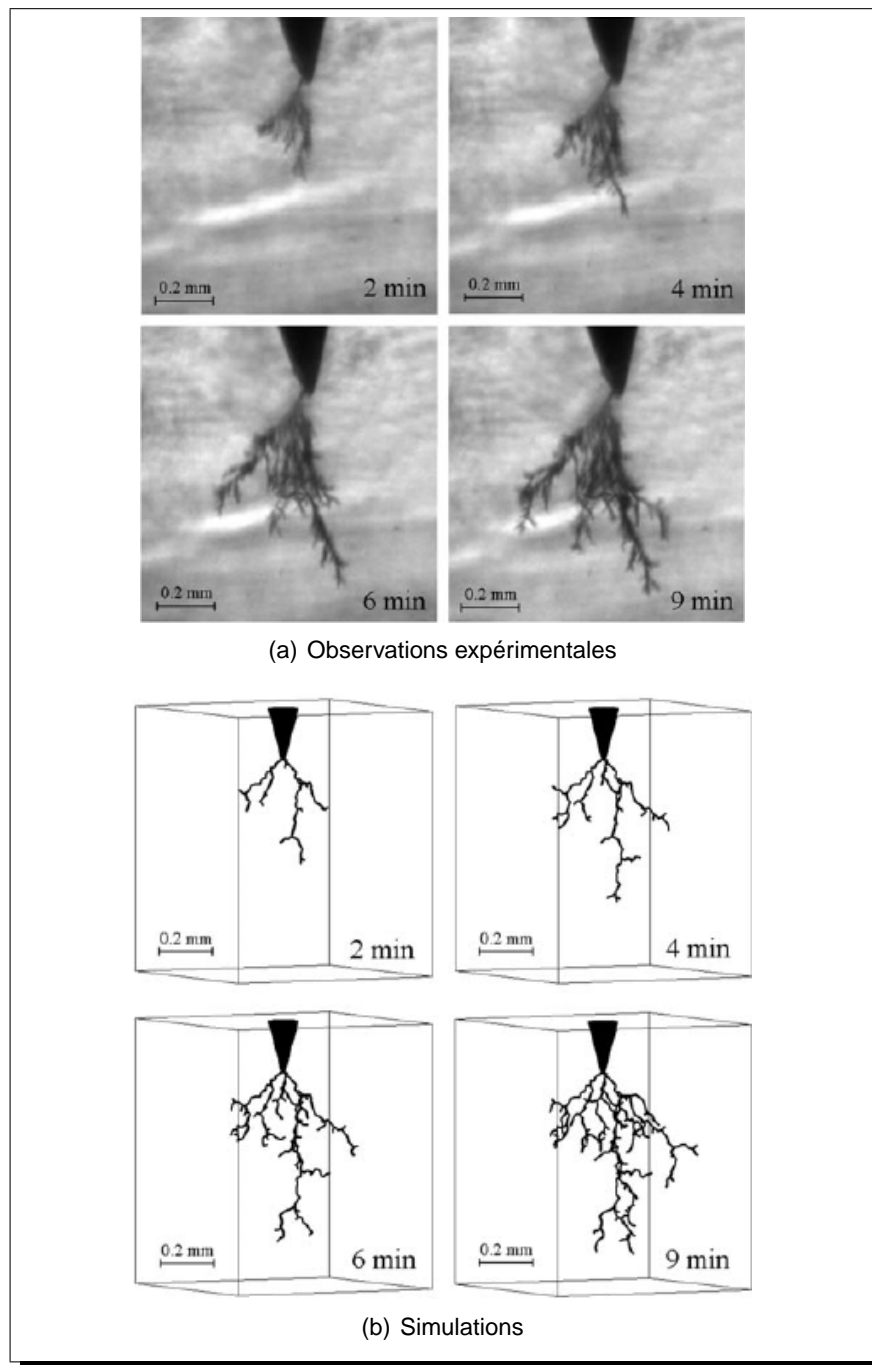


Figure I.20: Croissance d'un arborescence électrique dans la résine époxy [105]

avec le champ électrique en E^4 . Une telle caractéristique est représentative d'un mécanisme de courant limité par charges d'espace. Cependant, cette caractéristique peut également être décrite par le modèle de conduction par saut présenté au paragraphe I.2.4.3. Dans ce cas, le paramètre λ , distance moyenne entre les pièges, vaut 1 nm, valeur faible comparée à celles obtenues dans d'autres matériaux (voir tableau I.2 page 37).

I.4.4 Mesures de charges d'espace

De même, peu de travaux concernant la génération et l'évolution des charges d'espace dans ce type de matériaux ont été effectués, en comparaison de ceux publiés sur le polyéthylène.

L'injection de charges à partir des électrodes a toutefois été mise en évidence à plusieurs reprises [17, 111, 112]. Fukunaga, Maeno et Griséri ont déduit, en mesurant simultanément les charges d'espace et les courants, que les charges injectées peuvent s'accumuler à basse température (20°C), ce qui n'est plus le cas lorsque la température augmente (40°C), le courant étant multiplié par 3.

Ezoe, Kuwada et Kawashima [42] ont quant à eux montré que la génération d'hétérocharges est liée à l'absorption d'eau par la résine et que la quantité d'hétérocharges générées lors de polarisations sous 10 kV/mm, après absorption d'eau, augmente lorsque la concentration en acide organique dans le matériau augmente. Ils attribuent ainsi les charges aux protons (H^+) des acides et aux bases conjugués ($R-COO^-$).

Conclusion

Les dernières étapes de la vie des isolants électriques que sont les décharges partielles et les arborescences, jusqu'à la rupture de l'isolation, sont connues et comprises. En revanche, l'évolution préalable des matériaux, la phase de "vieillessement silencieux", demeure inexplicée.

Les charges d'espace générées dans les isolants sous contraintes thermiques et électriques sont soupçonnées d'être à l'origine de ce vieillissement. Le développement de techniques expérimentales au cours des 25 dernières années permet aujourd'hui de déterminer les conditions de génération et d'observer l'évolution de ces charges.

De même, la connaissance des mécanismes de conduction dans les isolants doit permettre de comprendre le comportement des matériaux vis-à-vis des contraintes appliquées.

Souvent employés dans les applications, les matériaux composites tels que celui utilisé dans les présents travaux ne sont que rarement étudiés, en partie à cause de la complexité de leur structure. L'utilisation combinée de la résine sans charge et du composite permettra de déterminer le rôle de la silice dans la fonction isolation du matériau.

DEUXIÈME PARTIE

MATÉRIAUX

ET

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Introduction

Les résines époxy à base de Diglycidyl Éther de Bisphénol A (DGEBA) sont utilisées depuis de nombreuses années en tant qu'isolant dans les applications électrotechniques.

La caractérisation et l'étude du comportement sous contraintes électro-thermiques d'un isolant nécessite de connaître sa structure et les principales propriétés du matériau. C'est dans ce but que sont présentés dans une première partie chacun des constituants de base de la résine, le mécanisme de polymérisation ainsi que la préparation et la mise en forme des échantillons.

Dans un second temps, les différentes techniques expérimentales utilisées pour la compréhension des phénomènes intervenant lorsqu'un isolant est contraint électriquement et thermiquement sont décrites.

La description du dispositif de vieillissement et de ses caractéristiques terminera ce chapitre.

II.1 Composants

L'objet de l'étude est un matériau composite utilisé par Schneider Electric pour le moulage de pièces. Ce matériau est une formulation industrielle commercialisée par Ciba-Geigy. Le composite est formé d'une phase organique, la matrice, et d'une phase minérale, la charge.

La matrice est une résine époxy de type DGEBA. Elle est obtenue à partir de trois constituants de base, dont la stoechiométrie est donnée par le fournisseur. Ces constituants sont la résine, le durcisseur et l'accélérateur. Bien que leur formule chimique ne soit pas connue avec précision, ils seront décrits dans les sections suivantes. Le mécanisme réactionnel conduisant à la réticulation du matériau est également décrit. La matrice finalement obtenue est un polymère amorphe thermodurcissable, caractérisé par une température de transition vitreuse (T_g). En revanche, un tel matériau n'est pas doté de phase cristalline et ne présente donc pas de température de fusion.

La charge minérale utilisée est de la silice. Le taux de charge du composite est également fourni par Ciba-Geigy. Les propriétés de la silice utilisée seront décrites en II.1.5.

II.1.1 La résine CY225

La résine CY225 est un Diglycidyléther de Bisphénol A (DGEBA), souvent utilisé dans la formulation des époxy. Ce constituant est le même que celui utilisé par Ollier-Duréault dans sa thèse [113]. Il est reconnaissable par la présence des deux cycles aromatiques.

Cette résine est caractérisée par des molécules courtes comportant chacune deux groupements époxy (sites réactifs) aux extrémités : elle est composée en majorité de monomères, figure II.1(a), puis de dimères et d'oligomères avec $n=2$, figure II.1(b) et II.1(c). La proportion de chacun

des constituants a été déterminée par Ollier-Duréault et est donnée dans le tableau II.1.

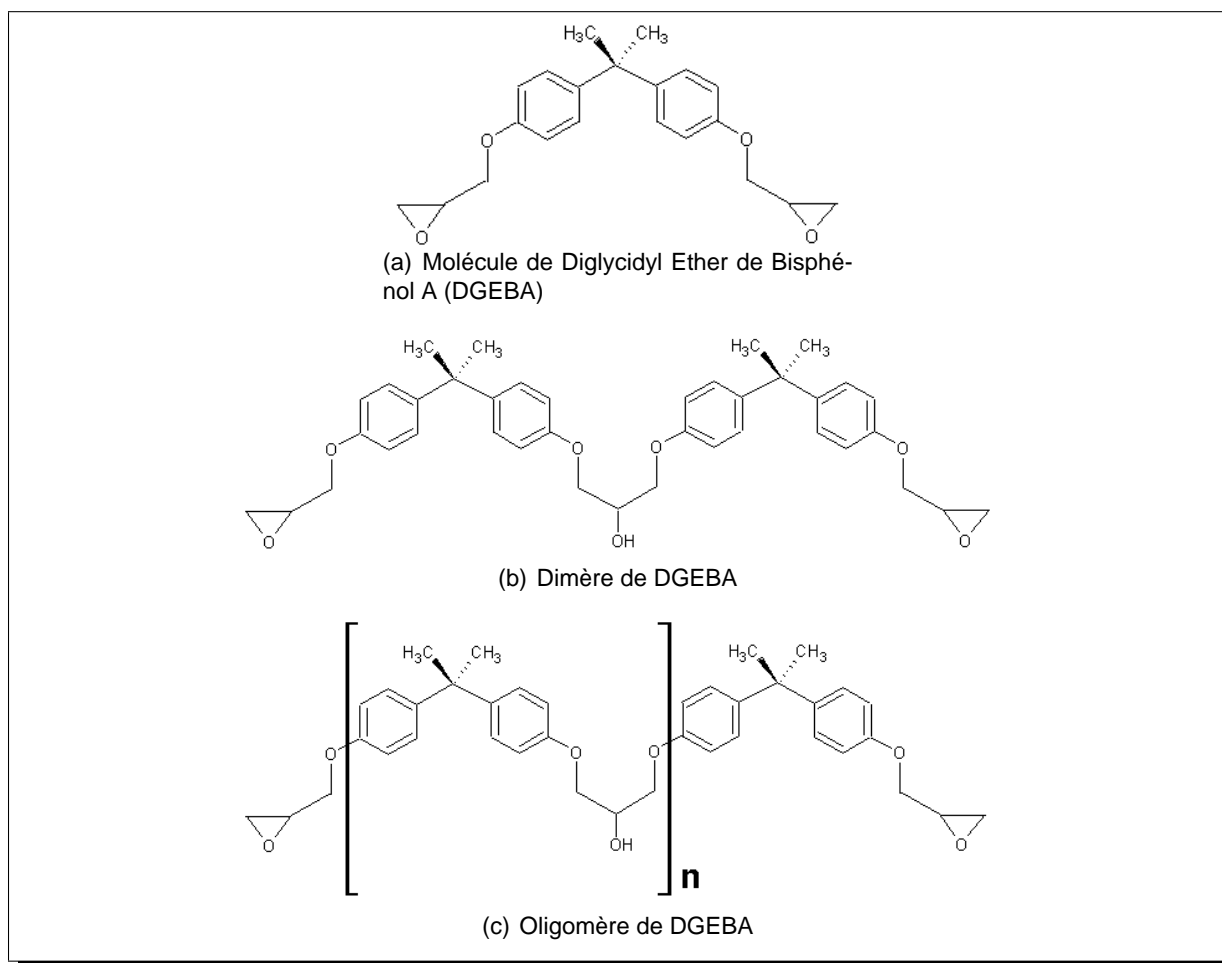


Figure II.1: Constituants de la résine CY225

Les spectres d'absorption infra-rouge ont été réalisés pour les constituants de base du polymère (résine, durcisseur et accélérateur). Le spectre de la résine est représenté sur la figure II.2. Nous pouvons citer les bandes caractéristiques de la molécule de DGEBA dans le tableau II.2, en particulier les bandes à 915 cm^{-1} correspondant au groupement époxy, à 1035 et 1250 cm^{-1} correspondant à l'ether aromatique et à 3500 cm^{-1} correspondant aux groupements OH des molécules de dimère et d'oligomère.

II.1.2 Le durcisseur HY227

Le durcisseur a pour rôle la réticulation des molécules de DGEBA, c'est lui qui assure les "ponts" entre les groupements époxy. Le durcisseur HY227 est décrit par le fournisseur comme étant un anhydride d'acide. Le spectre infra-rouge réalisé sur le composé montre qu'il s'agit en réalité d'un mélange de composés (Figure II.3). Le spectre obtenu est très similaire à celui présenté par Ollier-Duréault, qui utilisait un durcisseur du même fournisseur nommé HY925 [113]. Les fréquences des bandes caractéristiques sont précisées dans le tableau II.3. L'exploitation des données infra-rouge a été orientée par l'exploitation réalisée par V. Ollier-Duréault. Il a ainsi été déterminé que le durcisseur HY227 est composé :

Monomère DGEBA	75%
Dimère	9%
Oligomère n=2	16%

Tableau II.1: Constituants de la résine CY225

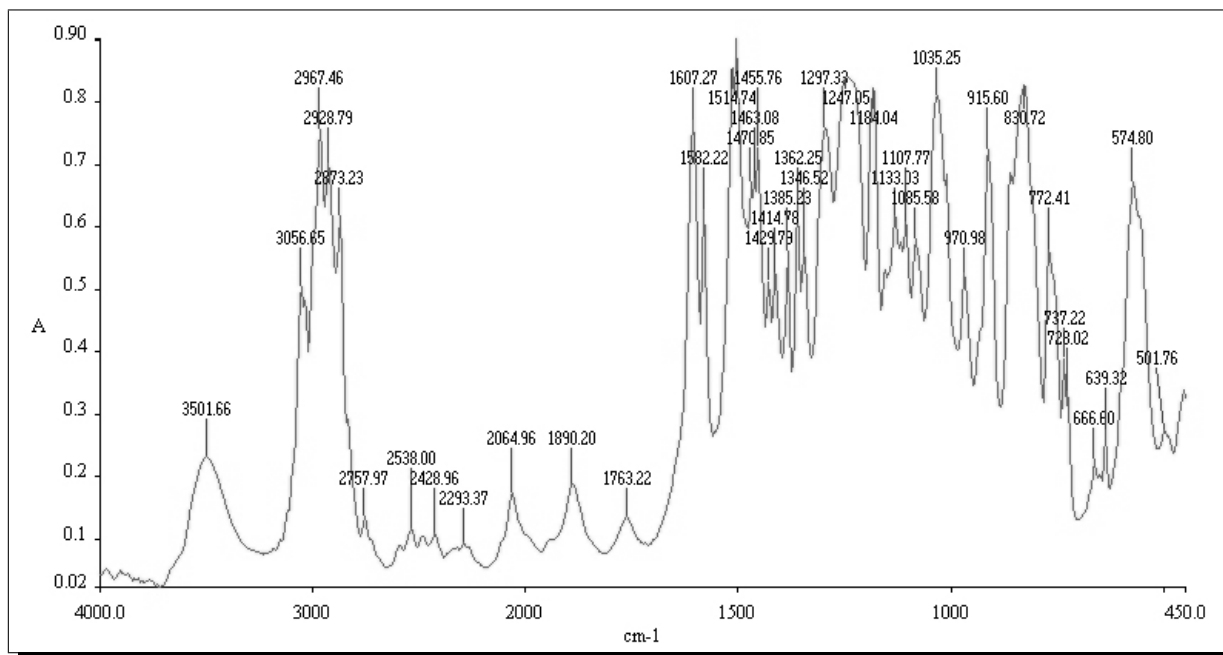


Figure II.2: Spectre IRTF de la résine CY225

N° Bande	Fréquence	Liaison - Groupement
1	830 cm^{-1}	C-H Aromatique
2	915 cm^{-1}	Epoxy
3	1035 cm^{-1}	Ether Aro-aliphatique
4	1250 cm^{-1}	Ether Aromatique
5	1510 cm^{-1}	C=C Aromatique
6	1610 cm^{-1}	C=C Aromatique
7	2870 cm^{-1}	CH_3
8	2930 cm^{-1}	CH_2
9	2970 cm^{-1}	CH_3
10	3050 cm^{-1}	C-H Aromatique
11	3500 cm^{-1}	O-H

Tableau II.2: Bandes caractéristiques du spectre infra-rouge de la résine CY225

- d'un mélange d'anhydrides d'acide, ces anhydrides étant du type anhydride phtalique comme dans [113] : THPA et HHPA (bandes d'absorption IR n° 5, 6, 7, 10) ;
- d'un flexibilisateur de type diacide-diester tel qu'il a été décrit par Ollier-Duréault (bandes d'absorption IR n° 1-4, 8, 9).

Pour simplifier la représentation, la molécule qui sera représentée dans les réactions de réticulation (cf. II.1.4) est l'anhydride phtalique (figure II.4).

La comparaison du spectre du durcisseur HY227 avec celui du durcisseur HY925 présenté dans [113] montre que les absorbances des pics caractéristiques des anhydrides et celles des pics de diacide-diester n'ont pas les mêmes rapports. La quantité de flexibilisateur est plus importante dans le cas du durcisseur HY227. Cette différence peut expliquer l'abaissement de la température de transition vitreuse de 105°C, lorsque la résine est durcie avec le durcisseur HY925, à 65°C dans notre cas.

II.1.3 L'accélérateur DY062

Le rôle de l'accélérateur est d'initier les réactions de réticulation en créant à partir du durcisseur des ions carboxylates qui pourront réagir ensuite sur les groupements époxy. D'après les différents documents diffusés par les fabricants de résine époxy les amines utilisées sont généralement du type alcanolamine telles que la diméthyléthanolamine ((CH₃)₂-N-C₂H₅OH).

La formule chimique du catalyseur n'est pas donnée par le fournisseur, cependant il est spécifié que c'est une amine tertiaire N-R₃. Des mesures en spectroscopie infra-rouge ont permis d'identifier certains groupements, le spectre est représenté sur la figure II.5 et les bandes caractéristiques dans le tableau II.4.

L'absence de bande d'absorption au-delà de 3200 cm⁻¹ assure l'absence de liaisons N-H et O-H. Il ne peut donc pas s'agir d'une amine primaire ou secondaire, ni d'une alcanolamine.

Les bandes notées 1, 2, 3, 4, 7 et 11 sont caractéristiques d'un cycle aromatique monosubstitué [114]. La bande n°5 est par ailleurs représentative d'une amine tertiaire portant un cycle aromatique.

Les autres groupements de l'amine doivent être des chaînes aliphatiques comme le suggèrent les bandes 6, 8, 9, 10. De plus, les amines utilisées en tant que catalyseur dans les réactions de polymérisation sont généralement des molécules à chaînes courtes, composées de groupements méthyl (-CH₃) ou éthyl (-C₂H₅) [115].

La molécule servant de catalyseur à la réaction est donc semblable à celle représentée sur la figure II.6, les valeurs de *m* et *n* étant 1 ou 2. La représentation de la molécule sera simplifiée dans les réactions par la notation N-R₃.

II.1.4 Réaction de réticulation

Comme toutes les réactions de polymérisation, la réticulation de la résine époxy se déroule en trois phases : l'initiation, la propagation et la terminaison [113, 115]. L'ensemble de ces réactions est représenté sur la figure II.7 :

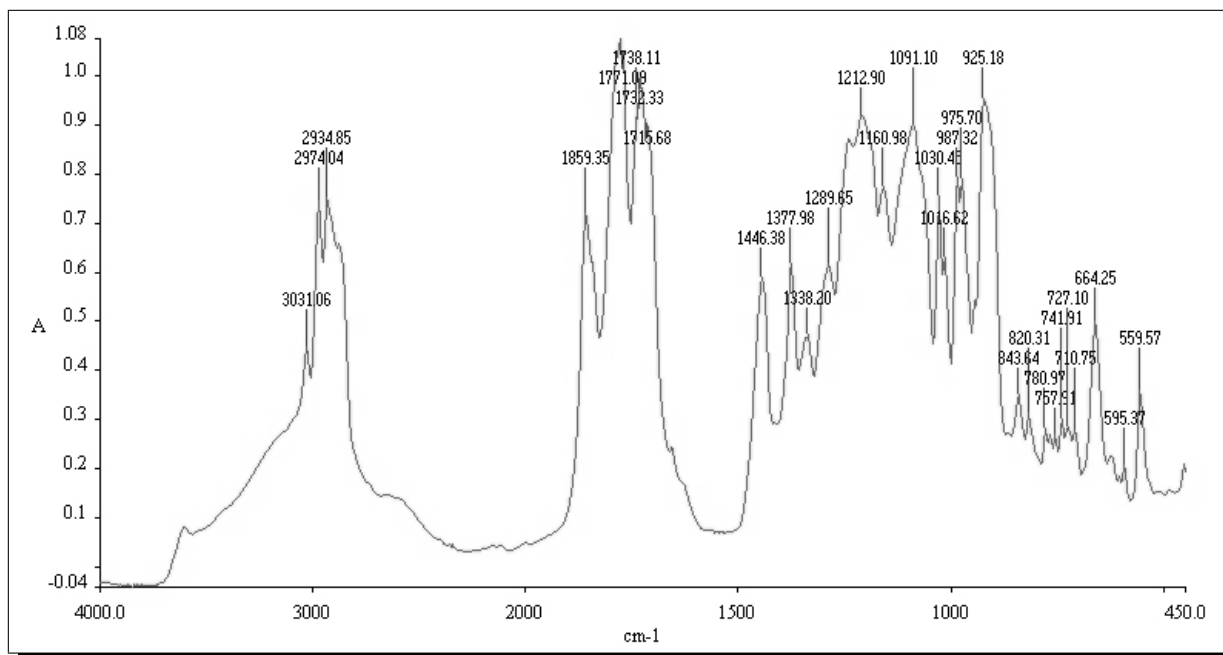


Figure II.3: Spectre IRTF du durcisseur HY227

N° Bande	Fréquence	Liaison - Groupement
1	665 cm^{-1}	C=C disubstituée cis
2	830 cm^{-1}	C-H Aromatique
3	1715 cm^{-1}	C=O Acide
4	1740 cm^{-1}	C=O Ester
5	1750 cm^{-1}	C=C Anhydride
6	1770 cm^{-1}	C=C Anhydride (épaulement)
7	1860 cm^{-1}	C=O Anhydride
8	2930 cm^{-1}	CH ₂
9	2970 cm^{-1}	CH ₃
10	3030 cm^{-1}	C-H Aromatique
11	2700-3200 cm^{-1} (large)	O-H acides
12	3650 cm^{-1}	O-H libres

Tableau II.3: Bandes caractéristiques du spectre infra-rouge du durcisseur HY227

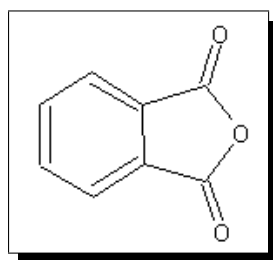


Figure II.4: Molécule d'anhydride phtalique (PA)

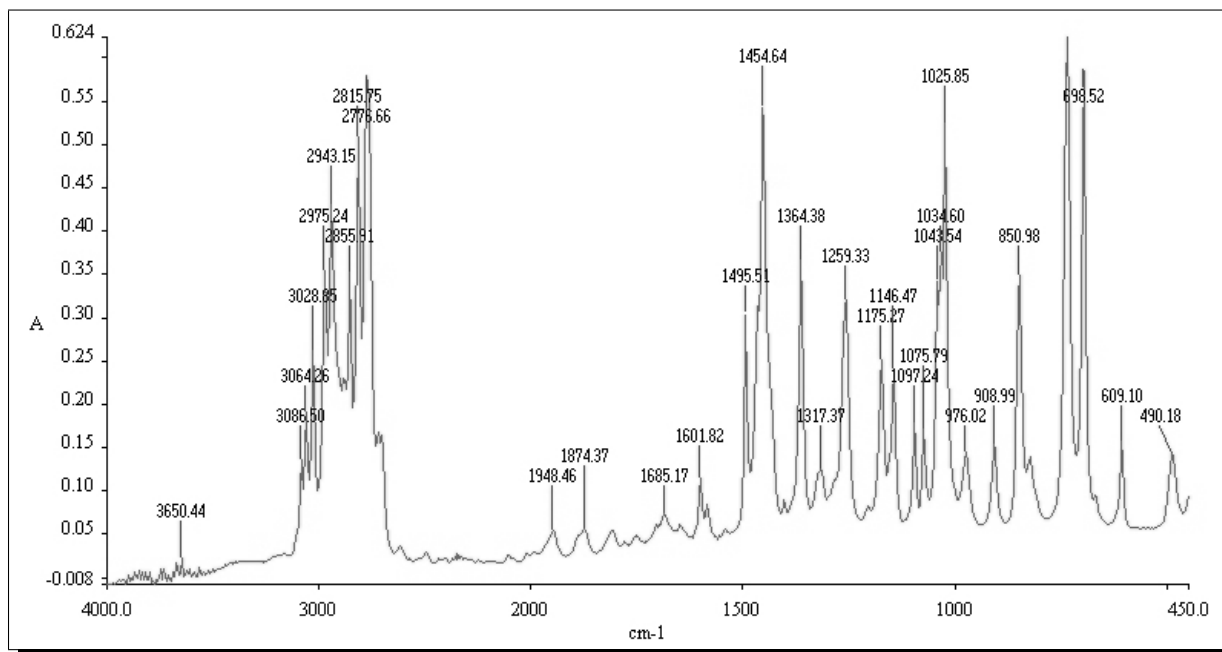


Figure II.5: Spectre IRTF de l'accélérateur DY062

N° Bande	Fréquence	Liaison - Groupement
1	700 cm^{-1}	Aromatique monosubstitué
2	740 cm^{-1}	Aromatique monosubstitué
3	850 cm^{-1}	Phényl
4	1025 cm^{-1}	C-H Aromatique (monosubstitué)
5	1360 cm^{-1}	Aryl-N(CH ₃) ₂
6	1450 cm^{-1}	CH ₂ -N
7	1495 cm^{-1}	Aromatique monosubstitué
8	2775 cm^{-1}	-N(CH ₂) ₂ ou -N(CH ₃) ₂
9	2815 cm^{-1}	CH ₂ -N
10	2940 cm^{-1}	CH ₂ -N
11	3028-3086 cm^{-1} (triplet)	C-H Aromatique

Tableau II.4: Bandes caractéristiques du spectre infra-rouge de l'accélérateur DY062

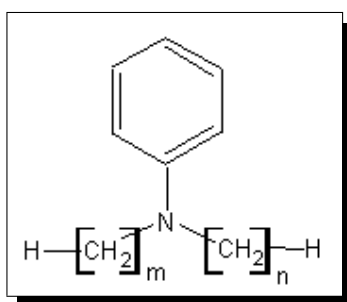


Figure II.6: Exemple de molécule de catalyseur

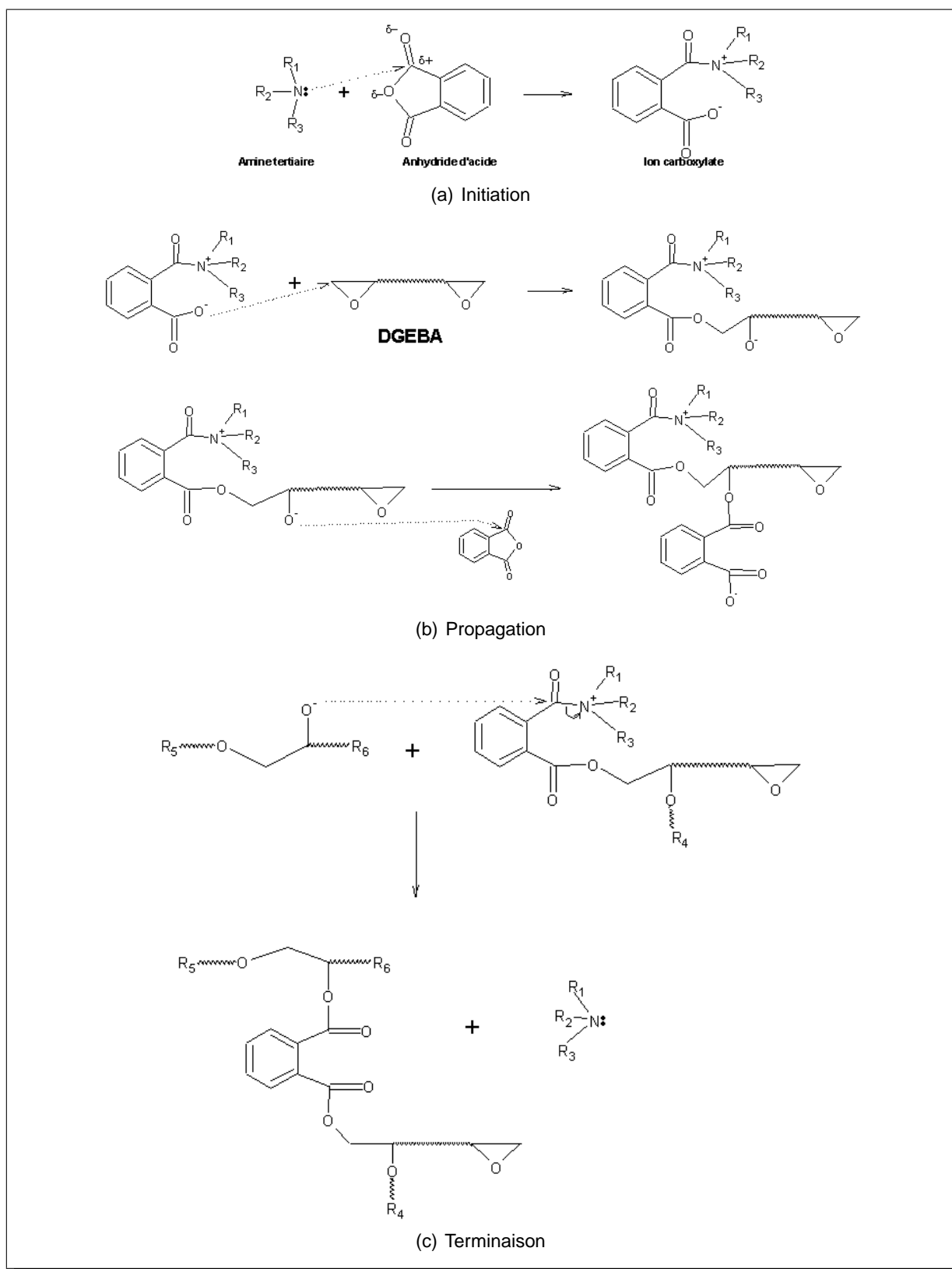


Figure II.7: Réaction de polymérisation de la résine [113]

a) Initiation

Cette phase consiste à créer un site réactif sur un des constituants de base. Dans notre cas, l'initiation est provoquée par l'action du catalyseur (amine tertiaire) sur l'anhydride d'acide. La réaction est décrite sur la figure II.7(a) : le doublet libre de l'atome d'azote de l'amine tertiaire attaque un atome de carbone du groupement anhydride d'acide, déficitaire en charge du fait de l'électronégativité des atomes d'oxygène voisins. Une liaison C-O est donc rompue, entraînant la formation d'un ion carboxylate qui pourra réagir avec les molécules d'époxy.

b) Propagation

C'est la phase de développement des chaînes macromoléculaires. Les ions carboxylates créés lors de la phase d'initiation peuvent réagir avec les groupements époxy situés de part et d'autre des molécules de DGEBA. La propagation se déroule en deux étapes successives représentées sur la figure II.7(b) :

1. l'ion carboxylate ouvre un cycle époxy situé à l'extrémité d'une molécule de résine ;
2. l'ouverture du cycle époxy génère une charge sur l'atome d'oxygène pouvant réagir avec une nouvelle molécule d'anhydride, créant à nouveau un ion carboxylate.

La réaction se propage ainsi jusqu'à la phase de terminaison.

c) Terminaison

Lorsque la réaction est suffisamment avancée, la mobilité des chaînes devient réduite et la quantité de sites réactionnels diminue, la phase de terminaison intervient. La charge portée par un atome d'oxygène agit sur un atome de carbone portant le catalyseur. Le réseau tridimensionnel se ferme et le catalyseur utilisé pour initier la réaction est restitué (figure II.7(c)).

II.1.5 La silice

Dans les applications industrielles, la résine présentée ci-dessus est utilisée sous forme de composite, c'est-à-dire mélangée à une charge minérale. La charge utilisée par Schneider Electric est de la silice. La taille des grains de silice s'étend de quelques dixièmes de microns à environ 200 microns. La distribution des tailles de grains est représentée sur la figure II.8(a).

La photographie prise au microscope électronique (II.8(b)) montre que les grains ne sont pas de géométrie sphérique mais comportent des angles et arêtes.

Dans cette étude, la silice utilisée est identique à la silice utilisée dans les applications industrielles. Cependant, la charge est tamisée de manière à n'utiliser que les grains de taille inférieure à 40 microns. Ceci est dû à la faible distance inter-électrode (0,5 mm) de nos échantillons (voir § II.2. En effet, dans les applications les distances entre pièces sont de l'ordre du centimètre, la taille des grains est donc très faible par rapport à ces distances. Dans le cas de nos échantillons, la distance de 0,5 mm est comparable à la taille des grains les plus gros (200 μm). Le tamisage a pour effet de réduire la taille maximale des grains. La distribution des tailles de grains après tamisage est représentée par la partie non grisée sur la figure II.8(a).

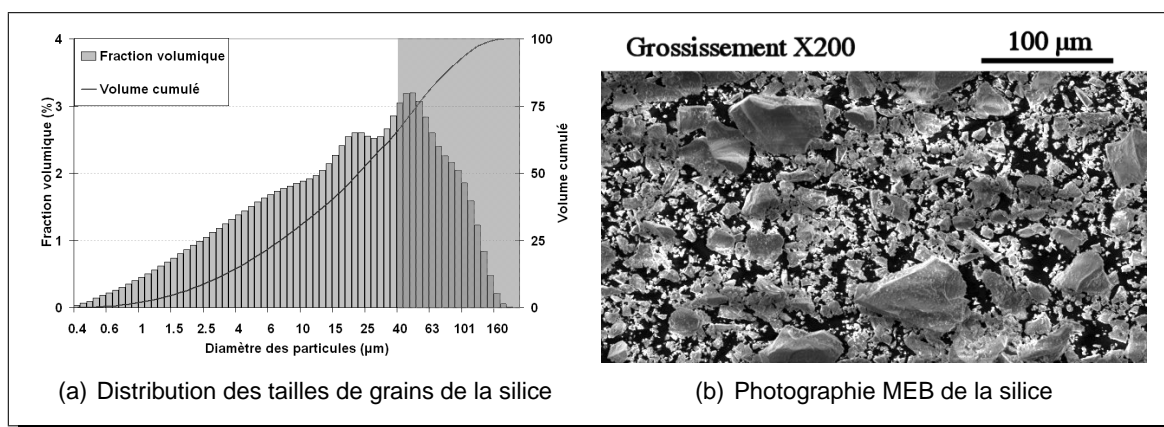


Figure II.8: Description de la silice

Le taux de charge du matériau, quantité de charge minérale/quantité de matériau (charge + matrice), est le même pour l'étude et pour les applications. Celui-ci est de 60% en masse. Compte tenu des densités respectives de la résine (1,2) et de la silice ($\sim 2,3$), ce taux de charge correspond à une fraction volumique de silice de 45%.

II.2 Échantillons

Cette étude ne porte pas sur des pièces utilisées dans les applications. Le matériau doit donc être mis en forme pour être utilisé sur les différents dispositifs expérimentaux utilisés.

Cependant, le procédé utilisé pour la fabrication des échantillons est le même que le procédé industriel utilisé pour la fabrication des pièces.

Les échantillons étudiés se présentent sous deux géométries différentes :

- **les plaques** couramment utilisées dans de telles études ;
- **les enrobages** conçus particulièrement pour les tests électriques sous haute tension.

II.2.1 Fabrication

La fabrication des échantillons suit le procédé décrit par le fournisseur de résine Ciba-Geigy. Les proportions des constituants de base sont également fournies par Ciba-Geigy et sont indiquées dans le tableau II.5. Le mélange est réalisé en plusieurs étapes :

1. la résine et le durcisseur sont mélangés pendant 15 minutes ;
2. l'incorporation de la silice dans le cas de composites est obtenue par un malaxage de 30 minutes ;
3. l'accélérateur est incorporé et l'ensemble est mélangé 10 minutes.

Résine CY225	100 parties en poids
Durcisseur HY227	100 parties en poids
Accélérateur DY062	0.6 parties en poids
Silice	300 parties en poids

Tableau II.5: Proportions des constituants de base de la résine

Toute la phase de mélange est réalisée à 60°C et sous un vide primaire de 5 mmHg. Le mélange des constituants sous vide permet de bien dégazer la matière et ainsi éviter la formation de bulles lors du moulage de la résine.

Lorsque le mélange est terminé, la matière est placée dans un pot de transfert, dans une enceinte fermée. En appliquant une surpression (0,4 bar) dans l'enceinte, la matière est poussée et vient remplir le moule de bas en haut. Des moules différents sont utilisés selon la géométrie d'échantillon désirée :

- dans le cas des plaques : le moule est constitué de plusieurs plaques métalliques dont l'écartement peut être ajusté (entre 0,5 et 1,5 mm). La résine sera coulée entre les plaques. Les surfaces de ces plaques sont enduites d'agent démoulant de manière à ce que la résine n'adhère pas au moule. L'ensemble du moule est chauffé à 100°C. Le moule est plein lorsque de la résine liquide sort par le haut du moule. La surpression sur le pot de transfert est maintenue quelques minutes pour que la résine encore visqueuse ne redescende pas.
- dans le cas des enrobages : le moule est constitué de 4 empreintes. Sur chacune des empreintes, des inserts métalliques qui seront, après moulage, les électrodes, sont fixés sur les parois. Ces inserts sont surchauffés à 105°C pour privilégier la réticulation dans l'espace inter-électrode. Le moule est fermé et la résine est coulée. Lorsque la résine atteint le haut du moule, l'orifice par lequel elle sort est fermé. Le maintien de la surpression dans le pot de transfert permet de compenser les éventuels retraits intervenant lors de la réticulation.

Après le transfert de la matière dans le moule, la cuisson dure 75 minutes. Après la réticulation et le démoulage, les échantillons sont placés dans une étuve à 100°C pour la post-cuisson. Ce traitement dure environ 12 h.

II.2.2 Géométrie des échantillons

II.2.2.1 Plaques

Les plaques sont moulées par la technique décrite précédemment. Une dizaine d'échantillons peuvent être fabriqués simultanément. L'épaisseur des échantillons peut être modulée par l'écartement des plaques constituant le moule et peut varier de 0,5 à 1,5 mm. Les plaques métalliques sont séparées par des joints en silicone assurant la fermeture latérale du moule. Pour leur utilisation lors des mesures nécessitant l'application d'une tension sur l'échantillon, les deux faces de la plaque sont métallisées par évaporation d'aluminium comme indiqué sur la figure II.9.

Les diamètres différents sur les deux faces assurent une capacité de l'échantillon quasi-constante. En effet, a contrario avec deux diamètres identiques, un léger décalage entre le positionnement des masques lors de l'évaporation sur chacune des faces pourrait modifier les surfaces en regard et donc la capacité de l'échantillon.

II.2.2.2 Enrobages

Pour son étude plus générale de l'isolation volumique, le Laboratoire Isolants de Schneider Electric a conçu une géométrie d'échantillon adaptée aux tests électriques volumiques. Une coupe

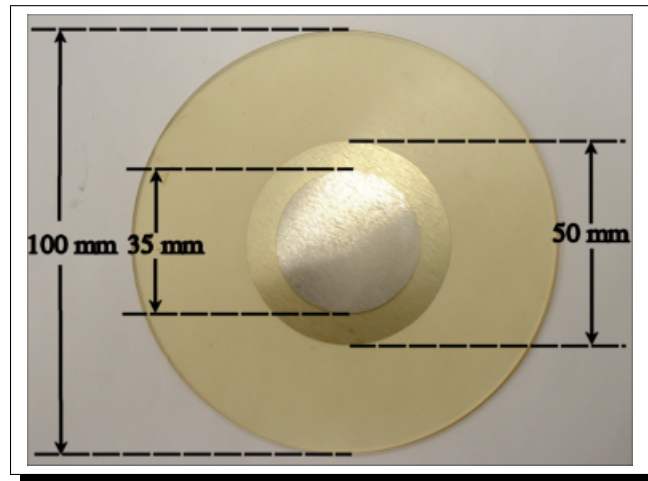


Figure II.9: Plaque de résine avec ses métallisations

d'un tel échantillon est représentée sur la figure II.10. Les électrodes ont un profil générant un champ électrique uniforme dans l'espace inter-électrodes, sur un diamètre de 18 mm. Ce même profil limite les renforcements de champ sur les bords. L'épaisseur de résine, initialement de 1 mm a été réduite à 0,5 mm de manière à augmenter la contrainte électrique sans augmenter la tension appliquée. Cette épaisseur peut difficilement être réduite davantage à cause des difficultés de moulage dues à la viscosité du mélange avant cuisson.

Le profil extérieur de l'échantillon, qui lui confère son nom usuel de "roue de roller", est étudié pour éviter le claquage par contournement lors des tests électriques, la distance de contournement étant environ 80 fois supérieure à la distance en volume.

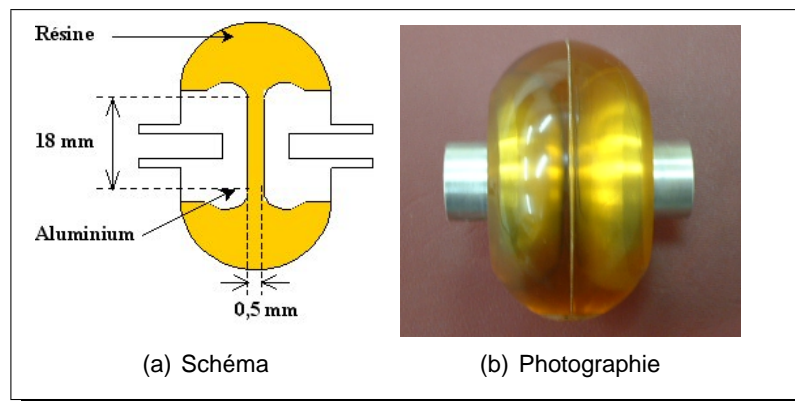


Figure II.10: Coupe et photographie d'un enrobage

II.3 Propriétés des matériaux

Quelques propriétés du matériau sont données par le fournisseur de résine. La fiche technique du matériau est donnée en annexe A.

II.3.1 Propriétés physico-chimiques

La principale propriété physico-chimique des matériaux polymères est la température de transition vitreuse (T_g) marquant le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La T_g de la résine étudiée est donnée par Ciba-Geigy entre 60 et 70°C. Des mesures en calorimétrie différentielle réalisées aux Laboratoire d'Expertise de Schneider Electric ont donné une température de transition vitreuse $T_g = 65^\circ\text{C}$. Les autres propriétés données par Ciba-Geigy pour la résine chargée sont reportées dans le tableau II.6. Ces propriétés ont été mesurées selon des essais normalisés.

II.3.2 Propriétés électriques et diélectriques

Les propriétés électriques données par le fournisseur sont la rigidité diélectrique, mesurée selon deux tests :

- selon la norme CEI 243-1, la rigidité est donnée à 18-20 kV/mm ;
- avec des électrodes Rogowski insérées dans la résine et distantes de 2 mm, la rigidité vaut entre 32 et 38 kV/mm.

Les caractéristiques diélectriques que sont la permittivité relative (ϵ_r) et le facteur de pertes ($\tan \delta$) sont données par le fournisseur dans sa fiche technique (annexe A). Cependant, ces propriétés ont été mesurées en fonction de la fréquence aux températures qui seront étudiées. Les permittivité (a) et facteur de pertes (b) sont données pour la résine pure et la résine chargée respectivement sur les figures II.11 et II.12.

La résistivité volumique de la résine chargée est donnée graphiquement dans la fiche technique (annexe A). Celle-ci varie de quelques $10^{15} \Omega.\text{cm}$ à 20°C à $10^9 \Omega.\text{cm}$ à 150°C . Ces mesures sont réalisées selon la norme CEI93 soit 1 minute après la mise sous tension du matériau.

Propriété	Valeur	Norme/Technique
Densité (taux de charge 60% en poids)	1,77-1,81 g/cm ³	DIN 55990
Coefficient de dilatation thermique linéaire 20-50°C ≥ 100°C	41-46.10 ⁻⁶ K ⁻¹ 41-46.10 ⁻⁶ K ⁻¹ 120.10 ⁻⁶ K ⁻¹	DIN 53752
Conductivité thermique	0,8-0,9 W/mK	ISO 8894-1
Absorption d'eau 10 jours à 23°C 60 minutes à 100°C	% en poids 0,10-0,15 0,30-0,35	ISO 62
Température de décomposition	≥ 350°C	TGA (10K/min)

Tableau II.6: Principales propriétés physico-chimiques et mécaniques de la résine chargée

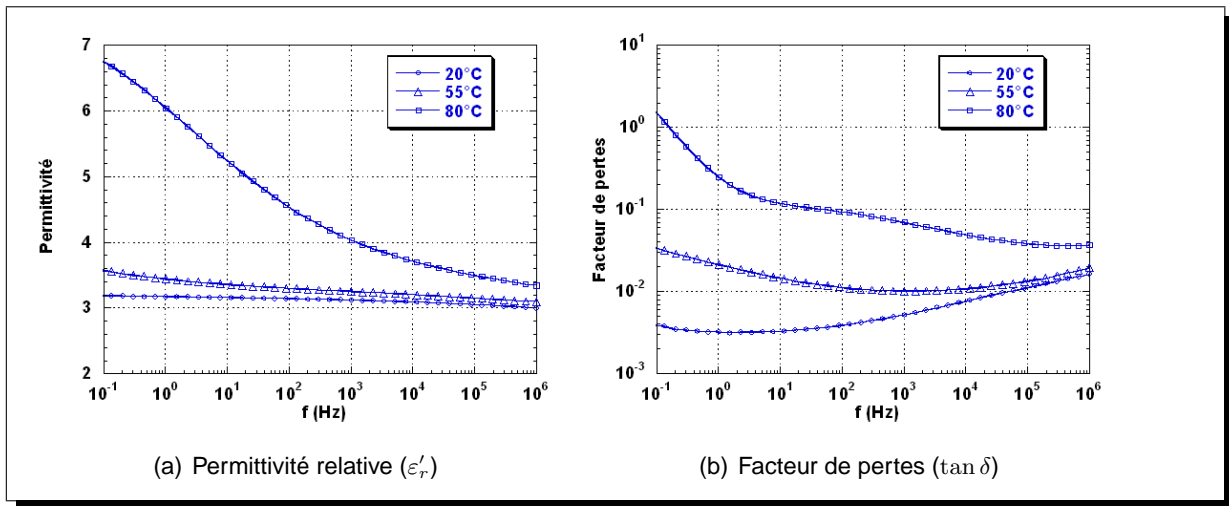


Figure II.11: Evolution de ϵ_r et $\tan \delta$ en fonction de la fréquence à 20, 55 et 80°C pour la résine pure

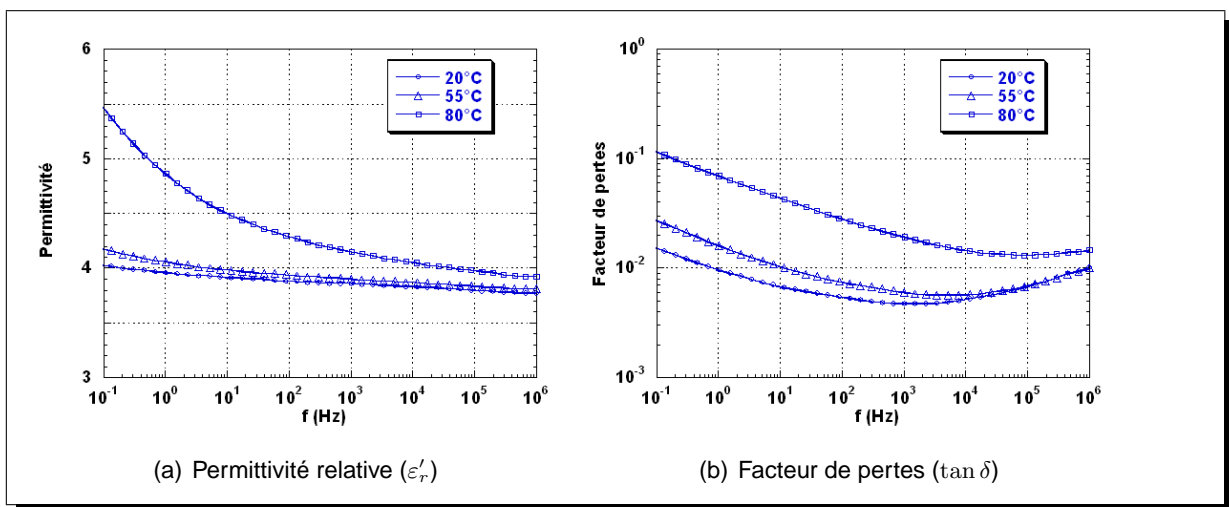


Figure II.12: Evolutions de ϵ_r et $\tan \delta$ en fonction de la fréquence à 20, 55 et 80°C pour la résine chargée

II.4 Mesures de charges d'espace

II.4.1 Dispositif

Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure II.13. Le laser impulsionnel utilisé pour générer l'impulsion de pression est un Nd-YAG délivrant des impulsions lumineuses de longueur d'onde $\lambda = 1064 \text{ nm}$ et d'énergie $E = 450 \text{ mJ}$. La durée d'une impulsion est de 6 ns et le diamètre du faisceau de 8 mm.

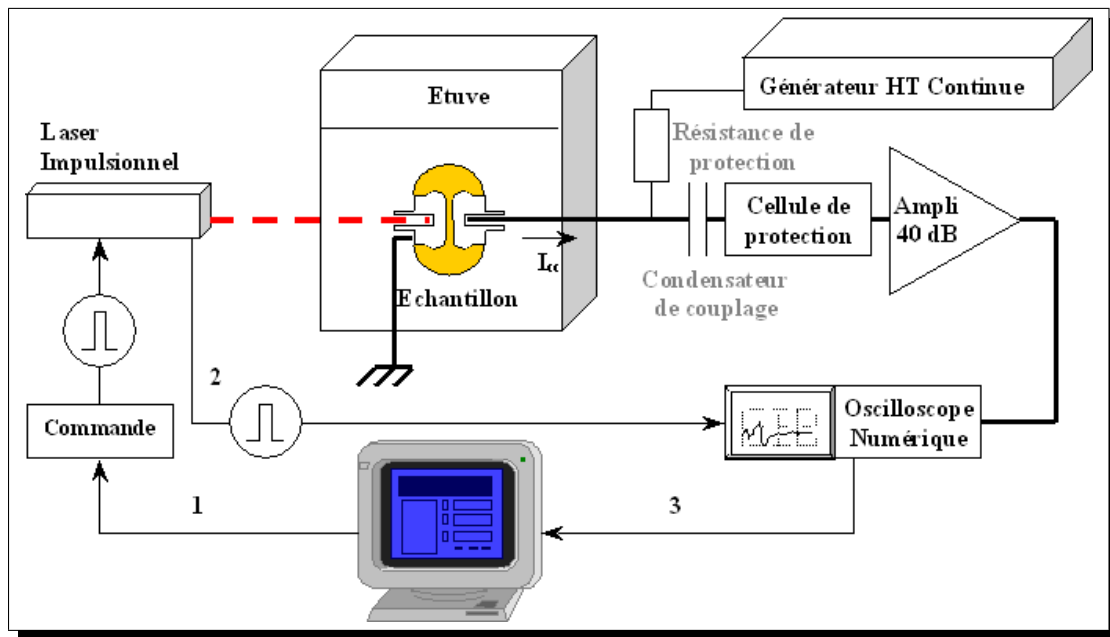


Figure II.13: Schéma du dispositif de mesure de charges d'espace

L'échantillon est placé dans une cellule blindée, elle-même située dans une étuve pour des mesures en température jusqu'à 80°C . L'alimentation continue peut fournir des tensions jusqu'à 100 kV, mais sera utilisée au maximum à 20 kV de manière à limiter les risques de claquage par contournement ou de décharges. La polarité de la tension appliquée est positive.

Le condensateur de couplage ($C=150 \text{ pF}$) placé à l'entrée du dispositif de mesure du courant permet d'isoler le dispositif de mesure vis-à-vis de la haute tension continue mais permet de mesurer les signaux haute fréquence. Le courant issu du déplacement des charges est mesuré aux bornes de l'impédance d'entrée de l'amplificateur (50Ω).

L'impulsion laser est commandée par ordinateur via un boîtier de commande grâce à une impulsion de tension (1). L'acquisition du signal par l'oscilloscope de bande passante 500 MHz est déclenchée par l'impulsion laser (2). La fréquence d'échantillonnage de l'oscilloscope est de 2 GHz. La mesure est finalement enregistrée dans l'ordinateur (3).

II.4.2 Procédure d'utilisation

II.4.2.1 Préparation de la cellule de mesure

La mise en place de l'échantillon n'est pas identique pour les enrobages et pour les plaques du fait du système d'électrodes :

- dans le cas des enrobages, l'échantillon est vissé sur l'amenée haute tension. Une pièce munie d'un ressort permet de maintenir le contact côté masse lors de la génération de l'onde de pression par l'impact du laser. Côté masse, un anneau permet de faire le contact électrique entre l'insert de l'enrobage et une tige de contact reliée au blindage de la cellule.
- dans le cas des plaques, une électrode massive est accolée à la métallisation de plus petit diamètre l'interstice étant rempli d'un gel couplant acoustique. Ce gel a pour fonction la transmission de l'onde de pression, générée dans l'électrode massive, dans la plaque de résine. Le diamètre de cette électrode est légèrement supérieure à la métallisation de manière à recouvrir les bords et ainsi limiter le renforcement de champ électrique. L'électrode massive est en contact avec la même tige que précédemment pour être reliée à la masse. Le montage d'une plaque est schématisé sur la figure II.14. Coté haute tension, la métallisation est également recouverte par une électrode massive de diamètre supérieur à la métallisation.

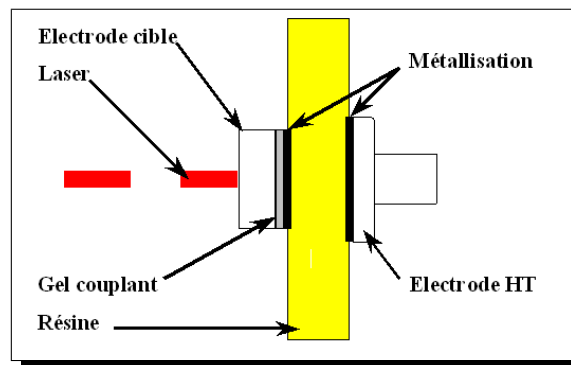


Figure II.14: Système d'électrodes pour une plaque lors des mesures de charges d'espace

Lorsque la cellule est fermée, l'alignement avec le faisceau laser doit être vérifié. Celui-ci est plus critique dans le cas des enrobages car le diamètre du faisceau est identique au diamètre du filetage dans l'insert. L'alignement est vérifié par l'observation du faisceau témoin sur l'électrode.

Pour réaliser les mesures, de l'encre de Chine est déposée sur la zone de l'électrode de masse sur laquelle a lieu l'impact du laser. L'encre de Chine est utilisée pour augmenter l'absorption de l'énergie laser et donc générer une onde de pression plus intense. A température ambiante, il n'est pas nécessaire de déposer de l'encre à chaque mesure, trois tirs peuvent alors être effectués successivement sans modification de la sensibilité. En revanche, lorsque les mesures sont réalisées à plus forte température, de l'encre est déposée avant chaque nouveau tir.

II.4.2.2 Utilisation du logiciel de mesures de charges d'espace

Le logiciel utilisé pour les mesures de charges d'espace a été développé au LEMD. L'interface permet d'entrer les références de l'échantillon et les paramètres de la mesure, de paramétrer l'oscilloscope pour l'acquisition du courant généré par l'onde de pression et de commander le laser pour déclencher l'acquisition.

L'interface est représentée sur la figure II.15. Chacun des onglets représente un des trois points précédents :

Caractéristiques : Les paramètres tels que le type d'échantillon, le matériau et sa permittivité, le nom du fichier de sauvegarde, la température de travail ou encore la durée et la tension de polarisation peuvent être inclus dans le fichier de mesure.

Oscilloscope : Permet de configurer l'oscilloscope pour la mesure. L'intervalle de temps de mesure, la fréquence d'échantillonnage, le délai avant mesure sont paramétrables, ainsi que la voie d'acquisition et celle de déclenchement du laser.

Graphique : C'est l'onglet utilisé pour lancer la mesure, il est représenté sur la figure II.15. La mesure réalisée est affichée sur le graphique. Il permet également de charger une mesure enregistrée pour effectuer une comparaison rapide entre deux mesures.

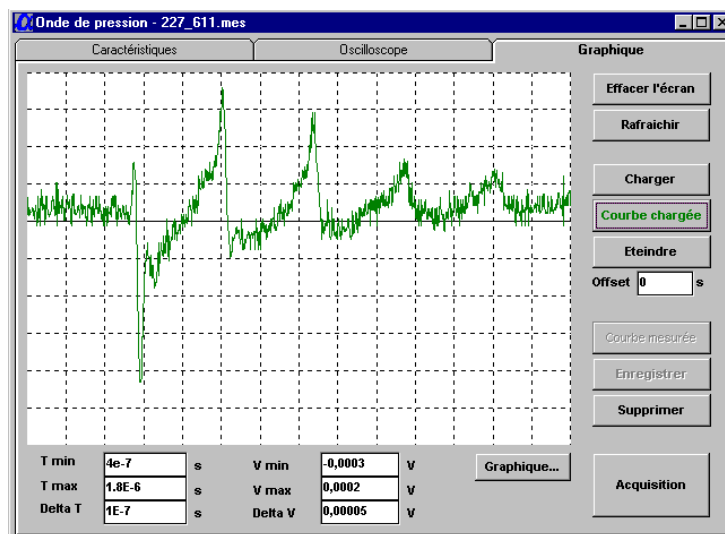


Figure II.15: Interface graphique du logiciel de mesures de charges d'espace

II.4.3 Terminologie

Les mesures de charges d'espace avec la Méthode de l'Impulsion de Pression peuvent être effectuées soit sous champ, soit hors champ.

II.4.3.1 Mesures hors champ

Les mesures dites hors champ sont réalisées en arrêtant la tension, ce qui revient à charger l'échantillon par la résistance de protection $R_p=100\text{ M}\Omega$. Les charges observées sont alors les

éventuelles charges en volume et les charges sur les électrodes induites par les charges d'espace ou par la polarisation rémanente du matériau.

Pour réaliser des mesures hors champ, la tension est arrêtée et la mesure est effectuée environ 5 s après l'arrêt de la tension, puis la tension est de nouveau appliquée à l'échantillon. L'interruption de la polarisation dure au maximum une vingtaine de seconde.

II.4.3.2 Mesures sous champ

Les mesures sont dites sous champ lorsque la tension continue reste appliquée à l'échantillon pendant la mesure. De ce fait, les charges capacitives situées sur les électrodes sont observées en plus des charges en volume et des charges éventuellement induites sur les électrodes. Ainsi, le signal obtenu lors d'une telle mesure sera la somme du signal obtenu hors champ dans les mêmes conditions et du signal obtenu sur un échantillon similaire sans charges en volumes.

Remarque : Il est fréquent, lors des mesures sous champ, que les charges capacitives soient beaucoup plus importantes que les charges en volume ou les charges induites. Dans ce cas, il devient difficile d'avoir des mesures sensibles des charges d'espace.

II.5 Autres techniques expérimentales

II.5.1 Mesures de courants

II.5.1.1 Dispositif

Le dispositif de mesure de courants est présenté sur la figure II.16. Celui-ci se compose d'une source haute tension continue, d'une cellule contenant l'échantillon, elle-même placée dans une étuve de manière à travailler en température, et d'un système d'acquisition du courant.

L'alimentation haute tension est de marque Spellman, elle peut délivrer jusqu'à 20 kV_{DC}. La tension délivrée sur l'échantillon a été contrôlée à l'aide d'une sonde sèche Keithley. Les champs appliqués aux échantillons peuvent donc varier entre 1 et 40 kV/mm. Cependant, au-delà de 35 kV/mm, des décharges dans l'air apparaissent dans la cellule. 35 kV/mm sera donc la contrainte maximale appliquée.

La cellule utilisée pour les mesures a été conçue pour recevoir les enrobages. Celle-ci se compose de deux électrodes à visser dans les inserts des enrobages. Ces électrodes recouvrent complètement l'insert métallique de manière à réduire le champ au point triple. L'électrode reliée à la masse via l'électromètre pour la mesure du courant est munie d'un anneau de garde de manière à ne mesurer que le courant volumique. La cellule est placée dans une étuve pour les mesures qui seront effectuées en température, à 55 et 80°C.

La résistance R_p représentée sur le schéma (figure II.16) est ajustée en fonction de la gamme de courant mesuré. Cette résistance est utilisée pour diminuer le bruit de mesure provoqué par l'alimentation haute tension. En effet, la tension continue délivrée par l'alimentation est une tension 50 Hz redressée, or de faibles signaux 50 Hz sont observés si l'impédance de la chaîne de mesure n'est pas adaptée par la résistance R_p . Les valeurs de résistance utilisées sont 3 G Ω dans

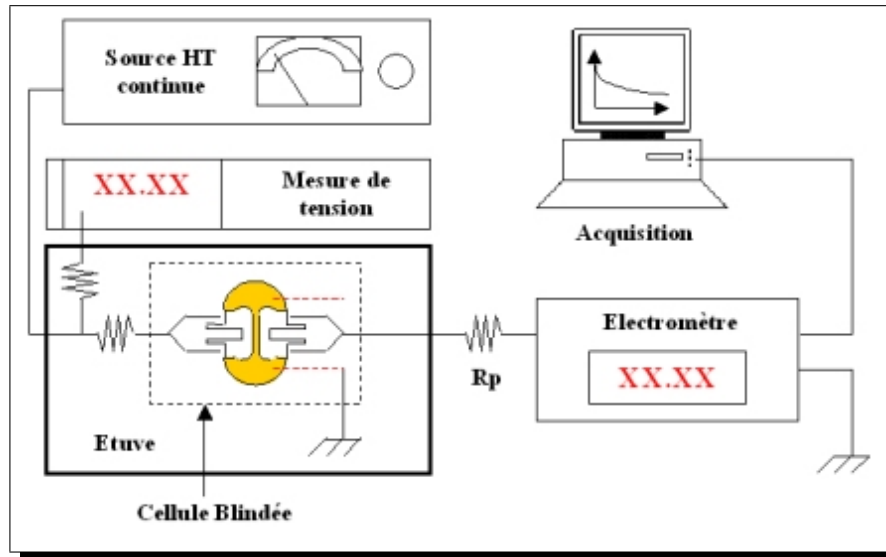


Figure II.16: Schéma du dispositif de mesure de courant

la gamme 0,1 pA-2 nA et $250\text{ M}\Omega$ dans la gamme 2 nA-2 μA .

Ces valeurs ont été déterminées de manière à minimiser la composante 50 Hz du signal mesuré tout en limitant la chute de tension dans cette résistance ($<1\%$ de la tension appliquée). Cette résistance est maintenue lors de la mesure des courants de dépolarisation. Elle n'affecte cependant pas la décroissance du courant et l'échantillon est considéré en condition de court-circuit.

Les courants sont mesurés par un électromètre Keithley 614 relié à un système d'acquisition comportant un amplificateur et piloté par un micro-ordinateur.

II.5.1.2 Système d'acquisition du courant - Logiciel

Le système d'acquisition utilisé pour ces mesures de courant a été développé au LEMD, en partie pour cette application. Le signal enregistré est le signal analogique ($\pm 2V_{max}$) délivré à la sortie de l'électromètre. Ce signal est proportionnel au courant mesuré. Cependant, lorsque le courant devient faible sur un calibre de mesure, l'erreur de conversion analogique/numérique n'est plus négligeable. Dans ce cas, un amplificateur à gain variable est utilisé. En pratique, l'amplificateur n'est utilisé que lorsque le calibre de l'électromètre est le plus petit (2 pA). Dans les autres cas, l'utilisation d'un calibre approprié suffit à obtenir un signal sans erreur de conversion numérique.

Le logiciel qui permet l'enregistrement des données a également été développé au LEMD. La fenêtre d'utilisation est représentée sur la figure II.17.

Dans la partie gauche apparaissent les différents paramètres à définir pour l'acquisition. Ces paramètres sont :

- le calibre de mesure, correspondant au calibre utilisé sur l'électromètre ;
- le nombre de point d'acquisition, celui-ci est souvent défini à une valeur élevée, ce qui permet d'arrêter l'acquisition au moment voulu ;
- l'écart de temps entre chaque point de mesure (en s). Ce paramètre peut être ajusté en fonction de l'évolution du courant, selon qu'elle est lente ou rapide.

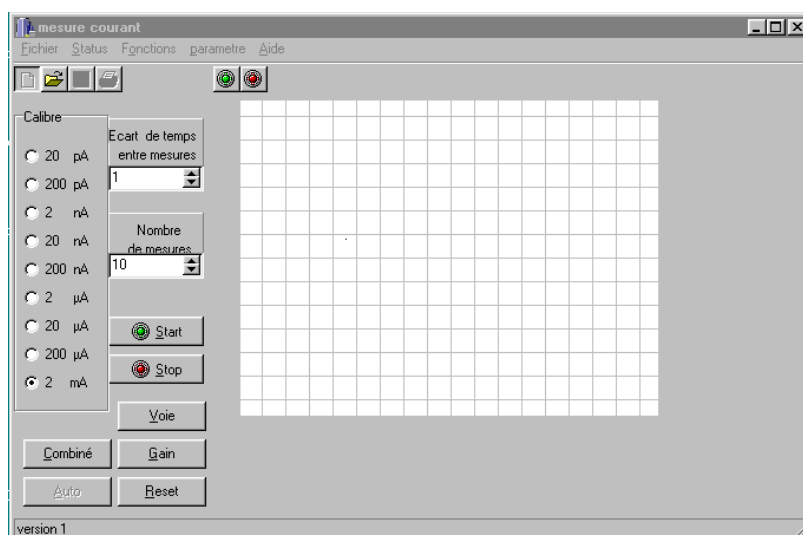


Figure II.17: Logiciel d'acquisition du courant

Le logiciel peut gérer l'acquisition de données sur trois voies simultanément. Le bouton "voie" permet de sélectionner la voie à prendre en compte. Le bouton "gain" permet, en cours d'acquisition, d'ajuster le gain de l'amplificateur.

A droite figure la zone où le courant mesuré est tracé en fonction du temps. L'échelle verticale de ce graphique correspond à l'amplitude du signal en sortie de l'électromètre (sur une échelle linéaire), c'est-à-dire entre -2 et +2 V. Si le signal est faible et le calibre de l'électromètre changé, par exemple abaissé d'une décade, alors le signal affiché est multiplié par 10. De même, si le gain de l'amplificateur est changé, par exemple de 1 à 2, le signal est doublé sur le graphique. L'axe horizontal est le temps (également en échelle linéaire). Dans le cas de mesures longues, dont les durées sont supérieures à la largeur correspondante du graphique, la mesure défile dans le graphique. Les premières valeurs de la mesure ne sont donc plus visibles.

II.5.1.3 Traitement des données

Comme cela est précisé au paragraphe II.5.1.2, le temps entre chaque point de mesure est déterminé avant le début de l'acquisition et est figé pour le reste de la mesure.

Les premiers points de mesure, jusqu'à $t \sim 20$ s correspondent à la montée (charge) ou à la descente (dépolariation) en tension et donc au courant de déplacement correspondant à la charge ou à la décharge du condensateur. Ces points ne sont pas pris en compte dans l'évolution du courant en fonction du temps. Toutes les mesures ont été enregistrées avec un point toutes les 5 secondes. Cette valeur permet d'observer la décroissance du courant transitoire mais entraîne une multitude de points aux temps longs. Le bruit de mesure augmentant lorsque le courant décroît, cette quantité de points est utilisée pour réaliser une moyenne mobile sur 10 points à partir de $t = 2000$ s. La moyenne réalisée réduit le bruit et ne fausse pas la valeur du courant, celui-ci évoluant peu sur l'intervalle des 10 points utilisés.

Ensuite, pour réduire la quantité de données aux temps longs et accroître la lisibilité des signaux, seuls certains points sont conservés. Les mesures sont traitées de la manière suivante :

- 1 point sur 2 est conservé pour $1000 \text{ s} < t < 3000 \text{ s}$;

- 1 point toutes les 20 s est pris pour $3000 \text{ s} < t < 5000 \text{ s}$;
- 1 point toutes les 50 s est pris pour $5000 \text{ s} < t < 8000 \text{ s}$;
- 1 point toutes les 100 s est pris pour $8000 \text{ s} < t < 30000 \text{ s}$;
- 1 point toutes les 125 s est pris pour $30000 \text{ s} < t < 60000 \text{ s}$;
- 1 point toutes les 250 s est pris pour $60000 \text{ s} < t < 120000 \text{ s}$;
- 1 point toutes les 500 s est pris pour $120000 \text{ s} < t < 150000 \text{ s}$;
- 1 point toutes les 1000 s est pris pour $t > 150000 \text{ s}$.

Un exemple de signaux avant et après traitement des données est représenté sur la figure II.18.

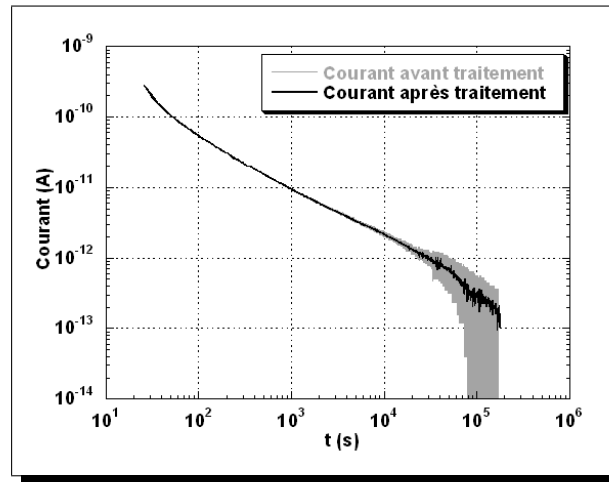


Figure II.18: Exemple de mesure avant et après traitement des données

II.5.2 Spectroscopie diélectrique

II.5.2.1 Dispositif de mesure

Les mesures sont réalisées par un impédancemètre Novocontrol, dont la gamme de fréquences est 10^{-6} - 10^6 Hz. La tension appliquée est de 1,5 V. Dans notre cas, les fréquences utilisées sont comprises entre 10^{-3} et 10^6 Hz, l'impédance du système de mesure n'étant plus négligeable à des fréquences plus faibles.

La cellule utilisée a été conçue au LEMD et permet de caractériser les échantillons sous forme d'enrobages. La température de mesure lors des caractérisations de vieillissement est la température ambiante (20°C). En cas de mesures en température, la cellule entière est placée dans une étuve.

II.5.2.2 Correction des mesures

Pour réaliser des mesures sur l'impédancemètre Novovontrol, il est nécessaire de donner au logiciel une géométrie d'échantillon. La géométrie utilisée lors de la mesure est celle d'un condensateur plan de diamètre 18 mm et d'épaisseur 0,5 mm.

Cependant, les échantillons utilisés sont des enrobages (Figure II.10) dont la partie centrale correspond au condensateur décrit ci-dessus. À cela s'ajoute une capacité parallèle correspondant

au reste de l'échantillon. Cette capacité supplémentaire peut être prise en compte en ajoutant un coefficient de correction géométrique, α_g , dans l'expression de la capacité :

$$C_x = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e} \alpha_g$$

Par un calcul de capacité à l'aide du logiciel *Quickfield*, α_g a été déterminé et vaut :

$$\alpha_g = 1.785$$

Dans ce calcul, la valeur de e considérée est 0,5 mm. Or cette épaisseur est en réalité comprise entre 0,45 et 0,55 mm. Les calculs de permittivité peuvent donc être ajustés et tenir compte de ces variations d'épaisseur entre les échantillons. Cette correction est appliquée aux valeurs de ε' et ε'' . La mesure de $\tan \delta$ ne fait pas intervenir la géométrie de l'échantillon, il n'est donc pas nécessaire de corriger la mesure.

Remarque : Ce calcul repose sur l'hypothèse que ε' et $\tan \delta$ sont identiques dans tout l'échantillon donc indépendants du champ.

II.6 Dispositif de vieillissement

II.6.1 Conception

Avant la réalisation, un cahier des charges a été dressé pour la conception du dispositif. Les principaux points de ce cahier des charges sont :

- le vieillissement simultané de plusieurs échantillons ;
- un fonctionnement en température, a priori au-dessus de la température de transition vitreuse de la résine (65°C) ;
- une contrainte électrique de vieillissement supérieure à la contrainte de fonctionnement du matériau (2 kV/mm), de l'ordre de 10 à 20 kV_{eff}/mm ;
- l'enregistrement de la durée sous contrainte des échantillons ;
- un système de protection du dispositif en cas de claquage des échantillons, avec relevé du délai avant claquage. Seul l'échantillon en défaut doit être isolé.

II.6.2 Réalisation

Le dispositif de vieillissement a été réalisé en partie à partir d'un dispositif existant. Les transformateurs à notre disposition sont des transformateurs 10 kV, les détecteurs de claquages ont été conçus au LEMD lors d'une étude précédente.

Le schéma du montage est représenté sur la figure II.19. La tension appliquée est une tension alternative 50 Hz générée par un générateur basse fréquence. Cette tension est amplifiée par un amplificateur audio. Les deux voies de sortie de l'amplificateur sont utilisées pour alimenter chacune une moitié du dispositif.

Le point haut des sorties de l'amplificateur est relié directement aux transformateurs. Le point bas est relié à 8 résistances (4 par sortie). Les détecteurs de claquages, reliés eux-mêmes aux

compteurs horaires, sont connectés en série entre les résistances et les points bas des circuits primaires des transformateurs.

Côté haute tension, l'alimentation des cellules est réalisée par des câbles silicones permettant de supporter des contraintes thermiques jusqu'à 200°C. Chaque câble est séparé des autres d'une distance d'environ 2 cm, ceci pour éviter les décharges dans l'air entre les câbles en cas de claquage. Les masses de chaque transformateur sont reliées au plan supportant les échantillons.

Le vieillissement des échantillons ne pouvant pas être surveillé en permanence, un dispositif de sécurité a été mis en place comportant :

- une lampe et un ensemble de signalisation de fonctionnement sous haute tension ;
- un dispositif de coupure de l'alimentation en cas d'échauffement trop important à l'intérieur de l'étuve.

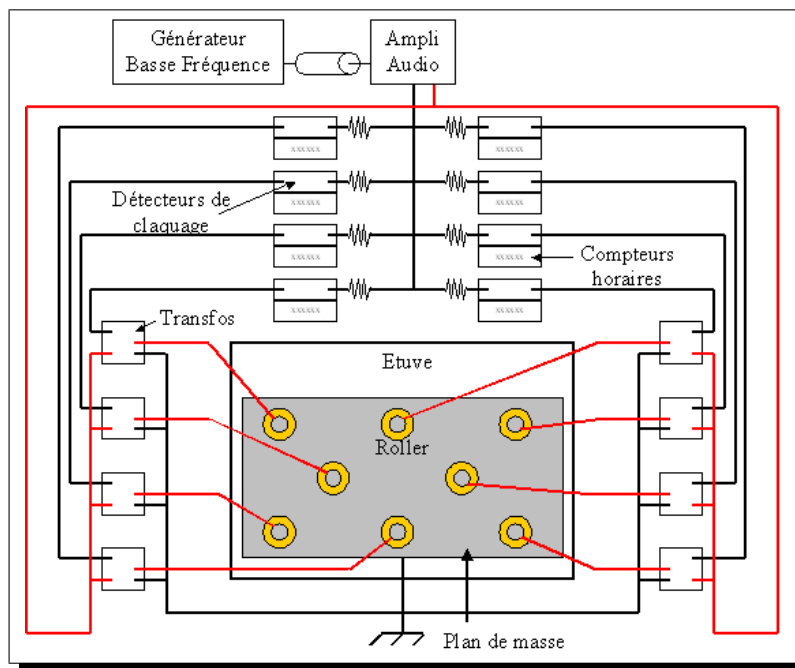


Figure II.19: Schéma du dispositif de vieillissement des enrobages

II.6.3 Caractéristiques

Le dispositif de vieillissement électro-thermique permet donc d'appliquer des champs alternatifs de $20 \text{ kV}_{eff}/\text{mm}$. En pratique, la saturation de l'amplificateur et la désadaptation de l'impédance du système en cas de claquage d'un échantillon limitent l'utilisation à $16 \text{ kV}_{eff}/\text{mm}$.

La température de vieillissement choisie est de 80°C , température supérieure à la T_g de la résine. Cette température est également utilisée pour les mesures de charges d'espace et de courants.

La détection de claquage est obtenue par la détection d'une surintensité dans le circuit primaire. L'alimentation du transformateur correspondant est coupée lorsque le courant est supérieur à 1,2 A. La résistance à l'entrée des détecteurs a deux rôles : l'adaptation de l'impédance du circuit et l'ajustement de la sensibilité des détecteurs. L'alimentation des détecteurs de claquage est fournie par une alimentation 12 V non représentée sur le schéma de principe (figure II.19).

Parallèlement au vieillissement électrothermique réalisé sur ce dispositif, des échantillons ont été placés en vieillissement thermique seul dans une étuve à 80°C.

II.6.4 Procédure de caractérisation

Les échantillons vieillis sont prélevés sur le dispositif de vieillissement après différentes durées sous contrainte. La caractérisation du vieillissement est effectuée grâce aux trois techniques décrites dans cette partie. Leur utilisation suit un ordre précis tenant compte des contraintes appliquées à l'échantillon pour la caractérisation :

1. Mesures de charges d'espace en court-circuit de manière à observer un éventuel pic induit sur les électrodes. L'observation du pic de sortie étant difficile sur les résines chargées, cette mesure est réalisée en plaçant l'échantillon caractérisé dans les deux sens ;
2. Spectroscopie diélectrique entre 10^{-3} et 10^6 Hz à 25°C : la contrainte électrique étant faible (1,5 V), elle reste négligeable devant la contrainte subie lors du vieillissement ;
3. Mesure de courant à 55°C : le courant de conduction est mesuré de manière à observer une éventuelle modification dans les caractéristiques $I(V)$. Cette contrainte est forte et n'est pas négligeable devant les contraintes appliquées durant le vieillissement. Après cette caractérisation, l'échantillon n'est plus utilisé.

La procédure de caractérisation vise à suivre l'évolution des propriétés du matériaux. Ici, seules les propriétés électriques sont suivies.

Conclusion

Le matériau étudié est un matériau complexe puisqu'il s'agit d'un composite, contenant une phase organique et une phase minérale. De plus, la température de transition vitreuse de 65°C induit des comportements différents dans le domaine de température étudié. Cependant, cette valeur de la T_g permet d'aborder facilement les deux états, vitreux et caoutchoutique, de la résine.

Une des difficultés de cette étude réside en la nature même du matériau, mélange de silice et d'époxy. Pour faciliter la compréhension du comportement sous des contraintes électrothermiques, certaines expériences seront menées à la fois sur la résine pure (matrice) et sur la résine chargée de silice (composite).

Trois techniques sont utilisées pour la caractérisation et l'étude du comportement en température et sous tension du matériau. La méthode de l'onde de pression (ou LIPP) est utilisée pour suivre la génération et l'évolution des charges d'espace dans le matériau, les mesures de courants sont nécessaires à la détermination des mécanismes de conduction dans l'isolant et la spectroscopie diélectrique permet d'observer les propriétés diélectriques fondamentales du matériau.

De plus, le dispositif de vieillissement mis en place permet d'effectuer des vieillissements électro-thermiques sur des échantillons de résine chargée. Les techniques expérimentales décrites ici doivent également permettre de caractériser ce vieillissement.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS

Introduction

Les mesures réalisées à partir des techniques expérimentales décrites précédemment sont présentées dans cette partie.

Dans un premier temps, les signaux bruts des mesures de charges d'espace et les mécanismes physiques conduisant à ces signaux sont décrits. Le traitement des données nécessaire à la détermination des quantités de charges et distributions du champ électrique est également détaillé.

Des mesures préliminaires avec les différents échantillons et matériaux ont d'abord été effectuées.

Le développement de charges d'espace lors de polarisations longues a ensuite été étudié dans la résine pure, en-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse. A partir de ces mesures, les densités de charges en volume et distorsions du champ électrique sont évaluées.

Par la suite, les mesures de courants sont présentées. Cette partie porte sur les courants transitoires et/ou permanents intervenant dans les matériaux, matrice et composite, lors de la mise sous tension continue.

Enfin, les résultats obtenus lors de la caractérisation des échantillons placés en vieillissement électro-thermique sont donnés. Cette caractérisation est réalisée à partir des trois techniques décrites au chapitre précédent.

III.1 Mesures préliminaires de charges d'espace

III.1.1 Description des mesures brutes

III.1.1.1 Signal brut

La propagation de l'onde acoustique, générée par l'impulsion laser, dans un système électrode-isolant-électrode peut être schématisé comme sur la figure III.1(a). A chaque interface, une partie de l'onde incidente est décomposée en une partie transmise et une partie réfléchie.

Les mesures de charges d'espace qui suivent n'utilisent que la première traversée de l'isolant par l'onde de pression, représentée par le chemin entre E_1^0 et R_1^1 sur la figure. Ainsi, pour que la mesure ne soit pas perturbée, la durée de l'aller-retour dans l'électrode (entre E_1^0 et E_2^0) doit être supérieure à la durée de la traversée de l'isolant. La figure III.1(b) représente une mesure sur un enrobage d'épaisseur 0,5 mm sous champ. Les pics observés correspondent aux différents passages de l'onde de pression sur les interfaces électrode-résine tels que notés sur la figure III.1(a). L'entrée de l'onde dans l'isolant est observée par le premier pic à $t=660$ ns. Ce délai constitue le temps nécessaire à l'onde pour atteindre l'isolant, l'acquisition étant déclenchée au départ de l'impulsion lumineuse ($t=0$). Il varie avec le type d'échantillon utilisé (plaque ou enrobage) et l'épaisseur d'électrode. Le pic dû à l'entrée de l'onde de pression dans l'isolant après un aller-retour dans l'électrode d'entrée intervient à $t=1874$ ns, soit 1036 ns après le pic de sortie R_1^1 observé à 836 ns.

A partir des temps de parcours et des épaisseurs de matériaux, les vitesses de propagation de l'onde acoustique dans l'électrode (aluminium) et dans l'isolant (époxy) peuvent être calculées :

- dans l'aluminium, le temps de parcours est de 1214 ns pour un aller-retour dans une épais-

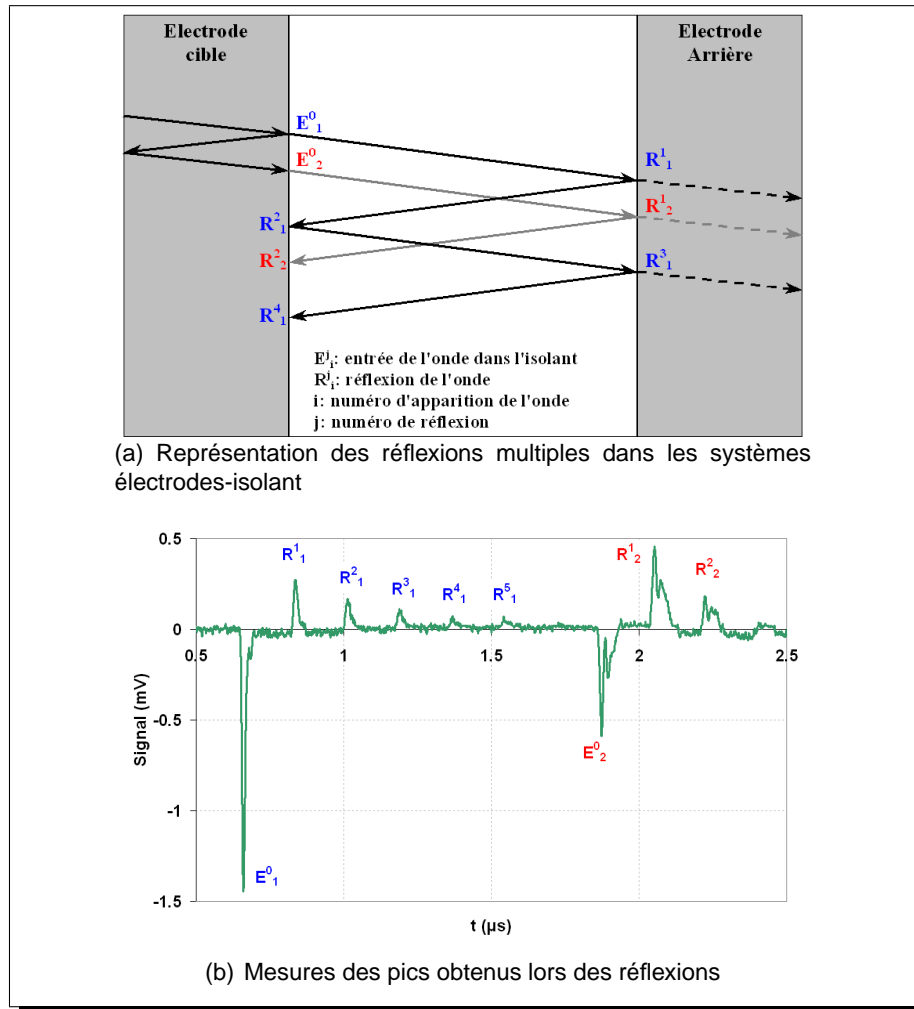


Figure III.1: Réflexions de l'onde de pression dans les échantillons

seur de 3,8 mm. La vitesse vaut donc

$$v_{Al} = \frac{d}{t} = \frac{2 \times 3,8 \cdot 10^{-3}}{1,21 \cdot 10^{-6}} \approx 6300 \text{ m.s}^{-1}$$

Cette valeur correspond, à moins de 2% près, à la valeur donnée pour la vitesse du son dans l'aluminium [116].

- dans la résine, le temps de traversée est d'environ 180 ns pour un épaisseur de 0,5 mm soit une vitesse de propagation

$$v_R = \frac{d}{t} \approx \frac{5 \cdot 10^{-4}}{180 \cdot 10^{-9}} = 2800 \text{ m.s}^{-1}$$

III.1.1.2 Exemples de mesure sur une plaque

Lors de mesures sur les plaques, le délai avant l'entrée de l'onde dans l'échantillon est d'environ 800 ns. Un exemple de mesure sur une plaque sous champ, exempte de charges en volume, est donné sur la figure III.2(a).

Les pics représentés correspondent aux charges portées par les électrodes. La tension appliquée à l'échantillon est positive. Compte tenu de la configuration du dispositif, l'onde acoustique pénètre dans le matériau par l'électrode reliée à la masse. Le premier pic correspond donc aux charges

négatives situées sur l'électrode de masse, le second aux charges positives situées sur l'électrode reliée à la haute tension.

Le pic d'entrée, en l'absence de charges en volume, donne une image de la forme de l'onde acoustique après sa propagation dans l'électrode cible. Cette onde est constituée d'une montée rapide et d'une traînée. L'onde se propage ensuite jusqu'à l'électrode de sortie. Pendant son parcours dans le matériau, l'onde est atténuée et élargie. A son arrivée sur l'électrode de sortie, la présence d'une fine couche d'air à l'arrière de la plaque induit une réflexion totale et une inversion de l'onde (voir § III.1.2.1). Du fait de ces deux phénomènes, le signal correspondant aux charges sur l'électrode de sortie, lorsqu'aucune charge n'est présente en volume, est doublé.

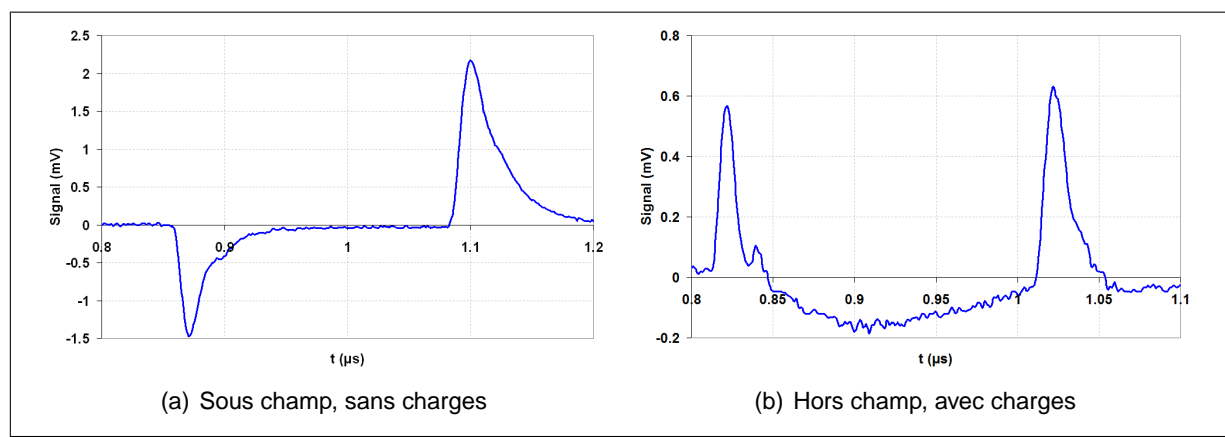


Figure III.2: Exemples de mesures sur des plaques

La détection de charges en volume est souvent difficile par des mesures sous champ, en particulier à cause de l'intensité du pic d'entrée. Les mesures hors champ sont donc réalisées après arrêt de la tension. Un exemple de mesure hors champ est donné pour une plaque sur la figure III.2(b). La présence de charges dans le volume de l'isolant induit des charges sur les électrodes. Cet exemple montre des charges positives induites sur chacune des électrodes par les charges négatives présentes en volume. Comme lors des mesures sous champ, le signal correspondant aux charges sur l'électrode de sortie est double. En l'absence de charges dans le volume, des charges peuvent toutefois être observées sur les électrodes. Ceci est dû à une polarisation rémanente du matériau étudié.

III.1.1.3 Exemples de mesure sur un enrobage

La figure III.3 représente comme dans le cas précédent des mesures dans un enrobage sous champ exempt de charges en volume (a) et hors champ en présence de charges en volume (b). L'entrée de l'onde de pression dans les enrobages intervient plus tôt que dans les plaques, à $t \sim 600$ ns. Lors des mesures sous champ, la pénétration de l'onde de pression dans l'isolant se traduit par l'apparition du pic d'entrée. La surface de ce pic est proportionnelle à la quantité de charges portées par l'électrode et son allure est l'image du profil de l'onde de pression.

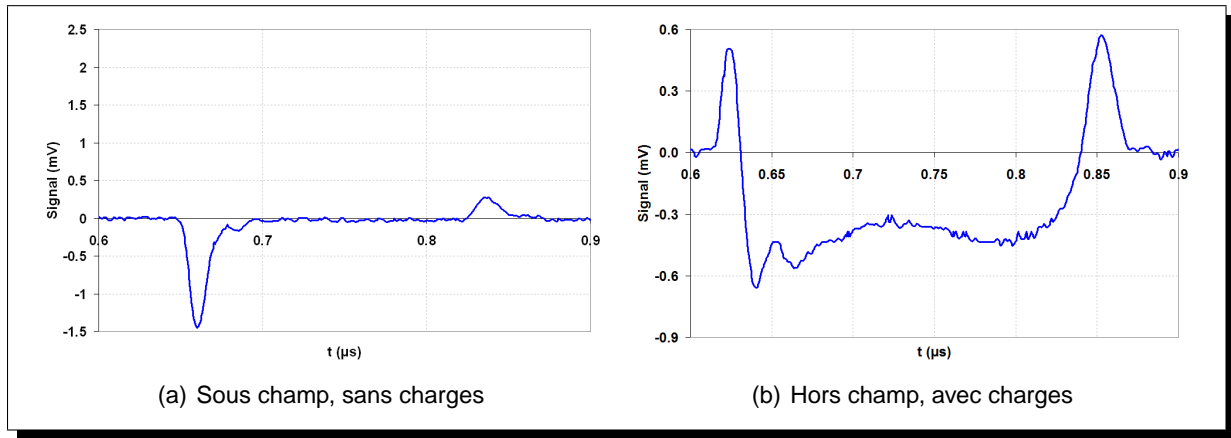


Figure III.3: Exemples de mesures sur des enrobages

Après propagation de l'onde dans l'isolant, celle-ci arrive sur l'électrode haute tension (chargée positivement). A l'interface, une partie de l'onde est transmise dans l'électrode, l'autre réfléchi (voir § III.1.2.1). Contrairement à ce qui se passe dans les plaques, l'onde réfléchi n'est pas inversée et dans ce cas, le signal dû à l'onde réfléchi se soustrait à celui dû à l'onde transmise. Il en résulte une diminution du signal correspondant aux charges sur cette électrode, donc un pic de sortie atténué. La différence avec les mesures sur les plaques, pour lesquelles l'onde est totalement réfléchi et inversée, est mise en évidence par la comparaison des figures III.2(a) et III.3(a) dont les échelles sont identiques.

III.1.2 Considérations acoustiques

La détermination des densités de charge en volume nécessite de connaître l'évolution de l'onde acoustique lors de sa propagation dans l'échantillon. Les phénomènes à considérer sont :

- la réflexion de l'onde sur l'électrode de sortie ;
- son atténuation pendant la propagation dans l'isolant.

III.1.2.1 Réflexions aux interfaces électrode-résine

Les coefficients, en amplitude, de réflexion (R_A) et de transmission (T_A) acoustique sont obtenus à partir des impédances acoustiques Z , lors du passage d'une onde d'un milieu 1 dans un milieu 2 par :

$$R_A = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad \text{et} \quad T_A = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1}$$

Les vitesses déterminées en III.1.1.1 permettent de déduire les impédances acoustiques de l'aluminium (Z_{Al}) et de la résine pure (Z_R), l'impédance acoustique étant obtenue par

$$Z = \rho \times v$$

où ρ est la masse volumique du matériau et v la vitesse de propagation du son dans ce matériau. On a alors, avec $\rho_{Al}=2,70 \text{ kg/m}^3$ et $\rho_R=1,2 \text{ kg/m}^3$:

$$Z_{Al} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1} = 17 \text{ MRa} \quad \text{et} \quad Z_R = 3,4 \cdot 10^6 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1} = 3,4 \text{ MRa}$$

Compte tenu des géométries d'échantillons, deux cas doivent être considérés pour les phénomènes de réflexion à la sortie de l'échantillon.

a) Cas des plaques

Dans le cas des plaques, l'épaisseur de l'électrode est faible ($\sim 1 \mu\text{m}$), très inférieure à la largeur de l'impulsion de pression après propagation dans l'électrode cible et dans l'épaisseur de résine (quelques dizaines de μm). Cela permet du point de vue acoustique de négliger l'épaisseur d'électrode et de considérer que l'interface sépare l'isolant et l'air. Les impédances acoustiques des milieux étant 3,4 MRa pour la résine et $4 \cdot 10^{-4}$ MRa pour l'air, on obtient

$$R_A = \frac{4 \cdot 10^{-4} - 3,4}{4 \cdot 10^{-4} + 3,4} \approx -1 \quad \text{et} \quad T_A = \frac{2 \times 4 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-4} + 3,4} \approx 0$$

La valeur de R_A induit d'une part une réflexion totale et d'autre part une inversion de l'onde de compression en onde de dilatation. Ceci explique que l'amplitude du signal pour le pic de sortie est double lors des mesures sur les plaques.

b) Cas des enrobages

Dans le cas des enrobages, l'épaisseur d'aluminium est de plusieurs millimètres, les coefficients de réflexion et de transmission sont donc calculés à partir des impédances de la résine et de l'aluminium :

$$R_A = \frac{17 - 3,4}{17 + 3,4} = 0,67 \quad \text{et} \quad T_A = \frac{2 \times 17}{17 + 3,4} = 1,67$$

Le signal en sortie de l'échantillon est donc la différence entre le signal dû à l'onde incidente et le signal dû à l'onde réfléchie. Si I_i est l'amplitude de l'onde incidente, alors l'amplitude de l'onde réfléchie est

$$I_r = R_A \times I_i$$

et l'amplitude du signal mesuré vaut

$$I = I_i - I_r = I_i \times (1 - R_A) = \frac{I_i}{3,0}$$

Le signal mesuré est donc à multiplier par 3 pour obtenir le signal dû à l'onde incidente.

III.1.2.2 Atténuation de l'onde acoustique dans la résine

Le calcul de l'atténuation nécessite de prendre en compte la réflexion à la sortie de l'échantillon. Dans un enrobage, l'amplitude du pic de sortie (notée I) est la différence entre le signal dû à l'onde incidente (I_i) et le signal dû à l'onde réfléchie (I_r)

$$I = I_i - I_r$$

Le signal dû à l'onde incidente vaut donc (voir paragraphe précédent)

$$I_i = 3,0 \times I$$

À partir de la valeur de I_i , l'atténuation de l'onde pendant la traversée du matériau peut être calculée. Sur un enrobage d'épaisseur 0,5 mm, l'amplitude du pic d'entrée (A) est mesurée à 0,645 mV, celle du pic de sortie (I) à 0,159 mV. Alors le signal en sortie dû à l'onde incidente vaut :

$$I_i = 0,159 \times 3,0 = 0,477 \text{ mV}$$

L'atténuation de l'onde est définie par :

$$I_i = A \cdot e^{(-\alpha \cdot l)} \quad (\text{III.1})$$

avec

l la distance parcourue dans le matériau,

α le coefficient d'atténuation de l'onde dans la résine.

Alors

$$\alpha = -\frac{1}{l} \cdot \ln \frac{I_i}{A} = 0,60 \text{ mm}^{-1}$$

Ce résultat a été confirmé par des mesures sur des enrobages d'épaisseur 1 mm et des plaques de différentes épaisseurs.

III.1.3 Traitement des données

III.1.3.1 Calcul des densités de charges

A partir des paramètres déterminés précédemment, le traitement des mesures brutes pour obtenir les densités volumiques de charges est établi suivant différentes étapes. Le calcul utilisé ne prend pas en considération l'élargissement de l'onde de pression lors de sa propagation dans l'isolant.

a) Conversion temps de parcours de l'onde/épaisseur

Pour convertir le signal enregistré en densité volumique de charges en fonction de l'épaisseur, il est tout d'abord nécessaire de convertir l'échelle des abscisses, c'est à dire passer d'une mesure en fonction du temps à une mesure en fonction de la distance. Pour cela, sur les mesures brutes, les électrodes doivent être localisées. Plusieurs options sont possibles pour choisir le début et la fin du signal. Ils peuvent être matérialisés par le début, le maximum ou la fin des pics d'entrée et de sortie. Cependant, il peut être difficile de localiser la fin des pics, en particulier pour le pic d'entrée lors de mesures sous champ ou pour le pic sortie sur les enrobages (réflexion du signal). L'épaisseur étant connue, l'abscisse des points de mesures peut ensuite être convertie par :

$$z_i = \frac{t_i}{t_n - t_0} \times z$$

avec :

t_0, t_n les temps correspondant respectivement au début et à la fin du signal sur l'échelle en temps,

z l'épaisseur de l'échantillon,

t_i, z_i l'abscisse du $i^{\text{ème}}$ point de mesure respectivement sur l'échelle en temps et sur l'échelle en épaisseur.

Le signal est alors représenté en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. La figure III.4 représente le signal avant (a) et après (b) la conversion temps/épaisseur.

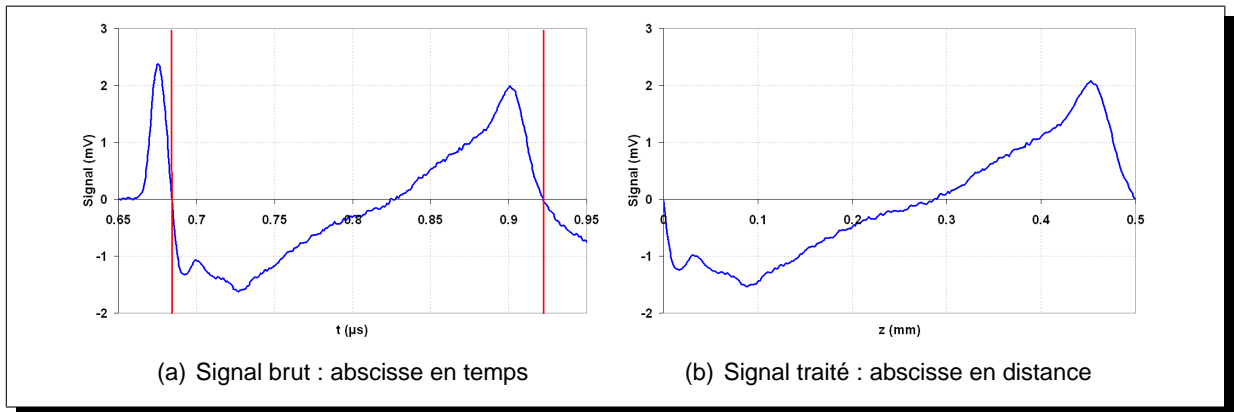


Figure III.4: Mesures hors champ sur un enrobage après 2 heures de polarisation à 55°C

b) Correction de l'atténuation

La correction de l'atténuation de l'onde de pression peut alors être effectuée grâce à l'équation III.1, α étant connu. L'amplitude corrigée (A_{corr}) à l'épaisseur z_i est obtenue à partir de l'amplitude initialement mesurée (A_{ini}) par :

$$A_{corr} = A_{ini} \times e^{(\alpha \cdot z_i)}$$

La correction du signal utilisé à titre d'exemple est représentée sur la figure III.5.

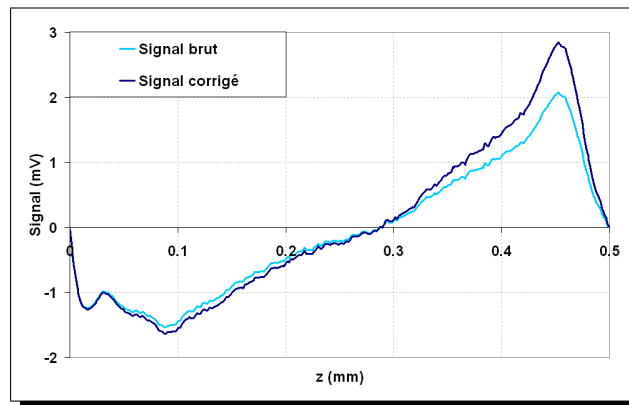


Figure III.5: Correction de l'atténuation de l'onde de pression

c) Conversion signal/charge

La conversion du signal mesuré en densité de charges se décompose en deux étapes :

1. L'étalonnage : le signal mesuré (en mV) est obtenu par le déplacement de charges contenues sur une surface S correspondant à la surface du faisceau laser. La correspondance entre signal mesuré et quantité de charges déplacées est basée sur le déplacement des charges situées sur l'électrode d'entrée lors d'une mesure sous champ, sans charge en volume. La quantité de charges déplacées est évaluée par :

$$Q = C \times V$$

où V est la tension appliquée et C est la capacité du condensateur plan dont la surface est égale à la surface du faisceau laser. Le signal généré par le déplacement de ces charges est le pic représenté sur la figure III.6 correspondant au pic d'entrée obtenu sur un échantillon d'épaisseur 0,5 mm sous une tension de 1 kV. La conversion temps/distance est effectuée à partir de la vitesse de propagation dans l'isolant (voir § III.1.1.1). La surface du pic correspond donc à une densité de charge en surface connue.

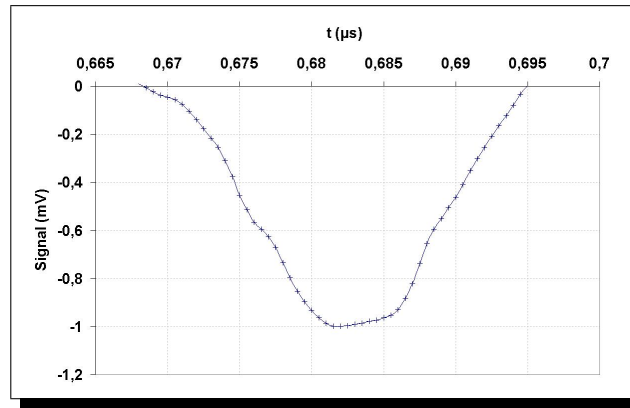


Figure III.6: Pic d'entrée obtenu immédiatement après mise sous tension (1 kV) d'un échantillon d'épaisseur 0,5 mm

2. La conversion de la mesure : la correspondance entre la surface sous la courbe et la densité de charges a été déterminée au cours de l'étalonnage. Le signal peut donc être converti en densité de charge en considérant la surface sous la courbe entre chaque point de mesure. La grandeur obtenue est alors une densité de charges par unité de surface. La densité volumique de charges est obtenue en divisant cette densité de charges en surface par l'épaisseur dz parcourue par l'onde de pression entre deux points de mesures. Ce traitement se traduit par une proportionnalité entre le signal corrigé et la densité volumique de charges :

$$\rho(z_i)_{(\mu C/cm^3)} = 2,3 \times I(z_i)_{(mV)}$$

La conversion du signal (corrigé) représenté sur la figure III.5 est donnée sur la figure III.7.

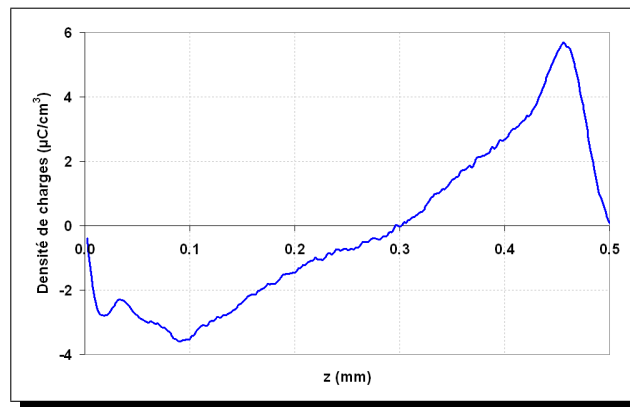


Figure III.7: Densité de charges calculée à partir du signal corrigé de la figure III.5

Remarque : Le niveau de bruit observé pour des mesures à 2 kV/mm montre que la limite de sensibilité de la mesure est de l'ordre de 0,05-0,1 $\mu C/cm^3$, ce qui offre une

marge d'amélioration d'un facteur 5 à 10 par rapport à la sensibilité de $0,01 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ donnée par Ditchi [103] ou Laurent [54].

III.1.3.2 Calcul du champ électrique

A partir de la densité de charges dans le volume de l'isolant, le champ électrique généré par les charges d'espace peut être calculé en utilisant l'équation de Poisson (équation I.15) donnée au paragraphe I.3.2.3 :

$$\text{div } E(z) = \frac{\rho(z)}{\varepsilon}$$

Les mesures étant réalisées hors champ, les conditions aux limites imposent une tension nulle aux bornes de l'isolant :

$$\int_0^L E(z) dz = 0$$

L'intégration des densités de charges est réalisée par la somme de la surface entre chaque point de mesure, soit

$$E(z_i) = E(z_{i-1}) + \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \times \frac{\rho_{i+1} + \rho_i}{2} \times (z_{i+1} - z_i)$$

La distribution dans l'épaisseur du champ électrique est représentée sur la figure III.8(a). Sur la figure III.8(b), cette distribution est rapportée au champ appliqué pendant la polarisation.

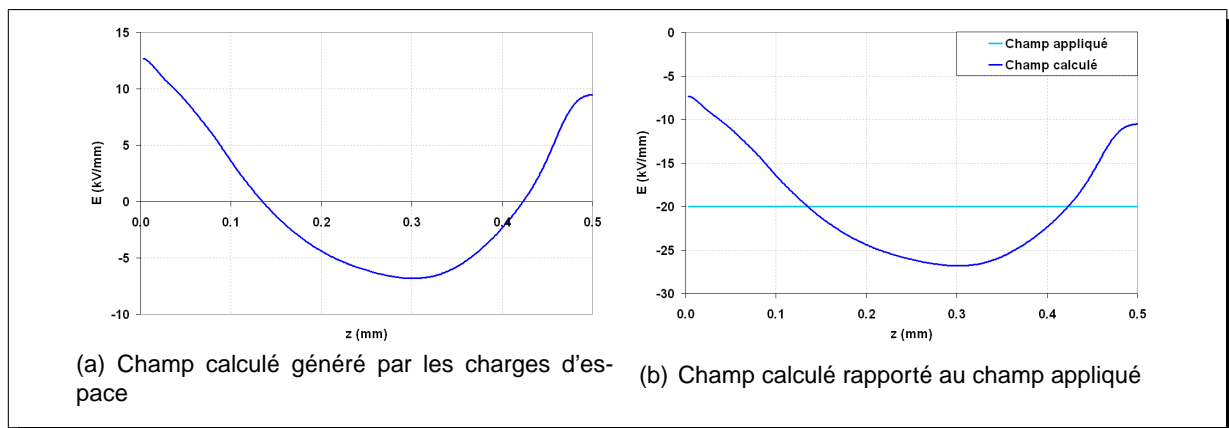


Figure III.8: Représentation du champ électrique calculé dans le cas de la distribution de charges de la figure III.7

III.1.4 Influence du type d'échantillon sur les mesures de charges d'espace

Ces mesures ont été réalisées sur les deux types d'échantillon, plaques et enrobages, à 40, 55 et 80°C. Les mesures présentées sont essentiellement des mesures hors champ car le pic d'entrée lors des mesures sous champ masque les charges éventuelles en volume.

Les champs appliqués varient entre 5 et 20 kV/mm pour les plaques et entre 5 et 35 kV/mm pour les enrobages.

III.1.4.1 Protocole de mesure

Après mise en place de l'échantillon et stabilisation en température, une tension continue est appliquée pendant 5 minutes. Le déroulement de l'expérience est représenté sur la figure III.9.

Une première mesure est réalisée sous champ immédiatement après application de la tension (~ 20 s). Deux autres mesures sous champ sont effectuées après 2 et 5 minutes de polarisation. Après la dernière mesure sous champ, des mesures hors champ sont alors réalisées toutes les 2 minutes jusqu'à la disparition des charges éventuellement présentes dans le volume du matériau.

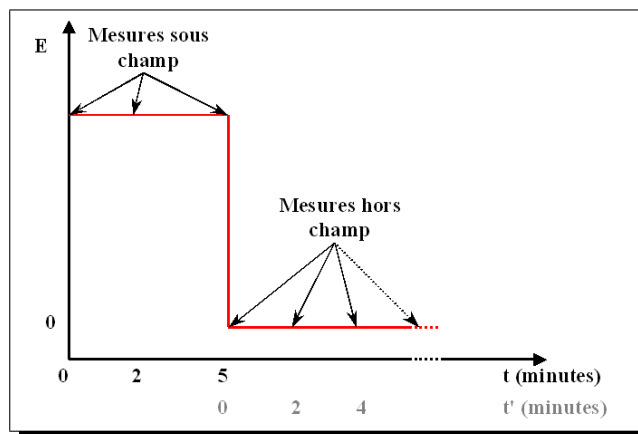


Figure III.9: Protocole de mesure lors des polarisations courtes

III.1.4.2 Plaques

a) à 40°C

Les mesures hors champ à 40°C sont représentées sur la figure III.10. Les mesures ont été effectuées quelques secondes (a) et 2 minutes (b) après la mise hors champ.

La présence d'homocharges, positives et négatives, se distingue à partir de 10-15 kV/mm. A 5 kV/mm, le signal est presque perdu dans le bruit de mesure. La quantité de charges observée dans le volume de la plaque augmente lorsque le champ appliqué augmente.

Après deux minutes hors champ, la présence d'homocharges à 15 et 20 kV/mm est confirmée par un pic positif induit sur la cathode. Un pic négatif en sortie, induit par les homocharges positives, devrait être observé. A la sortie de l'échantillon, l'onde de pression s'est étalée et se réfléchit totalement. Ces deux phénomènes contribuent à l'absence de pic induit sur l'électrode de sortie. Cependant, on peut observer un "creux" dans le signal correspondant à l'arrivée de l'onde sur l'électrode de sortie (à $t=1,06 \mu\text{s}$ sur la figure III.10(b)).

b) à 55°C

A 55°C, la distribution des charges d'espace observées dans les plaques est différente de celle obtenue à 40°C. Les mesures hors champ après polarisation aux différents champs sont représentées sur la figure III.11.

Pour toutes les valeurs de champ appliquées (de 5 à 20 kV/mm), seules des charges négatives sont présentes dans le volume. La présence des charges négatives en volume induit sur chacune des électrodes des charges positives.

L'évolution des charges dans le temps après la mise hors champ montre qu'en moins de 10 minutes, le signal est redevenu quasiment plat, signe que toutes les charges se sont écoulées.

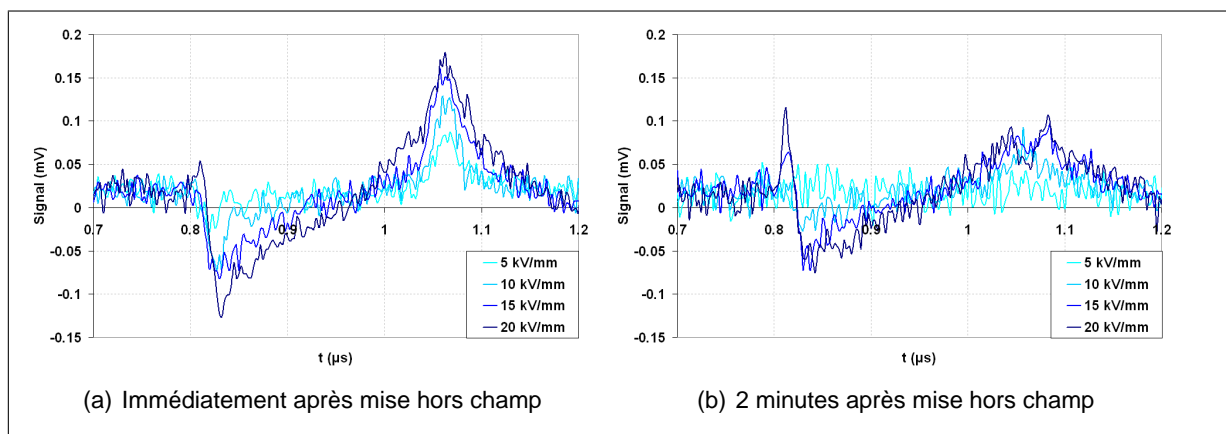


Figure III.10: Mesures hors champ après 5 minutes de polarisation à différents champs sur une plaque à 40°C

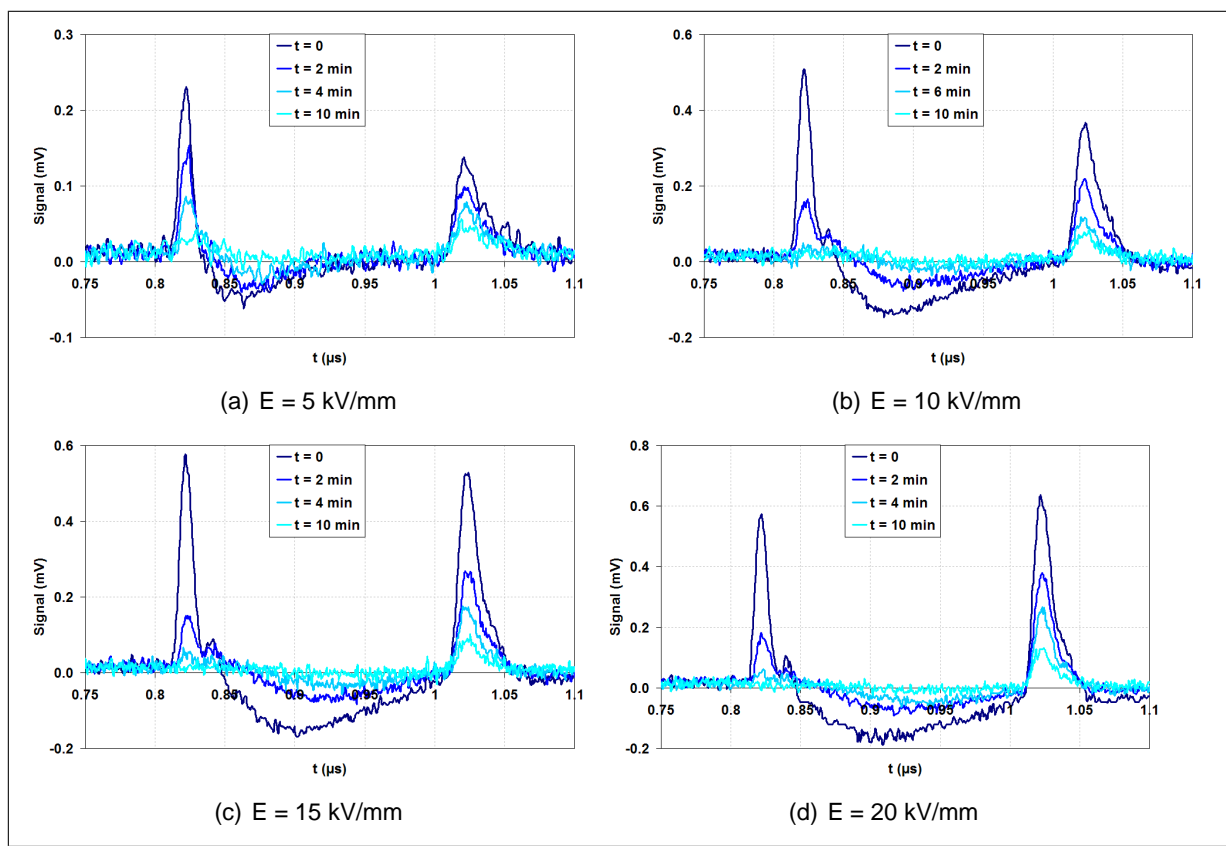


Figure III.11: Mesures à différents instants après mise hors champ après 5 minutes de polarisation d'une plaque à 55°C

Sur la figure III.12 sont regroupées les mesures réalisées immédiatement après la mise en court-circuit aux différents champs. Lorsque le champ appliqué augmente, la quantité de charges en volume augmente et se répartit plus uniformément de la cathode vers tout le volume inter-électrodes. Cette évolution est soulignée par l'augmentation des pics induits à l'entrée et à la sortie : les hauteurs des deux pics augmentent mais celle du pic de sortie augmente proportionnellement plus.

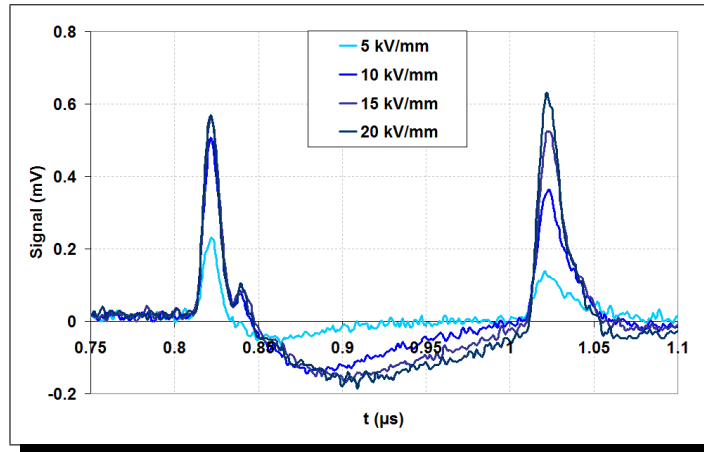


Figure III.12: Mesures hors champ après 5 minutes de polarisation à différents champs sur une plaque à 55°C

c) à 80°C

Les mesures sur les plaques à 80°C, présentées sur la figure III.13 sont des mesures sous champ.

Après 5 minutes de polarisation, on observe à 5 kV/mm des charges négatives dans toute l'épaisseur de l'échantillon, plus importantes au voisinage de la cathode. Lorsque le champ est augmenté à 10 kV/mm, la quantité de charges négative diminue et celles-ci sont plus proches de l'anode. Puis pour des champs de 15 et 20 kV/mm, les signaux en volume deviennent nuls, aucune charge n'est observée en volume.

Les mesures hors champ réalisées à 80°C ne sont pas présentées : aucun signal, ni en volume ni sur les électrodes, n'a été observé, même quelques secondes après la mise hors champ.

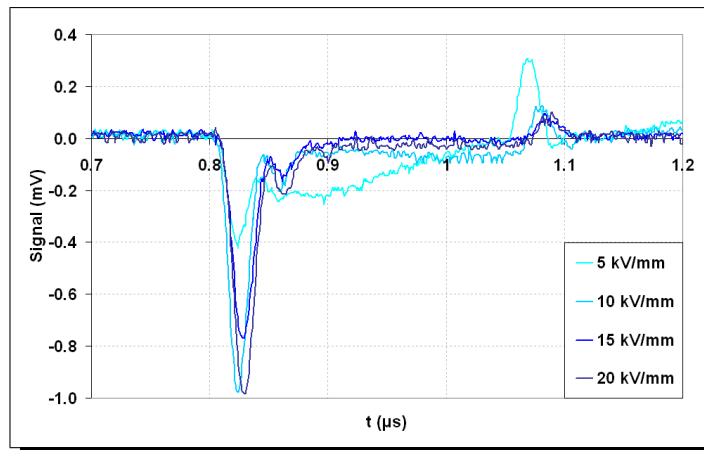


Figure III.13: Mesures sous champ après 5 minutes de polarisation à différents champs sur une plaque à 80°C

III.1.4.3 Enrobages

a) à 40°C

Les mesures hors champ réalisées à 40°C quelques secondes (~20 s) après la mise hors champ sont présentées sur la figure III.14 pour quelques valeurs de champs.

Ces mesures présentent des similarités avec celles réalisées sur les plaques à la même température. Des signaux correspondant à des homocharges négatives et positives se distinguent du bruit de mesure à partir d'un champ de 20 kV/mm au lieu de 10 kV/mm pour les plaques. A cause de la faible concentration de charges, l'effet de la polarisation sur les charges induites aux électrodes est ici dominant. Lorsque l'échantillon est hors champ, ces charges sont toujours observées après une dizaine de minutes alors que les signaux aux électrodes diminuent.

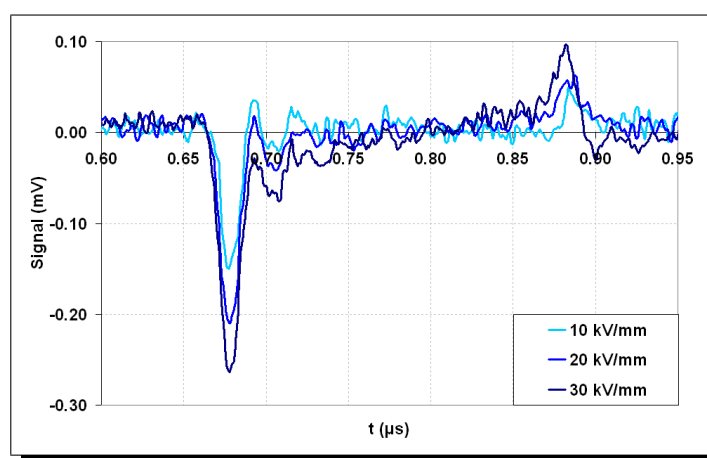


Figure III.14: Mesures hors champ après 5 minutes de polarisation à différents champs sur un enrobage à 40°C

b) à 55°C

A 55°C, les mesures réalisées hors champ peuvent être classées en trois domaines de champ électrique :

$E \leq 15 \text{ kV/mm}$: les signaux présentent des pics aux électrodes, négatif à la cathode et positif à l'anode. Le signal en volume est nul.

$15 \text{ kV/mm} \leq E \leq 25 \text{ kV/mm}$: comme pour le domaine de champ précédent, seuls des pics aux électrodes sont observés. Leurs amplitudes sont cependant beaucoup plus importantes : l'amplitude du pic à la cathode est multipliée par 5 entre 10 et 25 kV/mm (alors que le champ est multiplié par 2,5).

$E \geq 30 \text{ kV/mm}$: des hétérocharges sont observées à proximité de chaque électrode. Les pics sur les électrodes sont donc beaucoup plus importants car ils sont la somme des charges dues à la polarisation et des charges induites par les hétérocharges.

L'évolution des signaux après la mise hors champ de l'échantillon montre que les charges présentes sur les électrodes s'annulent en quelques minutes lorsque $E \leq 25 \text{ kV/mm}$. En revanche, les hétérocharges observées sont très stables et subsistent plusieurs heures (à 55°C) voire plusieurs

jours (après arrêt de l'étuve et diminution de la température jusqu'à l'ambiante). Les charges induites sur les électrodes restent également visibles.

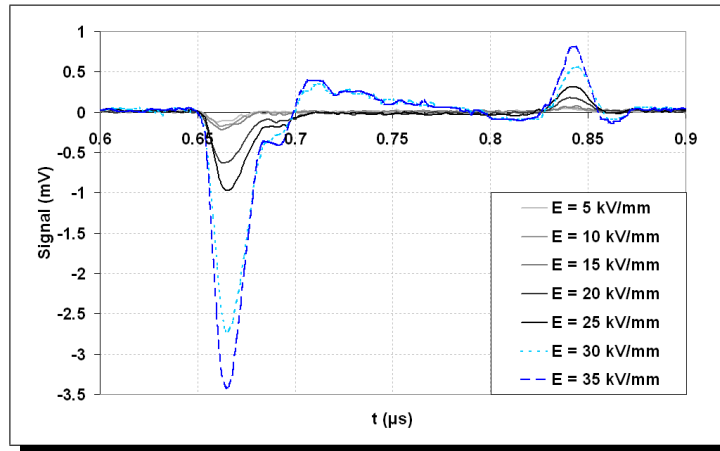


Figure III.15: Mesures hors champ après 5 minutes de polarisation à différents champs sur un enrobage à 55°C

c) à 80°C

Comme à 55°C, les mesures hors champ réalisées à 80°C mettent en évidence différents comportements en fonction du champ appliqué. Ainsi sur la figure III.16, deux domaines de champ électrique sont distingués :

$E \leq 15$ kV/mm : des charges négatives en faible quantité sont observées dans tout le volume de l'échantillon. Ces charges sont plus importantes à proximité des électrodes.

$E \geq 20$ kV/mm : les charges, toujours uniquement négatives, sont beaucoup plus importantes : le signal est multiplié par trois au voisinage de la cathode, par 4 au voisinage de l'anode.

L'évolution des signaux dans le temps après la mise hors champ, montre que les charges diminuent et que le signal devient nul en quelques minutes.

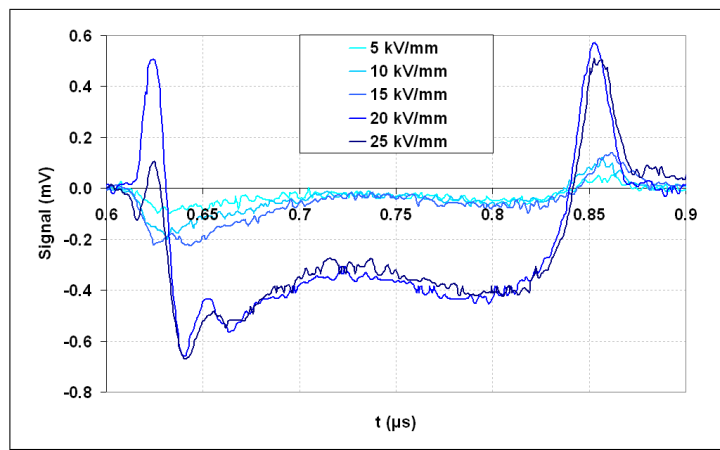


Figure III.16: Mesures hors champ après 5 minutes de polarisation à différents champs sur un enrobage à 80°C

III.1.4.4 Mesures sur des plaques lisses à 55°C

Des mesures ont par la suite été réalisées sur des plaques "lisses" de manière à observer l'influence de la rugosité des électrodes sur la génération de charges d'espace. Celles-ci ont été fabriquées dans un moule dont les parois sont polies. Ces plaques ont été métallisées par le même procédé que les précédentes.

Ces mesures de charges d'espace sont présentées sur la figure III.17. Elles sont comparables aux mesures réalisées sur les plaques à la même température : des charges négatives sont observées dans une grande partie de l'épaisseur à partir de la cathode. Une faible quantité de charges positives est cependant détectée au voisinage de l'anode.

La quantité de charges négatives augmente lorsque le champ électrique augmente (de 5 à 10 kV/mm) alors que la quantité de charges positives est constante. Ceci est confirmé par l'augmentation du pic positif induit sur l'électrode de sortie.

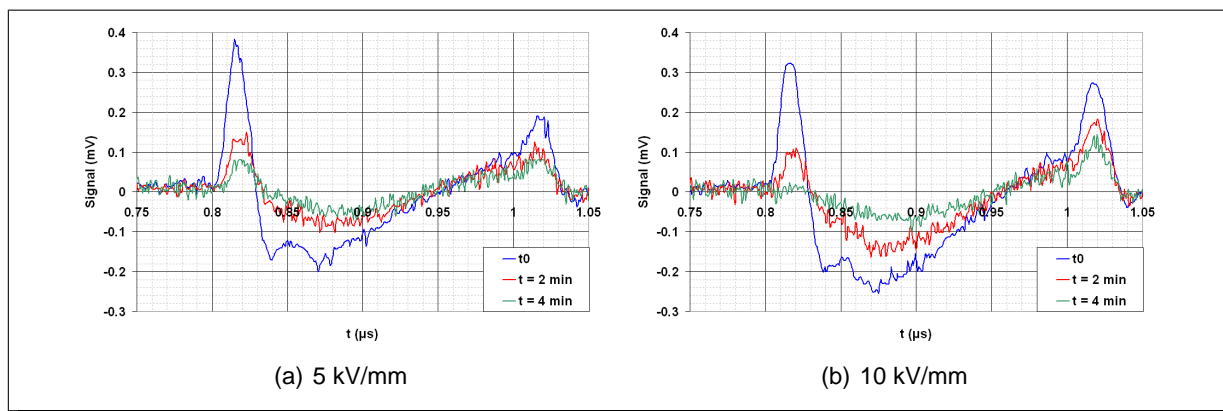


Figure III.17: Mesures hors champ sur des plaques "lisses" à 55°C après 5 minutes de polarisation

III.1.5 Influence du matériau

III.1.5.1 Mesures dans la résine chargée

a) Mesures préliminaires

Le matériau étudié étant utilisé sous sa forme composite dans les applications électrotechniques et lors des vieillissements, des mesures de charge d'espace ont été réalisées sur ce type de matériau. Les mesures n'ont pu apporter les informations attendues du fait de la présence de la silice. Les signaux obtenus sont tels que celui représenté sur la figure III.18. La traversée du matériau par l'onde de pression génère une suite d'oscillations, même sur un échantillon vierge de toute contrainte électrique.

Pour un même échantillon, la position des oscillations est reproductible comme le montre la figure III.19(a). Cette figure représente des mesures hors champ réalisées sur un même échantillon avant une polarisation (t_0) et après 1 et 2 heures de polarisation. Cependant, cette reproductibilité ne suffit pas pour traiter les signaux à partir d'une "empreinte" obtenue sur l'échantillon vierge : sur la figure III.19(b), la mesure à t_0 a été déduite des deux autres. Les oscillations subsistent malgré ce traitement.

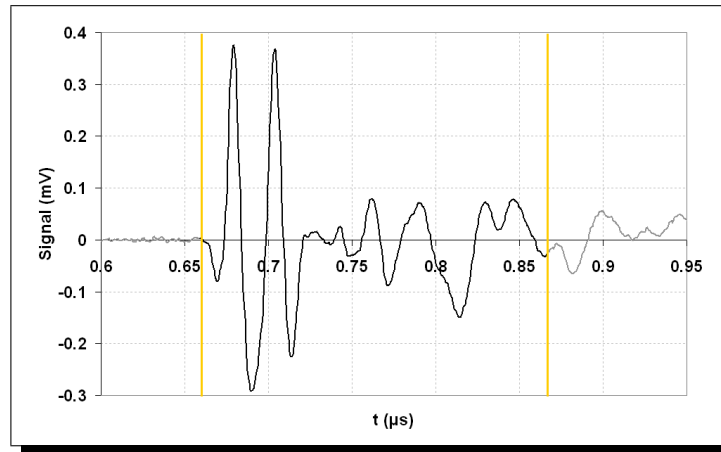


Figure III.18: Exemple de mesure obtenue avec la résine chargée

Toutefois, une information est obtenue à partir de ces signaux. L'échantillon ayant été polarisé comme décrit en II.4.1, l'électrode de gauche était polarisée négativement. Or après 1 et 2 heures de polarisation, un pic de charges induites positives est observé sur cette même électrode. Ceci démontre la présence de charges négatives dans le volume du matériau. C'est par l'observation de ce pic éventuel de charges induites sur l'électrode d'entrée que seront caractérisés les échantillons prélevés au cours du vieillissement électro-thermique.

b) Recherche de l'origine des oscillations

La présence de la silice produit des oscillations dans le signal de mesure de charges d'espace. L'origine de ces oscillations a été recherchée par l'expérience suivante : Deux plaques, l'une de matrice, l'autre de composite, ont été accolées l'une à l'autre à l'aide du gel couplant utilisé pour les mesures sur les plaques. La présence du gel limite ainsi la réflexion possible à l'interface entre les deux plaques. Le dispositif est représenté sur la figure III.20.

Dans un premier temps, des mesures ont été faites en disposant la plaque de résine pure du côté du laser, l'onde de pression traversant la matrice d'abord, le composite ensuite. Le signal obtenu est représenté sur la figure III.21(a). Cette mesure a été réalisée hors champ avant toute contrainte électrique. Les oscillations ne peuvent donc être issues de réflexions atteignant les électrodes chargées, mais sont dues à la contrainte mécanique elle-même dans la résine chargée. Un comportement piézoélectrique de la silice peut être à l'origine de ces oscillations : la contrainte mécanique sur les grains de silice crée des plans de charges aux interfaces silice-résine. Le comportement piézoélectrique de la silice utilisée est confirmé par une analyse de diffraction de rayons X (annexe B), la structure cristalline identifiée est celle du quartz, piézoélectrique. Sur cette même analyse est reporté le spectre de diffraction d'une silice utilisée dans des élastomères silicones dans lesquels les mesures de charges d'espace ne présentent pas d'oscillation [117]. Dans ce cas, le spectre de diffraction ne présente aucun pic, la silice est amorphe.

Ensuite, le système de plaque a été inversé, l'onde de pression traversant d'abord le composite, puis la matrice. Le résultat est représenté sur la figure III.21(b). Dans ce cas, le signal correspondant au passage de l'onde de pression dans la résine pure présente également des oscillations,

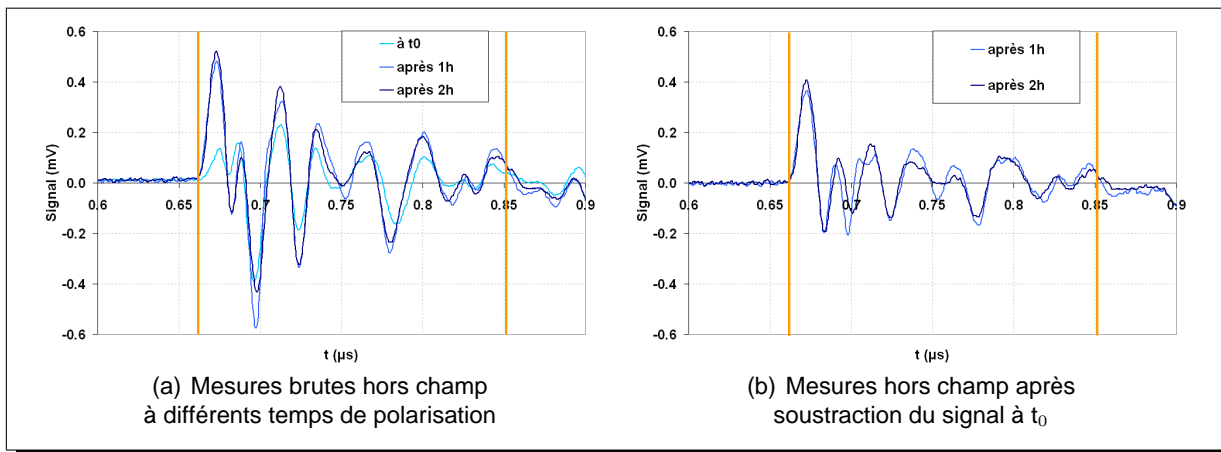


Figure III.19: Essai de traitement des mesures sur la résine chargée : la mesure à t_0 est soustraite aux autres mesures.

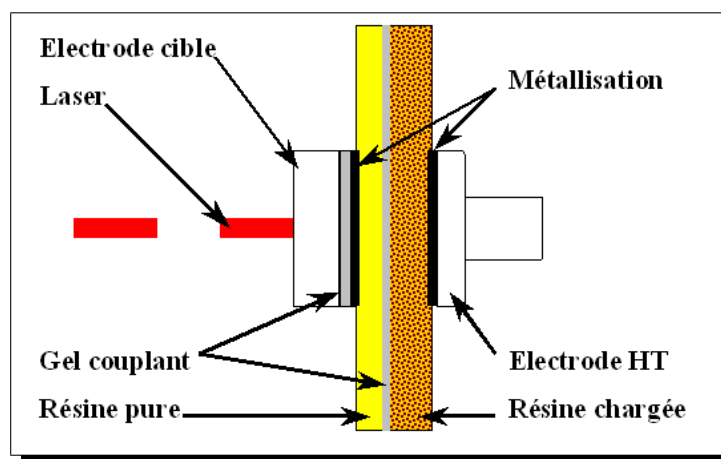


Figure III.20: Montage des deux plaques accolées pour la mesure de charges d'espace

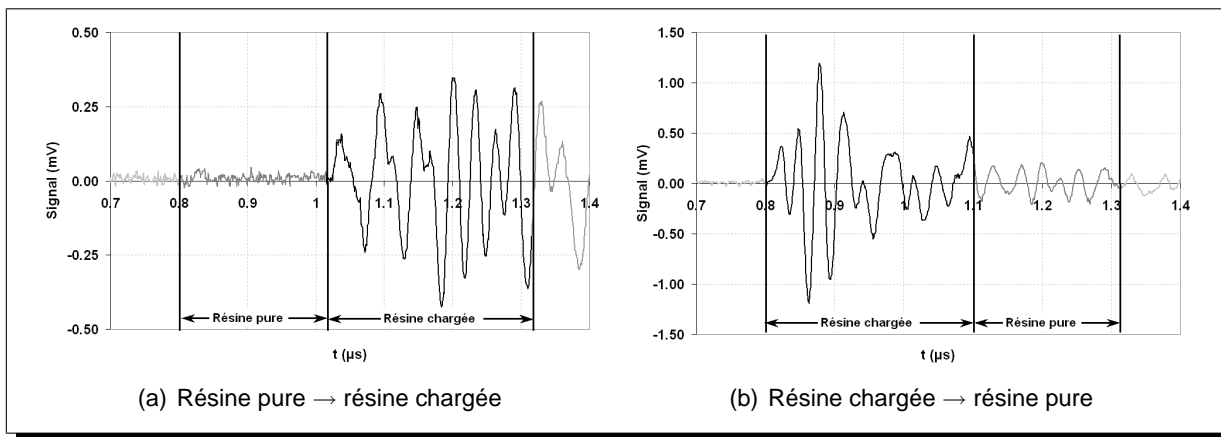


Figure III.21: Mesures sur deux plaques jointes par du gel couplant

suggérant que tout ou partie du courant enregistré lors de la propagation de l'onde dans la résine pure est dû à une fraction de l'onde pression toujours présente dans le composite.

Ceci peut provenir de réflexions multiples aux interfaces résine/silice et/ou d'une réflexion à l'interface entre les deux plaques. Cependant dans ce dernier cas, les oscillations dans la résine pure devraient être l'image des oscillations dans la résine chargée, ce qui n'est pas le cas. De plus, le couplage acoustique entre les plaques est rendu correct par la présence du gel dont l'impédance acoustique (1,5-1,7 MRa) est voisine de celle de la résine (2-2,5 MRa). En revanche l'impédance acoustique de la silice (17 MRa) est très différente de celle de la résine, confirmant ainsi l'hypothèse de réflexions multiples. Celles-ci contribuent donc à la duplication des oscillations mais n'en sont pas à l'origine.

III.1.5.2 Influence d'un traitement sous vide

Des mesures de charges d'espace ont été réalisées à 80°C sur un échantillon conservé plusieurs semaines dans un dessiccateur à température ambiante. Les mesures représentées sur la figure III.22 ont été effectuées hors champ sur un enrobage après 5 minutes et 30 minutes de polarisation sous 10 kV/mm. Des hétérocharges positives, très localisées à proximité de la cathode sont détectées, leur quantité augmentant faiblement avec la durée de polarisation. Après 5 minutes, des charges négatives sont également observées dans l'épaisseur restante, la concentration diminuant lorsque la distance à la cathode augmente. Après 30 minutes, la concentration de charges négatives à proximité de l'anode augmente.

Après ces mesures, l'échantillon a été placé dans une enceinte sous vide ($\sim 10^{-2}$ mbar) à 80°C pendant 3 jours. Les mesures réalisées immédiatement après prélèvement de l'échantillon dans les mêmes conditions que précédemment sont données sur la figure III.23. Les hétérocharges positives ne sont alors plus observées après 5 minutes de polarisation. Celles-ci sont remplacées par des homocharges négatives. De même, des homocharges positives sont désormais détectées à proximité de l'anode à la place de charges négatives. Après 30 minutes de polarisation, les charges positives commencent à réapparaître en plus faible quantité, diminuant le signal des homocharges.

Ces mesures ont été renouvelées 24 heures plus tard. L'échantillon a été conservé dans l'air ambiant. Les hétérocharges positives sont de nouveau observables sur les mesures après 5 minutes, mais en quantité plus faible qu'avant le traitement (figure III.22). Après 30 minutes, les charges positives ont augmenté et le signal positif à proximité de l'anode a diminué.

Le traitement réalisé a donc pour effet d'ôter des espèces qui, lors de la mise sous champ et température, ont tendance à se dissocier et générer des charges d'espace, principalement de type hétérocharges. L'effet de ce traitement est limité dans le temps puisque après 24 heures dans l'air ambiant, les hétérocharges sont de nouveau observées. Ces différences conduisent à préciser que les échantillons caractérisés par la suite sont testés en équilibre avec l'air ambiant.

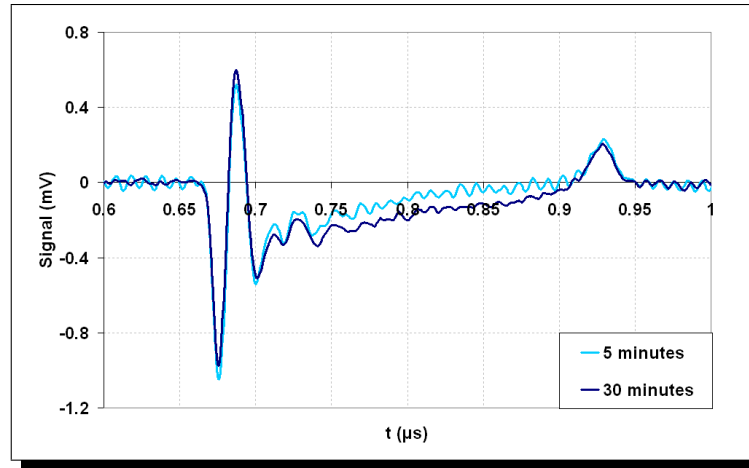


Figure III.22: Mesures hors champ sur un enrobage de résine pure plusieurs après fabrication (10 kV/mm, 80°C)

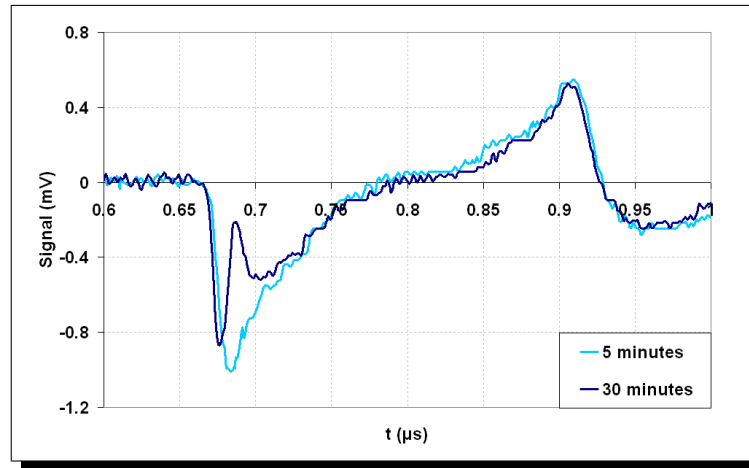


Figure III.23: Mesures hors champ sur un enrobage de résine pure immédiatement après traitement sous vide (10 kV/mm, 80°C)

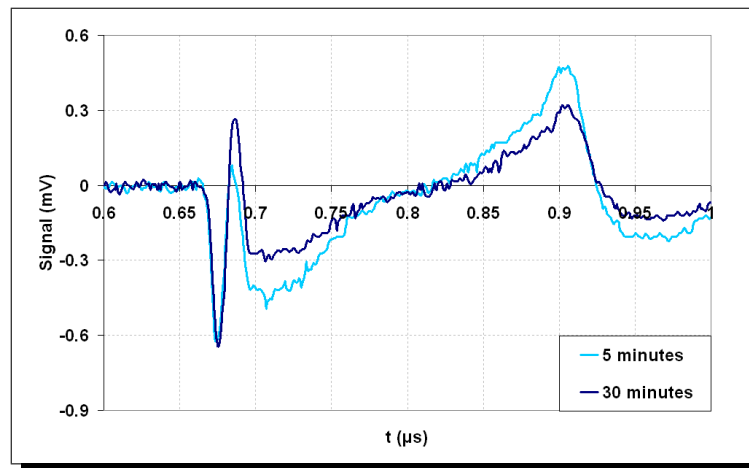


Figure III.24: Mesures hors champ sur un enrobage de résine pure 24 heures après traitement sous vide (10 kV/mm, 80°C)

III.2 Évolution des charges d'espace sous tension continue

La génération et l'évolution des charges d'espace sont suivies dans la résine pure à deux températures lors de polarisations sous tension continue de 2 h 30 :

- à **55°C** : en dessous de la T_g , la résine est à l'état vitreux ;
- à **80°C** : au dessus de la T_g , à l'état caoutchoutique.

Ces mesures sont réalisées dans des enrobages

III.2.1 Protocole de mesure

Les mesures de charges d'espace sont effectuées en température. Avant toute série de mesures, l'ensemble du dispositif doit donc être stabilisé en température. Il est considéré que l'ensemble du système cellule + échantillon a atteint la température de travail après deux heures de chauffage dans l'étuve.

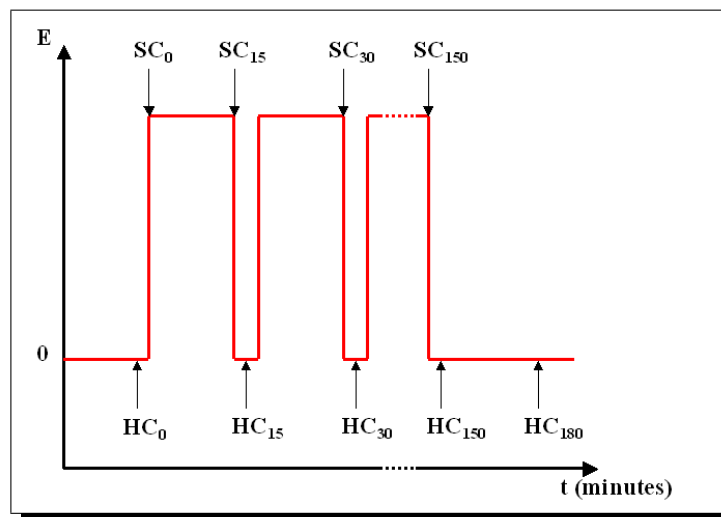


Figure III.25: Protocole de mesure lors des polarisations longues

Le protocole de mesure lors de polarisations longues est représenté sur la figure III.25. Une première mesure hors champ est réalisée avant toute contrainte électrique (HC_0). Immédiatement après la mise sous tension (~ 5 s), une première mesure sous champ est réalisée (SC_0). Lors de cette mesure, l'échantillon doit être exempt de charges en volume.

Après 15 minutes de polarisation, deux mesures sont effectuées, l'une sous champ, l'autre hors champ, après arrêt de la tension. Après cette mesure, la tension est de nouveau appliquée à l'échantillon. Cette opération est répétée 10 fois, la durée totale de polarisation est de 2 h 30.

La diminution des charges en volume est observée après 2 h 30 de polarisation en laissant l'échantillon hors champ et en effectuant des mesures régulièrement. La température est maintenue lors de cette phase. L'opération est renouvelée en augmentant la contrainte électrique après que le signal en volume se soit complètement annulé.

III.2.2 À 55°C

III.2.2.1 Résultats bruts

Les résultats obtenus à 55°C sont présentés sous trois formes différentes :

- a) l'évolution du profil de charges avec le temps lors d'une polarisation,
- b) le comparaison des profils aux différents champs, à durée de polarisation constante,
- c) la décroissance des charges en volume après mise hors champ.

Les mesures présentées sont les mesures hors champ car elles permettent une meilleure observation des charges en volume. En effet lors de mesures sous champ, l'importante quantité de charges sur l'électrode d'entrée masque les charges en volume. De plus, les charges induites aux électrodes observées hors champ soulignent les charges en volume.

- a) Evolution du profil de charges avec le temps de polarisation

L'évolution des charges d'espace a été suivie pour des valeurs de champ appliqué variant de 2 à 30 kV/mm. Rappelons que la tension appliquée est positive si bien que l'électrode d'entrée est chargée négativement. Les résultats sont présentés sur la figure III.26 pour quelques valeurs de champ. Les allures des signaux sont comparables pour toutes les mesures mais l'amplitude des signaux est différente : les échelles sur les figures sont différentes.

A 2 kV/mm (a), les signaux enregistrés sont faibles, peu supérieurs au bruit de la mesure. Cependant, on peut observer une augmentation du signal en volume au cours du temps. Ce signal montre la présence de charges négatives dans une première partie de l'échantillon, positives dans la seconde partie. Compte tenu de la polarité des électrodes lorsque le champ est appliqué, ces charges sont des homocharges. Les mêmes observations peuvent être faites quelque soit la valeur du champ appliqué.

Sur l'électrode d'entrée, le pic positif est dû aux charges induites par les charges négatives en volume à proximité de l'électrode. Un pic négatif similaire devrait être observé en sortie du fait de la présence de charges positives en volume, mais la diminution de résolution due à l'étalement de l'onde de pression au fur et à mesure de sa propagation dans l'échantillon ne permet pas d'observer ce pic induit. La réflexion partielle sur l'électrode de sortie est observable.

L'évolution des signaux avec le temps montre que la distribution de charges se stabilise en quelques heures. Cette stabilisation du signal intervient d'autant plus rapidement que le champ appliqué est élevé. Ainsi à 30 kV/mm (e), l'équilibre est quasiment atteint après 30 minutes de polarisation alors qu'il augmente encore après 1 h à 10 kV/mm (b).

- b) Comparaison des signaux en fonction du champ appliqué

La comparaison des signaux obtenus en fonction du champ appliqué fait apparaître que la quantité de charges générées dans le volume de la résine augmente lorsque la contrainte électrique augmente. Les profils de charges sont représentés pour les différents champs appliqués après 2 h 30 de polarisation sur la figure III.27. Cette observation est confirmée par l'amplitude du pic induit sur l'électrode d'entrée qui augmente également avec le champ appliqué.

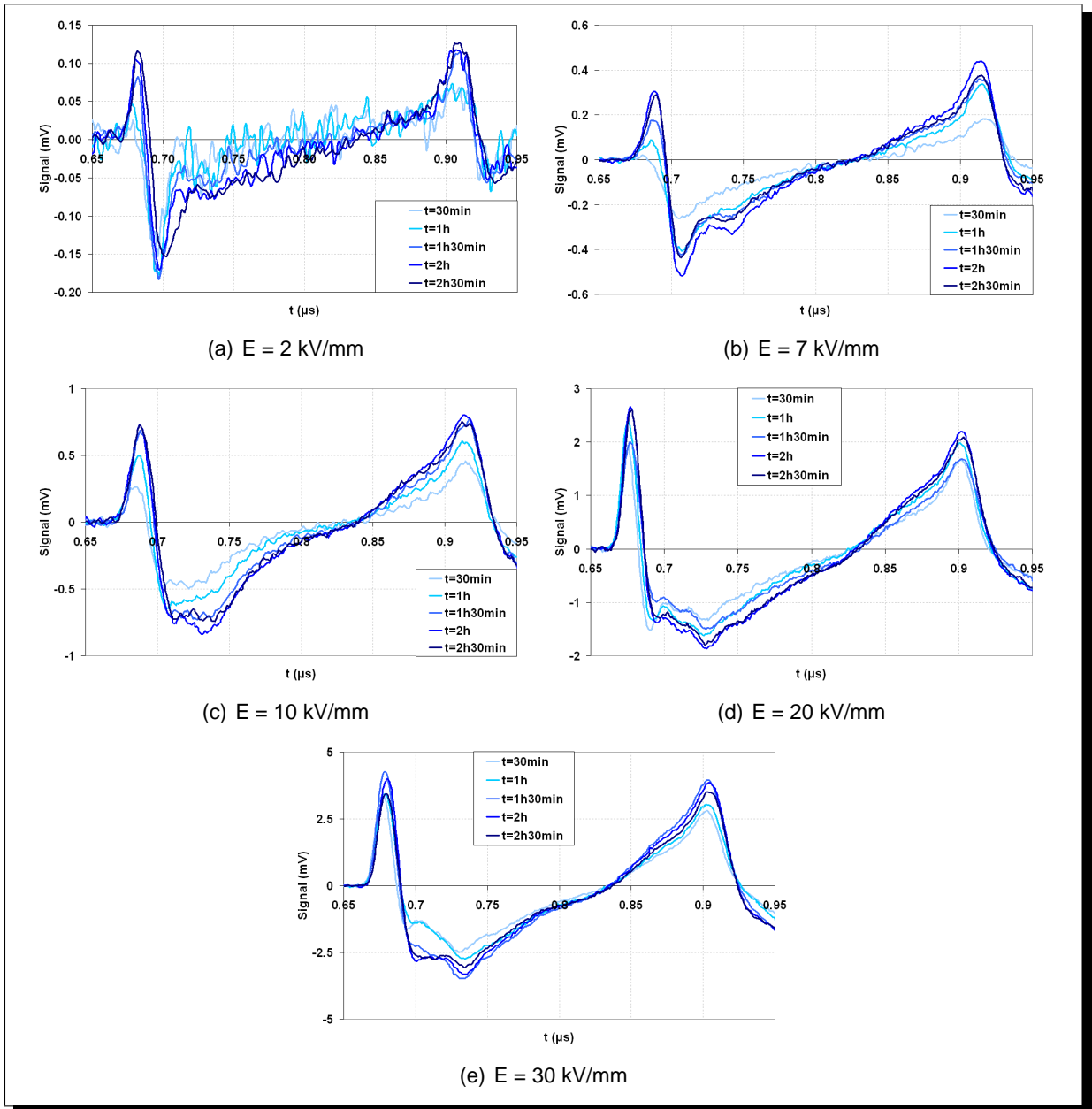


Figure III.26: Évolution des charges en volume lors de polarisations à 55°C (mesures hors champ)

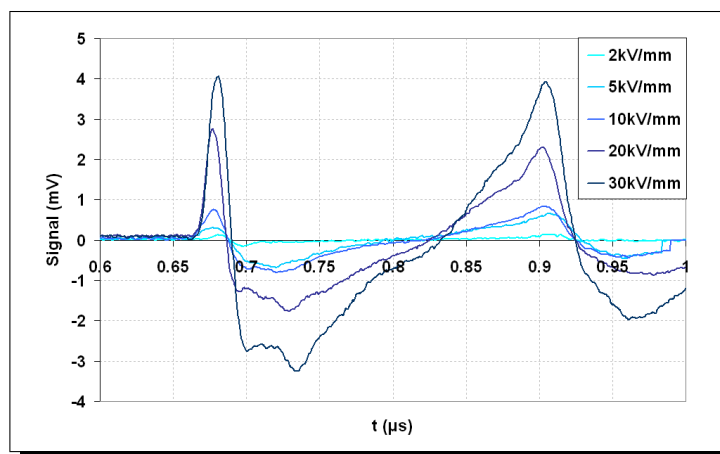


Figure III.27: Comparaison des profils de charge obtenus sous différents champs après 2h30 de polarisation à 55°C

Le changement de signe des charges en volume intervient sensiblement au même instant quelque soit le champ appliqué, c'est à dire après 830 ns, ce qui correspond à 300 μm sur 500 μm soit $\sim 60\%$ de l'épaisseur.

c) Décroissance des charges après mise hors champ

Après 2 h 30 de polarisation et mise hors champ de l'échantillon, l'évolution du profil de charges dans le temps est suivi en effectuant des mesures à intervalles réguliers. Les résultats sont présentés sur la figure III.28.

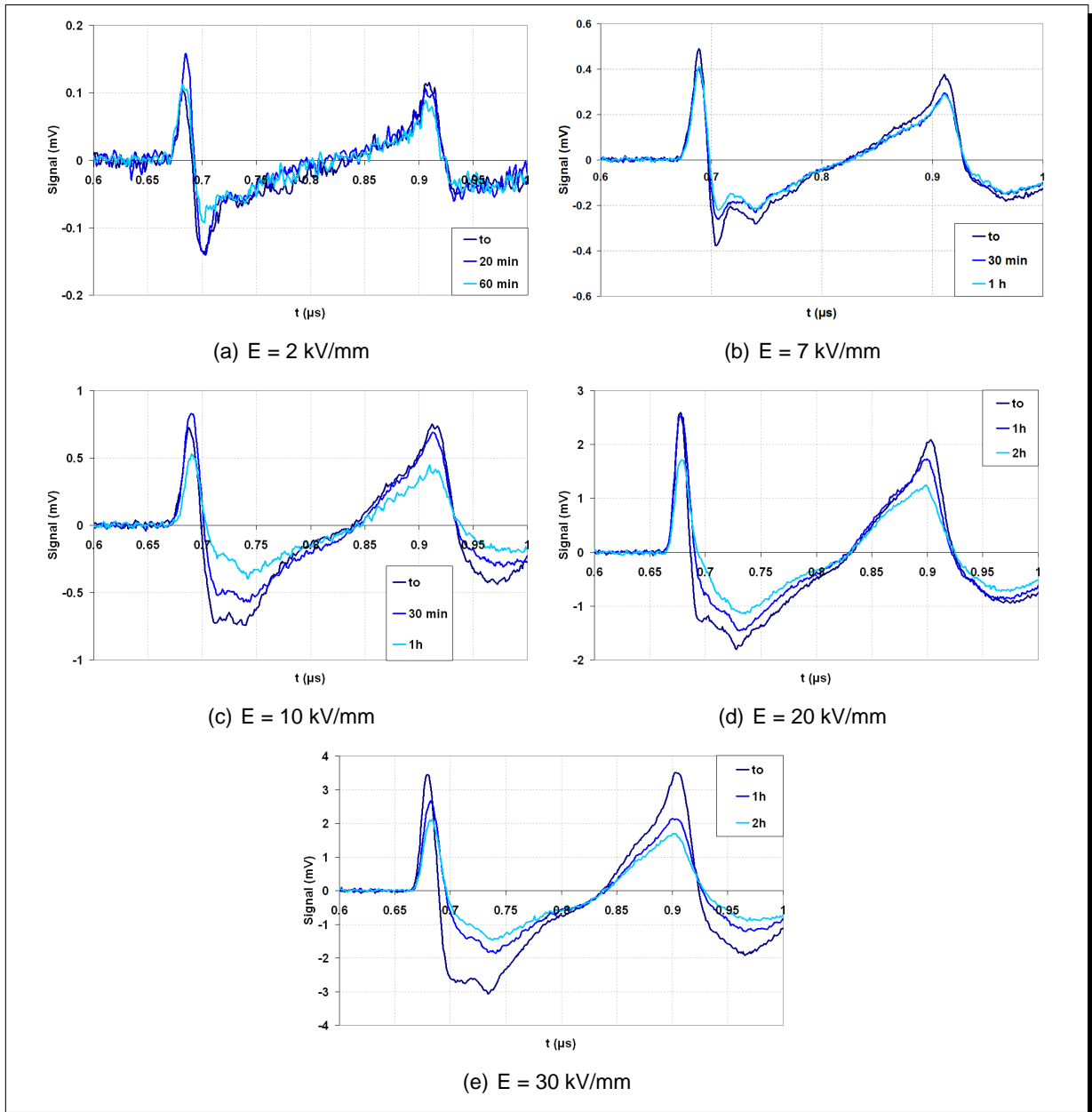


Figure III.28: Évolution des charges en volume après mise hors champ à 55°C

Dans l'ensemble, les charges générées sont assez stables : les mesures réalisées après 1 et 2 heures hors champ montrent des signaux encore intenses. Il leur faut donc plusieurs heures pour se neutraliser. Elles sont également peu mobiles : l'allure des distributions est quasi-invariante

pendant la dépolarisation.

Quelques différences apparaissent selon le niveau de polarisation. A 2 kV/mm (a), les charges en volume ne diminuent que très peu après 1 heure, bien que le pic induit sur l'électrode d'entrée diminue plus nettement. A 30 kV/mm, la densité de charges a diminué d'un tiers en 1 heure. Les charges négatives et positives décroissent de manière identique.

III.2.2.2 Calcul des densités de charges

Les densités volumiques de charge ont été calculées à partir des signaux bruts enregistrés après 2 h 30 de polarisation et présentés sur la figure III.26. Le calcul utilisé pour la déconvolution des signaux est celui présenté au paragraphe III.1.3.1. L'étalonnage utilisé est également celui présenté précédemment.

Les résultats obtenus aux différents champs sont représentés sur la figure III.29. Les densités calculées varient de 0,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^3$ sous 2 kV/mm à presque 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^3$ sous 30 kV/mm.

Les valeurs des densités de charge obtenues sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans d'autres isolants polymères tels que le polyéthylène [36] sous ses différentes formes.

III.2.2.3 Distorsion du champ électrique

Le calcul de champ électrique présenté au paragraphe III.1.3.2 est appliqué aux distributions de charges d'espace déterminées précédemment. Les profils de champ présentés sur la figure III.30 sont rapportés au champ appliqué lors de la polarisation.

La conséquence des homocharges est observée dans ce cas : le champ électrique est renforcé dans le volume de l'isolant et diminué au voisinage des électrodes. Le renforcement atteint 20 à 50% selon le champ appliqué et est maximum environ aux 2/3 de l'épaisseur à partir de la cathode.

III.2.3 À 80°C

A 80°C, les échantillons de résine ont été polarisés sous des champs de 2 à 20 kV/mm. Sur la figure III.31, (a) à (f), sont représentées les mesures hors champ réalisées sous les différentes contraintes appliquées. Trois durées de polarisation sont représentées pour ne pas encombrer les figures : 30 minutes, 90 minutes (1h30) et 150 minutes (2h30).

Des charges d'espace sont observées dès 2 kV/mm. Malgré la faible amplitude du signal, il apparaît que seules des charges négatives sont présentes mais dans toute l'épaisseur de la résine. La concentration de charges est plus importante à proximité de chacune des électrodes et moindre au milieu de l'échantillon. Le retour à 0 du signal après le pic d'entrée peut indiquer la présence de charges positives sur une épaisseur très faible, masquée en partie à cause de la largeur de l'onde de pression (voir § I.3.2.1), c'est-à-dire par un problème de résolution spatiale. Lorsque le champ augmente, la quantité de charges négatives en volume augmente. A proximité

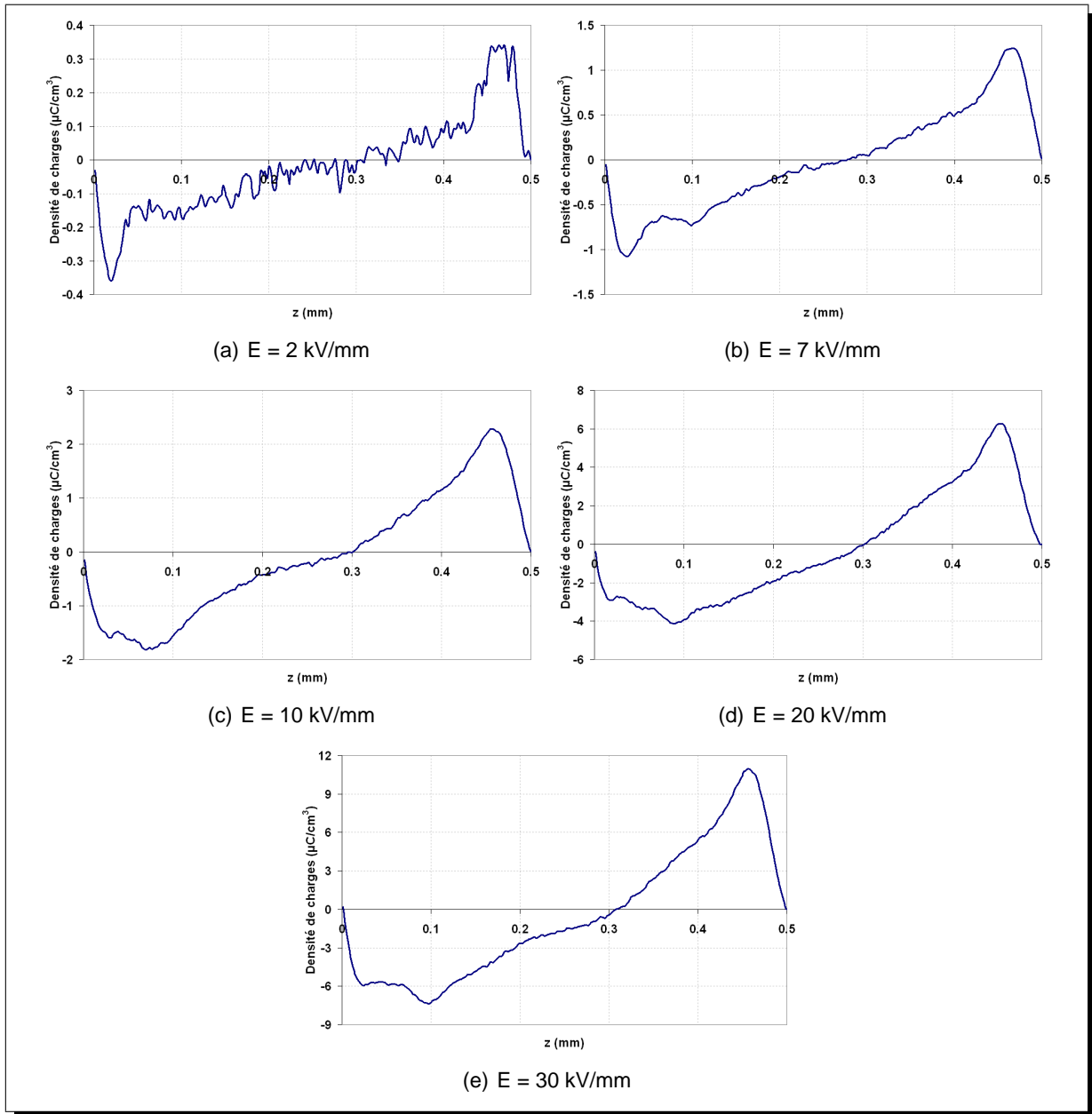


Figure III.29: Densités de charges calculées après 2h30 de polarisation à 55°C sous différents champs

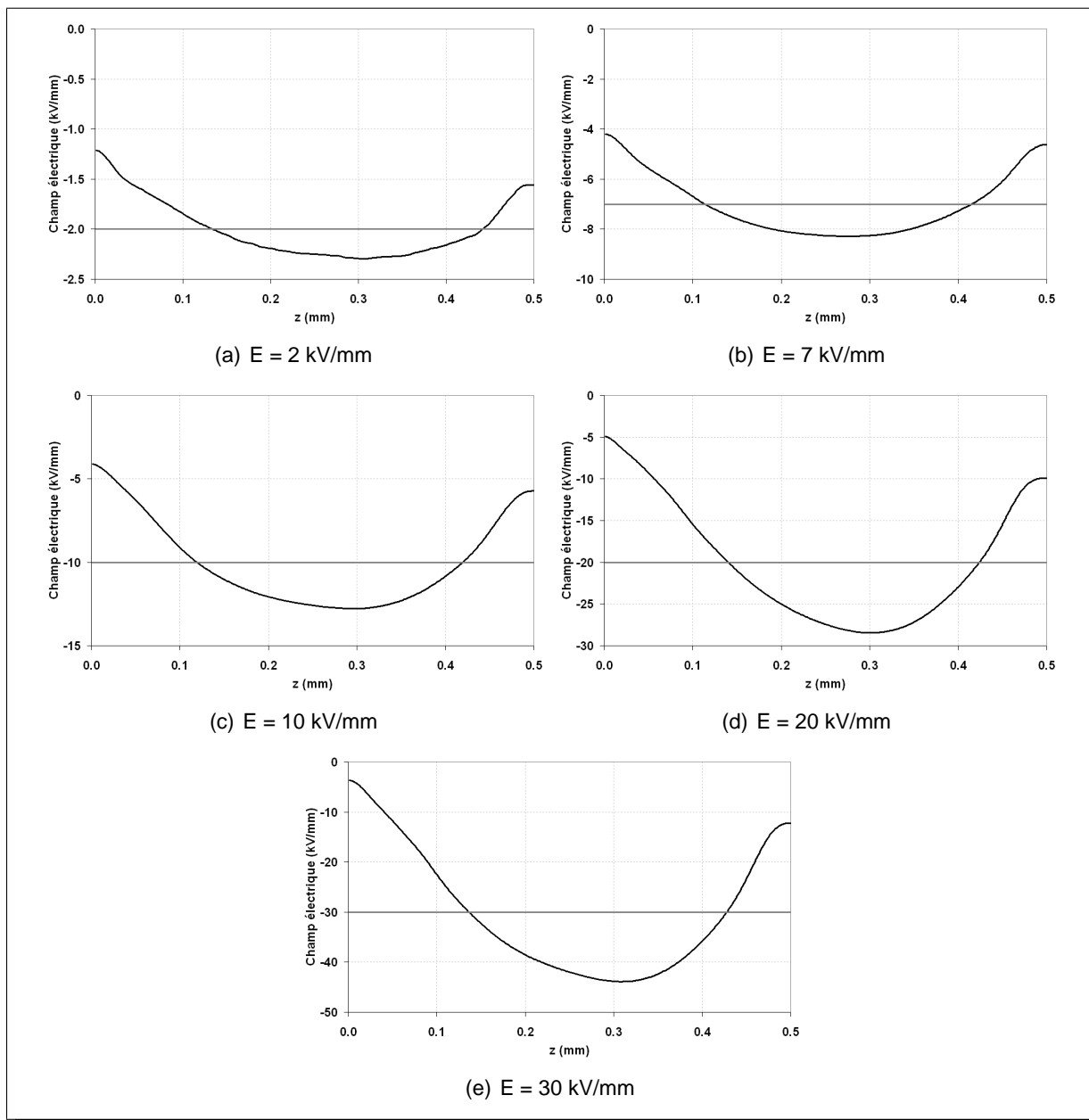


Figure III.30: Profil du champ électrique dans l'épaisseur de l'isolant après 2h30 de polarisation à 55°C sous différents champs

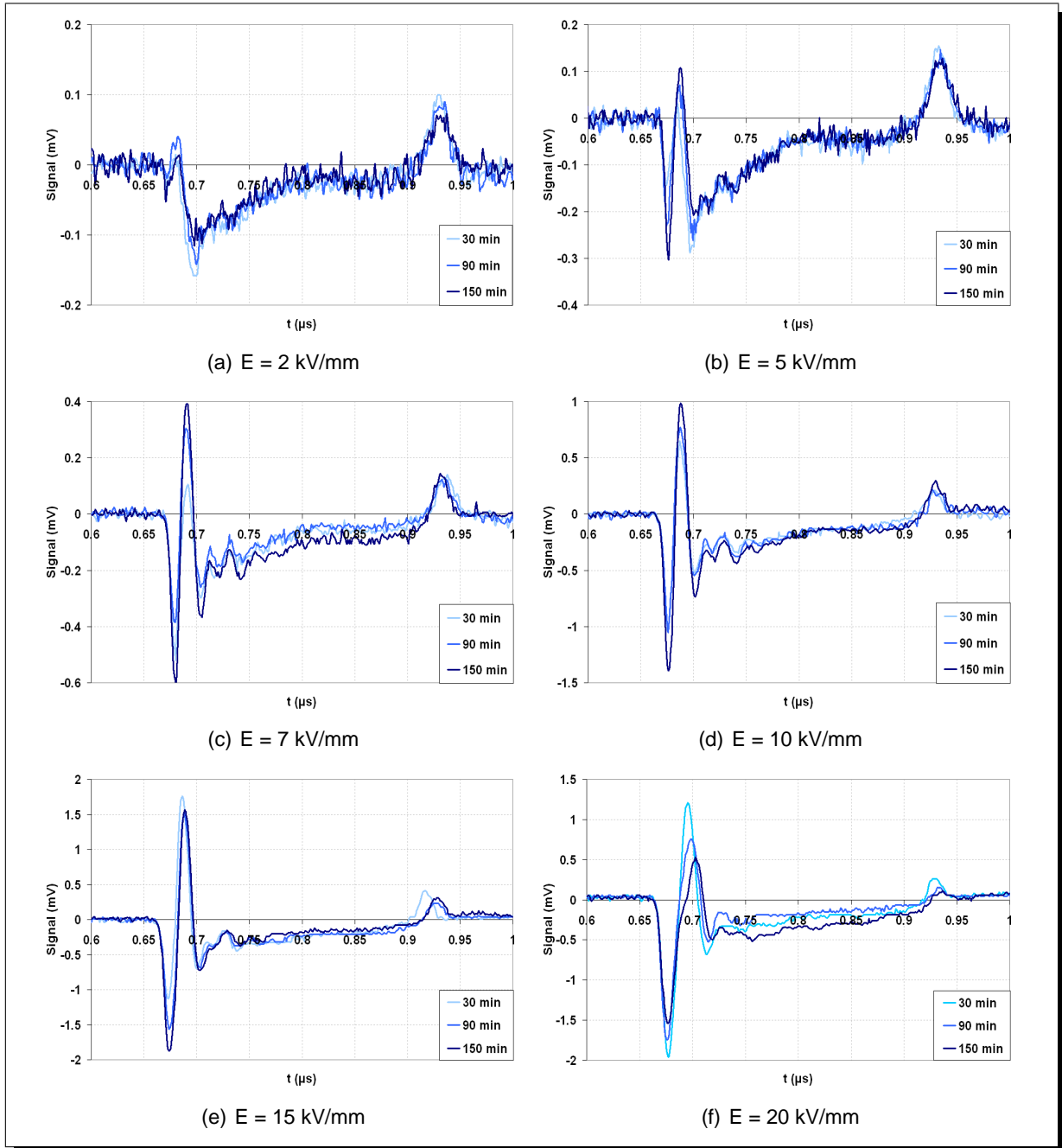


Figure III.31: Évolution des charges en volume lors de polarisations à 80°C (mesures hors champ)

de la cathode, un pic de charges positives (hétérocharges) apparaît plus nettement à 5 kV/mm et induit sur la cathode un pic de charges négatives qui se superpose au pic de polarisation. Ces hétérocharges sont observées pour toutes les valeurs de champ supérieures et sont toujours très localisées au voisinage de la cathode alors que les charges négatives sont distribuées sur le reste de l'épaisseur. Les signaux sont stabilisés très rapidement pour les valeurs de champ inférieures ou égales à 15 kV/mm. A 20 kV/mm, le pic de charges négatives diminue avec la durée de polarisation et son maximum s'éloigne de la cathode. Le profil de charges n'est pas stabilisé après 2 h 30 de polarisation.

Les mesures de charges d'espace aux différents champs appliqués, après 2 h 30 de polarisation, sont représentées sur la figure III.32. Jusqu'à $E=15$ kV/mm, les hétérocharges positives sont localisées sur la même épaisseur à proximité de la cathode, leur quantité augmentant avec la contrainte. A 20 kV/mm, le pic est déplacé dans le volume et son amplitude est plus faible. La quantité de charges négatives distribuées sur l'épaisseur restante augmente avec le champ dans toute la gamme étudiée.

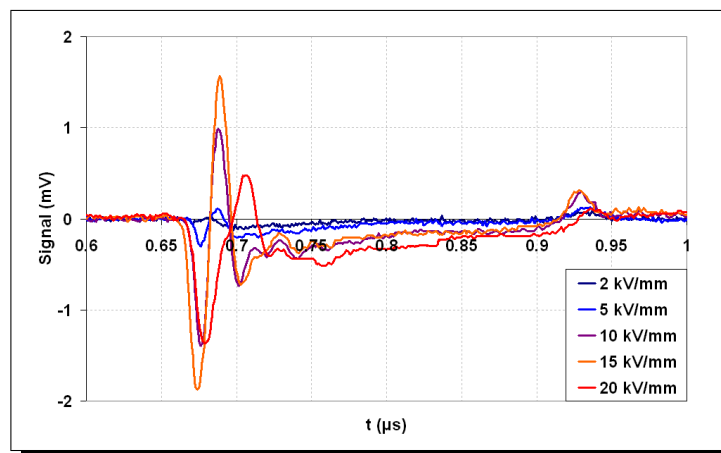


Figure III.32: Mesures hors champ après 2h30 de polarisation à différents champs à 80°C

Après la polarisation, les échantillons sont laissés hors champ dans la cellule à 80°C puis des mesures sont effectuées régulièrement. Ces mesures sont représentées sur la figure III.33. L'évolution des signaux montre une décroissance rapide des charges en volume, le signal devenant nul après quelques dizaines de minutes. Le signal correspondant aux charges négatives s'annule plus rapidement, après quelques minutes seulement.

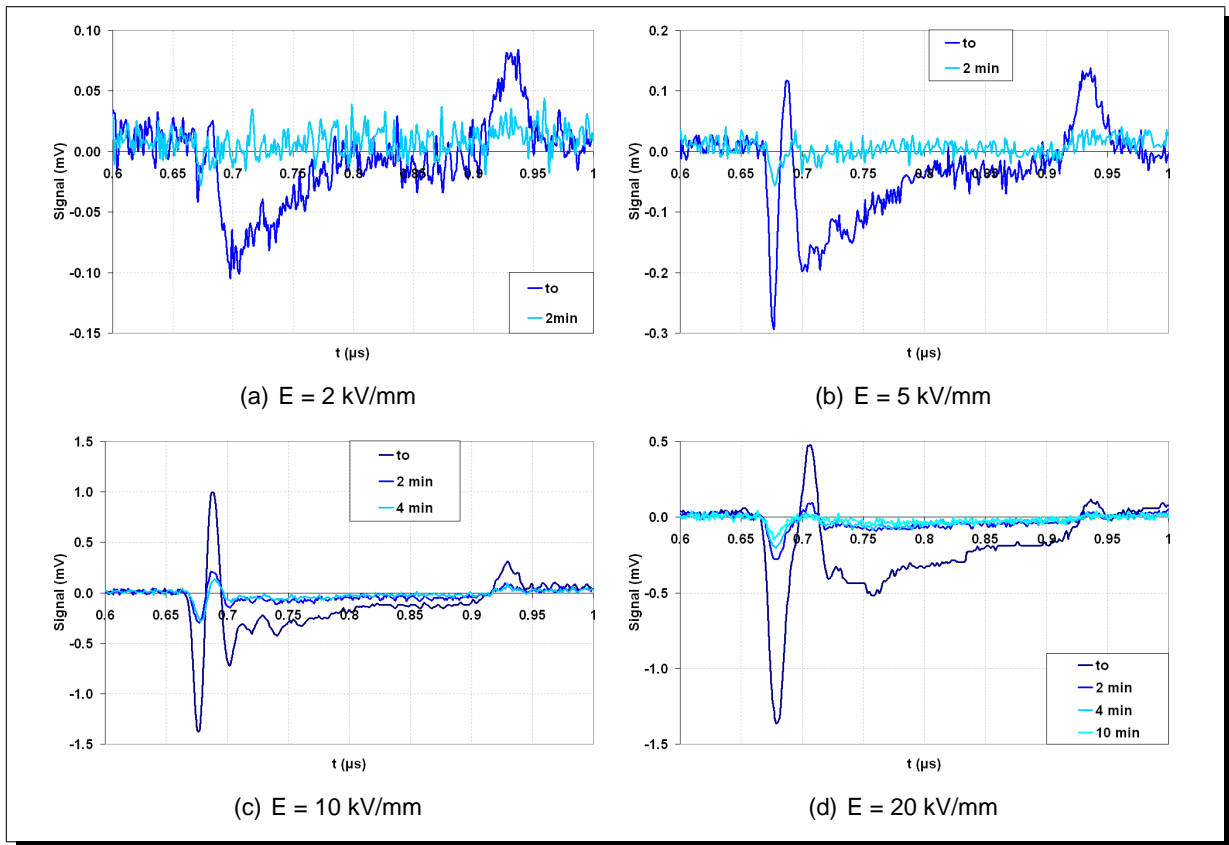


Figure III.33: Evolution des signaux de charges d'espace hors champ après 2h30 de polarisation à 80°C

III.3 Mesures de courants

Comme pour les mesures de charges d'espace, les mesures de courant ont été réalisées en-dessous (55°C) et au-dessus (80°C) de la température de transition vitreuse. Les durées de polarisation sont d'environ 3 h, comparables aux durées de polarisation lors des mesures de charges d'espace (voir § III.2). Les champs appliqués varient de 2 à 35 kV/mm. Les échantillons utilisés sont des enrobages de résine pure et de résine chargée d'épaisseur 0,5 mm.

III.3.1 Protocole de mesure

Le dispositif utilisé pour les mesures de courant est décrit au paragraphe II.5.1. L'augmentation de température de 55°C à 80°C induit une forte augmentation du courant. La résistance R_p du dispositif de mesure (figure II.16 page 70) doit donc être adaptée en fonction de la température étudiée.

Le protocole de mesure est représenté sur la figure III.34. Une tension continue est appliquée à l'échantillon, le courant mesuré décroît rapidement dans les premiers instants de la mesure. Les calibres de l'électromètre et du logiciel d'acquisition sont donc ajustés.

A ce moment, l'acquisition du courant est arrêtée alors que la tension est maintenue sur l'échantillon. Une nouvelle acquisition est lancée, le calibre est ajusté et la tension est arrêtée. Le courant s'inverse alors et décroît (en valeur absolue) comme précédemment. Les calibres de l'électromètre et du logiciel sont de nouveau ajustés. Le courant décroît ensuite très lentement jusqu'à s'annuler. La dépolarisation dure environ 10^5 s.

Lorsque le courant de dépolarisation devient très faible ($<0,1$ pA), l'acquisition est arrêtée. Une nouvelle polarisation peut commencer en augmentant la valeur de la tension appliquée.

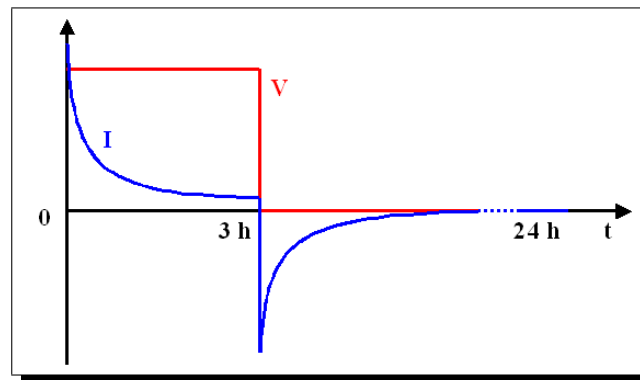


Figure III.34: Protocole de mesure de courants

III.3.2 À 55°C

III.3.2.1 Dans la résine pure

Les courants de charge mesurés dans la résine pure à 55°C sont représentés sur la figure III.35(a). Les courants de dépolarisation sont présentés sur la figure III.35(b) pour quelques va-

leurs de champ. Les différences entre les temps initiaux des mesures sont dues à la durée nécessaire au réglage de la tension appliquée à l'échantillon. Cette durée varie lors de chaque mesure.

a) Courants de charge

L'allure des évolutions du courant de charge dans le temps est identique sur l'ensemble du domaine de champ étudié. Le courant décroît lentement jusqu'à sa stabilisation. A fort champ, la stabilisation intervient plus rapidement. Par exemple à 30 kV/mm, le courant est stabilisé après environ 2000 s. A faible champ, le courant décroît toujours légèrement après 3 heures. Le courant permanent sera relevé à cet instant.

Entre le début et la fin de la mesure, les courants diminuent d'environ une décade. Les courants de conduction augmentent avec le champ appliqué. Leur valeur varie de 15 à 450 pA pour des champs électriques de 3 à 35 kV/mm.

b) Courants de dépolarisation

Les courants de dépolarisation, représentés sur la figure III.35(b), sont enregistrés pendant des temps beaucoup plus longs que les courants de charge, 10^5 à $2 \cdot 10^5$ s. Ces courants diminuent jusqu'à s'annuler.

Deux cas se distinguent dans l'observation des courants de dépolarisation :

- jusqu'à $t \sim 3000$ s, les courants suivent tous la même évolution avec le temps, les courants augmentent avec le champ appliqué lors de la polarisation ;
- à $t \geq 3000$ s, le courant décroît plus rapidement aux fortes valeurs de champ. Ceci est visible sur la figure III.35(b) à 30 kV/mm.

III.3.2.2 Dans la résine chargée

a) Courants de charge

Les courants de charge mesurés sur la résine chargée à 55°C sont présentés sur la figure III.36(a). Comme pour la résine pure, les valeurs de champ appliqué s'étendent de 3 à 35 kV/mm. La décroissance des courants de charge est plus longue pour la résine chargée que pour la résine pure. Ainsi, même à 35 kV/mm, le courant décroît toujours en fin de mesure.

Les courants obtenus en fin de mesure sont plus faibles que dans la résine pure. A 3 kV/mm, le courant mesuré en fin de polarisation est de 5 pA, inférieur d'un facteur 3 au courant mesuré dans la résine pure au même champ. Lorsque le champ augmente, l'écart avec la résine pure diminue : à 35 kV/mm, le courant de conduction vaut 250 pA soit un facteur inférieur à 2 par rapport à la matrice.

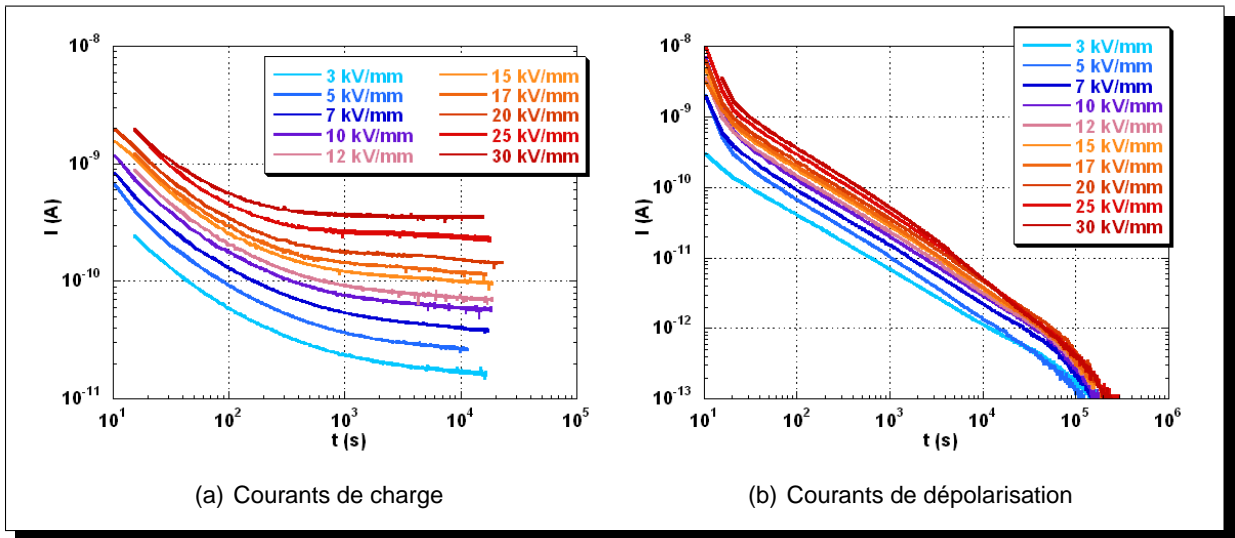


Figure III.35: Mesures de courants à 55°C dans la résine pure

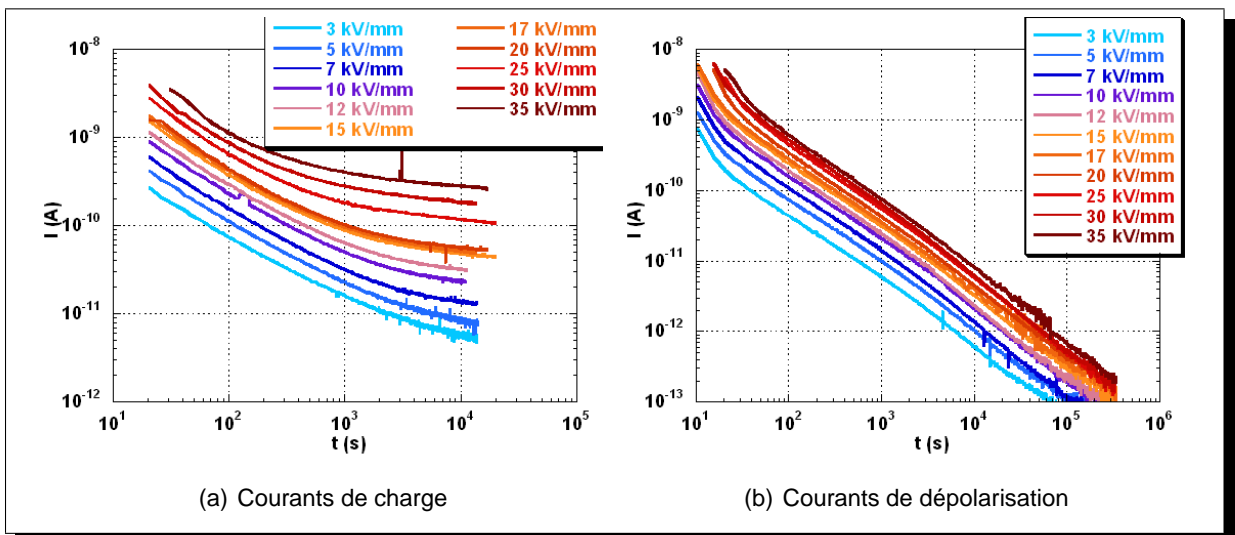


Figure III.36: Mesures de courants à 55°C dans la résine chargée

b) Courants de dépolarisation

Comme dans le cas de la résine pure, les courants de dépolarisation sont représentés sur la figure III.36(b).

Ces courants suivent des évolutions quasi-parallèles avec une légère concavité vers le bas. La durée de dépolarisation jusqu'à une valeur de courant inférieure à 0,1 pA est de l'ordre de quelques 10^5 s.

III.3.3 À 80°C

Comme à 55°C, les mesures de courants à 80°C ont été réalisées sur la résine pure et la résine chargée. La durée des polarisations est identique aux mesures précédentes (~3 h).

III.3.3.1 Dans la résine pure

a) Courants de charge

Les courants de charge mesurés dans la résine pure à 80°C sont représentés sur la figure III.37(a). Les mesures pour chacune des valeurs de champ utilisé sont représentées. Le champ appliqué varie de 2 à 30 kV/mm.

A cette température, la décroissance des courants de charge est très faible. Le courant est très rapidement stabilisé après la mise sous champ.

Les courants de conduction sont très supérieurs à ceux mesurés à 55°C. Les valeurs des courants de conduction varient entre 6 et 100 nA. Ils sont donc environ 1000 fois plus forts qu'à 55°C ($15 \text{ pA} \leq I_C \leq 500 \text{ pA}$) pour des valeurs de champ comparables.

b) Courants de dépolarisation

Les courants de dépolarisation sont représentés sur la figure III.37(b). Ces courants sont très différents de ceux observés à 55°C. Ils peuvent être décomposés en deux parties distinctes :

- jusqu'à $t \sim 1000$ s : les courbes présentent une concavité tournée vers le haut d'autant plus forte que le champ est faible ;
- à partir de $t \sim 1000$ s : les courbes se rejoignent puis décroissent de façon analogue et plus lentement que lors de la première partie.

Remarque : Malgré la décroissance très lente du courant dans la 2^{ème} partie de la mesure, l'enregistrement de la décroissance est arrêté après environ 10^5 s, comme à 55°C alors que le courant n'a pas encore atteint 1 pA.

III.3.3.2 Dans la résine chargée

Sur la figure III.38 sont représentées les mesures de courants réalisées à 80°C dans la résine chargée. Le champ électrique varie de 2 à 35 kV/mm. Les mesures sont représentées pour toutes les valeurs de champ appliqué.

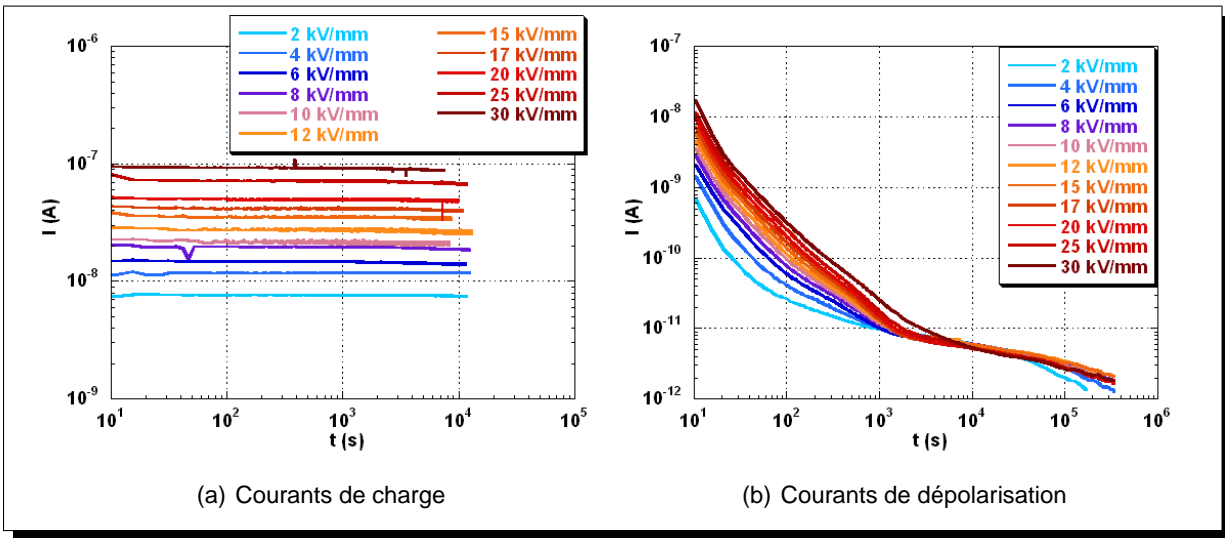


Figure III.37: Mesures de courants à 80°C dans la résine pure

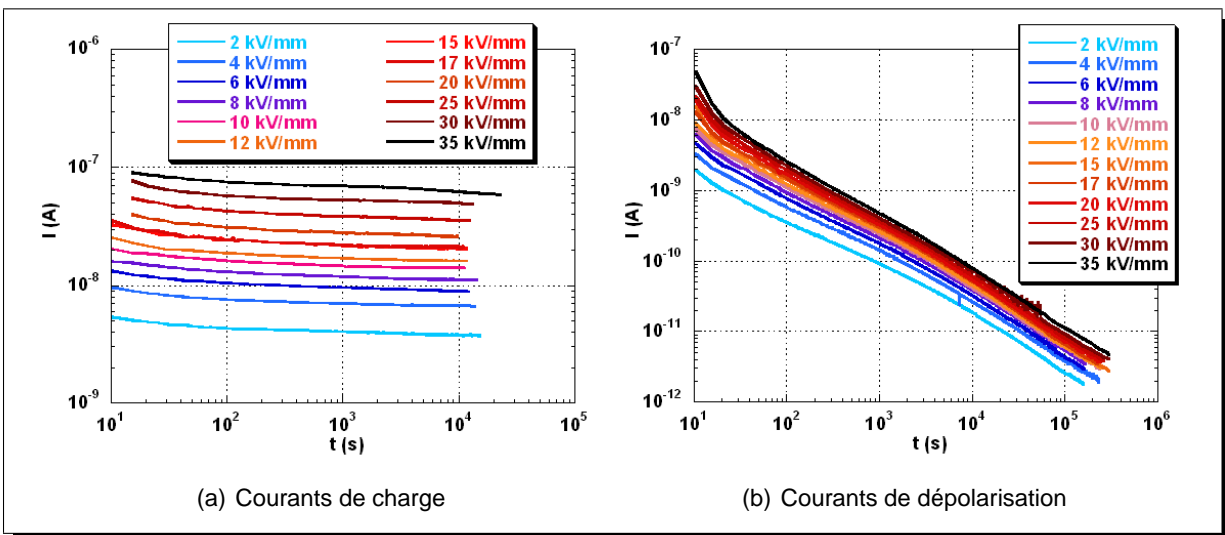


Figure III.38: Mesures de courants à 80°C dans la résine chargée

a) Courants de charge

Comme dans la matrice, la décroissance des courants de charge dans le composite est faible. Comme à 55°C, les courants évoluent toujours légèrement à la fin de la mesure.

Les courants de conduction obtenus varient de 4 nA à 2 kV/mm à 60 nA à 35 kV/mm et sont donc 500 à 1000 fois plus élevés qu'à 55°C. Ils restent cependant inférieurs aux courants mesurés dans la résine pure d'un facteur 2.

b) Courants de dépolarisation

Les courants de dépolarisation obtenus pour la résine chargée à 80°C sont présentés sur la figure III.38(b). Ces courants dans la résine chargée diffèrent de ceux observés dans la résine pure. L'évolution des courants de dépolarisation à 80°C est comparable à celle obtenue à 55°C : la valeur instantanée du courant augmente avec le champ appliqué. Une légère concavité tournée vers le bas est observée après la décroissance initiale, i.e. à partir de $t \sim 30$ s. Comme dans le cas précédent, les mesures ont été arrêtées avant que la valeur du courant ne soit inférieure à 1 pA.

III.4 Caractérisation du vieillissement

Des échantillons de résine chargée ont été vieillis grâce au dispositif décrit au paragraphe II.6, soit à 80°C sous 16 kV_{eff}/mm. Des échantillons ont été prélevés après différentes durées de vieillissement reportées dans le tableau III.1. L'épaisseur des échantillons est spécifiée, celle-ci étant de 0,5 mm ± 10%. Parallèlement, des échantillons ont été placés sous contrainte thermique seule, à 80°C.

Type de vieillissement	Durée (h)	épaisseur (mm)	Technique de caractérisation
électro-thermique	427 h	0,454	Charges d'espace, Spectroscopie, Courants
électro-thermique	758 h	0,494	Charges d'espace, Spectroscopie, Courants
électro-thermique	1214 h	0,528	Charges d'espace, Spectroscopie, Courants
électro-thermique	1828 h	0,462	Charges d'espace, Spectroscopie, Courants
électro-thermique	2421 h	0,486	Charges d'espace, Spectroscopie
électro-thermique	2830 h	0,473	Charges d'espace, Spectroscopie
électro-thermique	4431 h	0,487	Charges d'espace, Spectroscopie, Courants
thermique	2585 h	0,509	Spectroscopie
thermique	3572 h	0,512	Spectroscopie

Tableau III.1: Caractérisation des échantillons vieillis

La caractérisation des échantillons suit la procédure établie au paragraphe II.6.4. Cependant, tous les échantillons n'ont pas été caractérisés avec toutes les techniques. Les techniques utilisées pour chacun des échantillons sont précisées dans le tableau III.1 :

- **Charges d'espace** : mesures immédiatement après le prélèvement ;
- **Spectroscopie** : mesures de ϵ' et $\tan \delta$ à température ambiante ;
- **Courants** : mesure des courants de charge et de dépolarisation à 55°C.

III.4.1 Mesures de charges d'espace

La caractérisation par les mesures de charges d'espace des échantillons vieillis se déroule en deux temps car la présence de charges en volume est détectée par la présence d'un pic induit sur l'électrode d'entrée (voir § III.1.5.1).

Ainsi, l'échantillon prélevé est placé dans la cellule. Une mesure hors champ est d'abord réalisée puis une mesure sous 500V permet de localiser l'électrode d'entrée. Après cette mesure, l'échantillon est retourné et les mêmes mesures sont effectuées.

Les résultats présentés sur les figures III.39 à III.41 sont des mesures réalisées après différentes durées de vieillissement. Les résultats présentés sur ces figures sont représentatifs de ceux obtenus avec les autres échantillons pour des durées de vieillissement inférieures ou supérieures. Les notations "Face 1" (a) et "Face 2" (b) représentent l'ordre des mesures précédemment citées. D'après ces mesures, il est difficile d'affirmer le développement de charges d'espace lors du vieillissement électro-thermique. En effet, différents cas sont représentés :

- après 1214 h de vieillissement (figure III.39), il semble que des charges positives ont été générées puisque des charges négatives sont détectées sur chacune des électrodes ;
- après 2421 h, le premier pic observé sur la mesure hors champ est positif (figure III.40(a)). Cependant, compte tenu de la mesure à 500V, il est difficile d'affirmer que ce pic correspond à des charges induites sur l'électrode ou à une oscillation en volume ;
- après 2830 h (figure III.41), des charges positives sont observées sur l'une des électrodes (a) signifiant la présence de charges négatives en volume.

Ces mesures ne permettent donc pas d'obtenir des distributions de charges d'espace dans le volume de l'isolant après vieillissement. Mais les résultats présentés montrent la présence de charges dans certains cas. La polarité des charges incluses dans le volume semble également évoluer au cours du vieillissement puisque les charges induites ne sont pas identiques lors des différents prélèvements. Il n'est cependant pas possible, à partir des mesures effectuées, de décrire l'évolution des charges en volume.

III.4.2 Spectroscopie diélectrique

Les propriétés diélectriques de la résine chargée (permittivité relative ϵ' et facteur de pertes $\tan \delta$) sont mesurées après vieillissement grâce au dispositif décrit au paragraphe II.5.2.1. Les mesures sont réalisées à la suite des mesures de charges d'espace présentées précédemment, et après refroidissement de l'échantillon (environ 4 h). La gamme de fréquence utilisée s'étend de 10^{-2} à 10^6 Hz et les échantillons sont caractérisés à la température ambiante.

Pour comparer l'évolution de la permittivité, chacune des mesures est rapportée à 10^6 Hz à la valeur mesurée sur un échantillon vierge. Ceci permet de corriger les différences d'épaisseur entre échantillons mais gomme les éventuelles évolutions des propriétés à 10^6 Hz. Les mesures

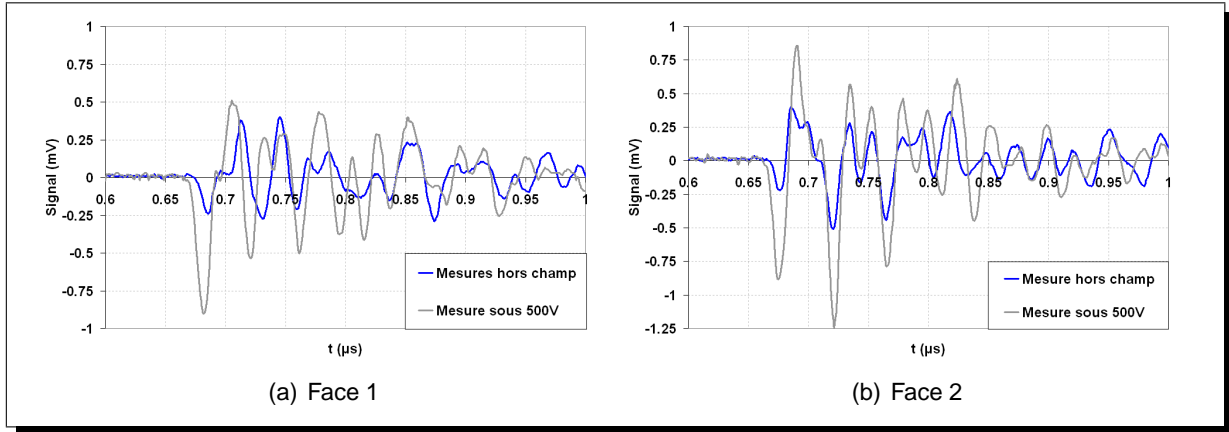


Figure III.39: Mesures de charges d'espace après 1214 h de vieillissement

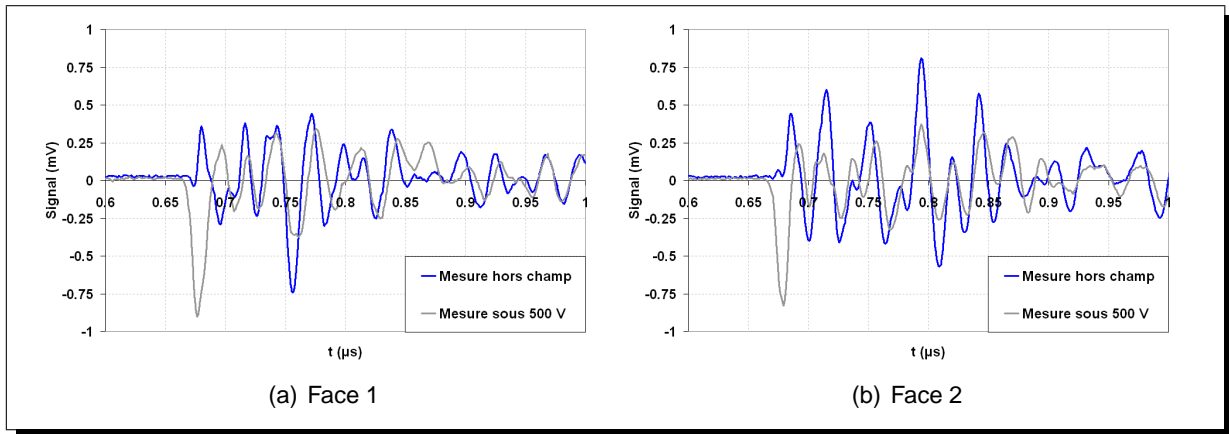


Figure III.40: Mesures de charges d'espace après 2421 h de vieillissement

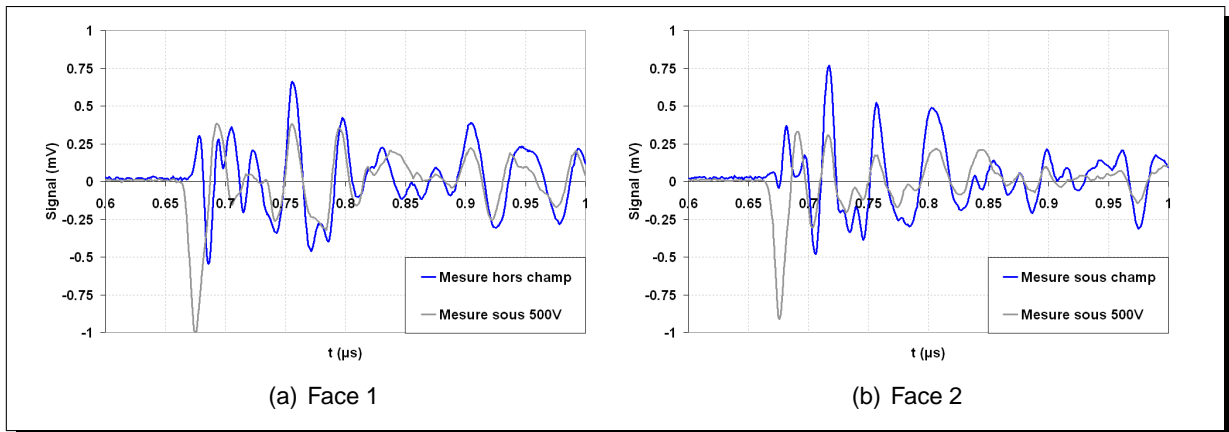


Figure III.41: Mesures de charges d'espace après 2830 h de vieillissement

de permittivité en fonction de la fréquence sont présentées sur la figure III.42 après différentes durées de vieillissement. La mesure indexée "Référence" est la mesure sur un échantillon vierge.

Pour toutes les mesures effectuées après vieillissement, la permittivité augmente plus rapidement que pour un échantillon vierge lorsque la fréquence diminue. Cependant, l'augmentation de permittivité ne semble pas suivre exactement la durée de vieillissement des échantillons. On peut par exemple observer qu'entre 10^{-2} et 1 Hz, l'augmentation de ε' pour l'échantillon vieilli 1828 h est moins importante que pour les échantillons vieillis moins longtemps. Cette particularité peut être expliquée par la mise hors tension inopinée de l'ensemble du dispositif de vieillissement et donc la mise en quasi court-circuit de l'échantillon quelques heures avant son prélèvement (seule subsiste la résistance des transformateurs (quelques ohms). Cette diminution de la permittivité suite à la mise en court-circuit de l'échantillon suggère que des charges susceptibles de se neutraliser contribuent à l'augmentation de ε_r . Aux mêmes fréquences, la permittivité de l'échantillon vieilli 2830 h est inférieure à celle de l'échantillon vieilli 2421 h.

Le facteur de pertes ($\tan \delta$) est reporté en fonction de la fréquence sur la figure III.43 pour les différentes durées de vieillissement. Dans le cas de $\tan \delta$, aucune correction de mesure n'est nécessaire car cette grandeur ne dépend pas de la géométrie des échantillons.

Les observations sont identiques à celles faites sur la permittivité : lorsque la durée de vieillissement augmente, le facteur de pertes augmente plus rapidement lorsque la fréquence diminue. Ceci s'observe pour des fréquences inférieures à 10 Hz. Les exceptions décrites pour la permittivité se retrouvent également ici : le facteur de pertes de l'échantillon vieilli 1828 h est inférieur, aux basses fréquences, au $\tan \delta$ des échantillons vieillis moins longtemps et les valeurs obtenues pour l'échantillon vieilli 2421 h sont supérieures à toutes les autres.

Les mesures réalisées sur les échantillons vieillis uniquement thermiquement sont également représentées sur les figures III.42 et III.43.

Les mêmes observations que précédemment peuvent être faites, à savoir :

- après vieillissement, la permittivité augmente plus rapidement lorsque la fréquence diminue (a) ;
- le facteur de pertes augmente lorsque l'échantillon vieillit. Cette augmentation devient plus importante à basse fréquence, en dessous de 10 Hz (b).

Les propriétés diélectriques du matériau, ε' et $\tan \delta$, évoluent donc lorsque celui-ci est soumis à un vieillissement électro-thermique. Les mesures réalisées après un vieillissement thermique seul montrent qu'une contrainte thermique est suffisante pour faire évoluer ces propriétés. L'évolution des propriétés dans ce cas est similaire à celle observée après vieillissement électrothermique, il est difficile d'évaluer la part du champ électrique dans leur évolution.

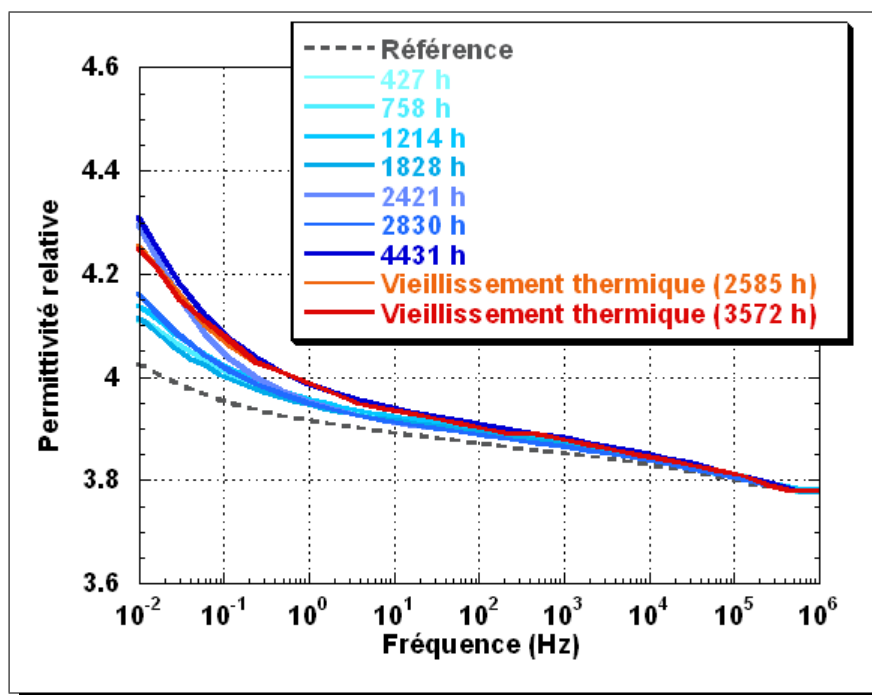


Figure III.42: Mesures de ϵ' sur des échantillons vieillis

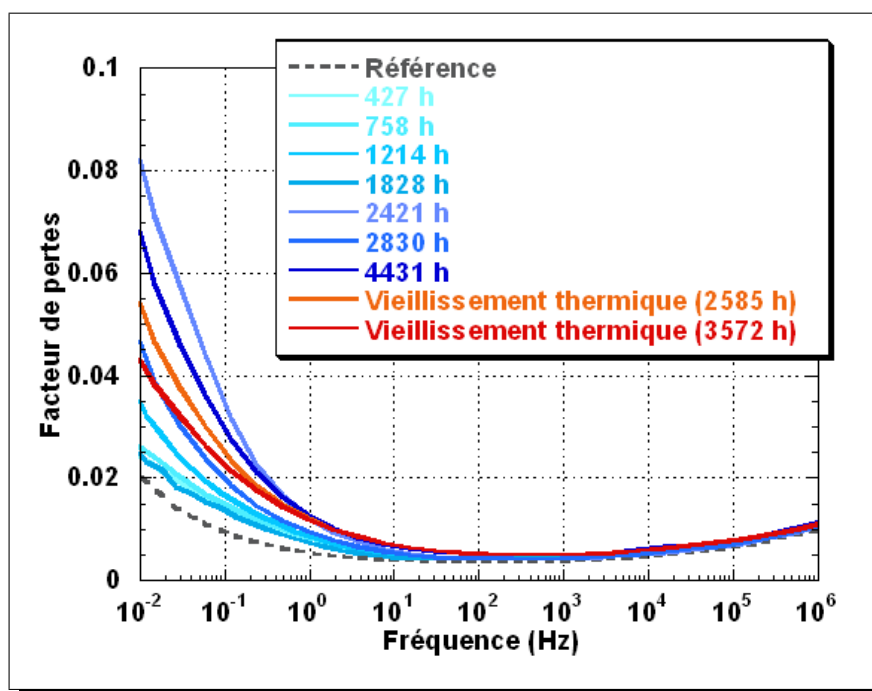


Figure III.43: Mesures de $\tan \delta$ sur des échantillons vieillis

III.4.3 Mesures de courants

La caractérisation des échantillons vieillis par les mesures de courant s'effectue à 55°C. Les mesures de référence sont celles réalisées sur un échantillon vierge, présentées sur les figures III.36(a) et III.36(b) au paragraphe III.3.2.2.

Cette caractérisation a été réalisée sur 5 échantillons vieillis. Les résultats des mesures sont représentés sur les figures III.44 à III.48. Dans chaque cas sont représentés les courants de charge (a) et les courants de dépolarisation (b).

Les courants mesurés sur les échantillons vieillis sont du même ordre de grandeur que les courants dans l'échantillon neuf, quelque soit la durée de vieillissement.

La décroissance des courants de charge est similaire à celle observée dans un échantillon vierge. En fin de mesure aux faibles valeurs de champ, le courant n'est pas encore stabilisé après $\sim 10^4$ s de polarisation. Les courants mesurés en fin de polarisation varient de 3 à 100 pA pour des champs appliqués de 2 à 30 kV/mm.

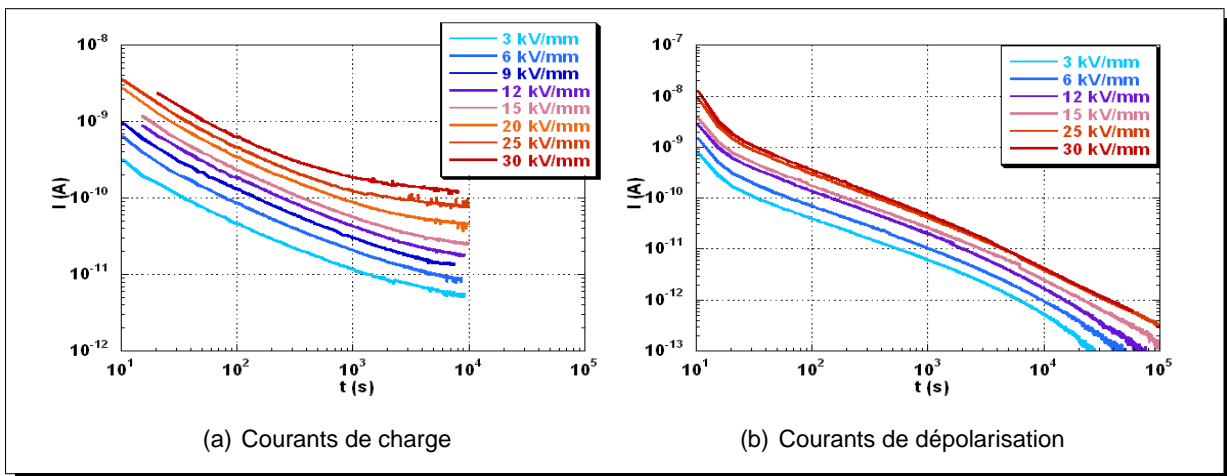


Figure III.44: Mesures de courants sur un échantillon vieilli 427 h

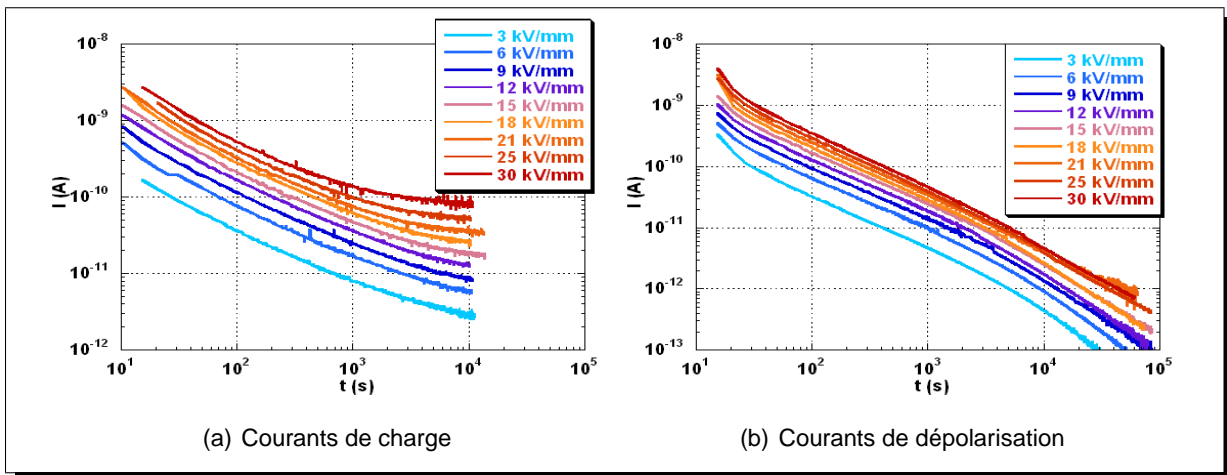


Figure III.45: Mesures de courants sur un échantillon vieilli 758 h

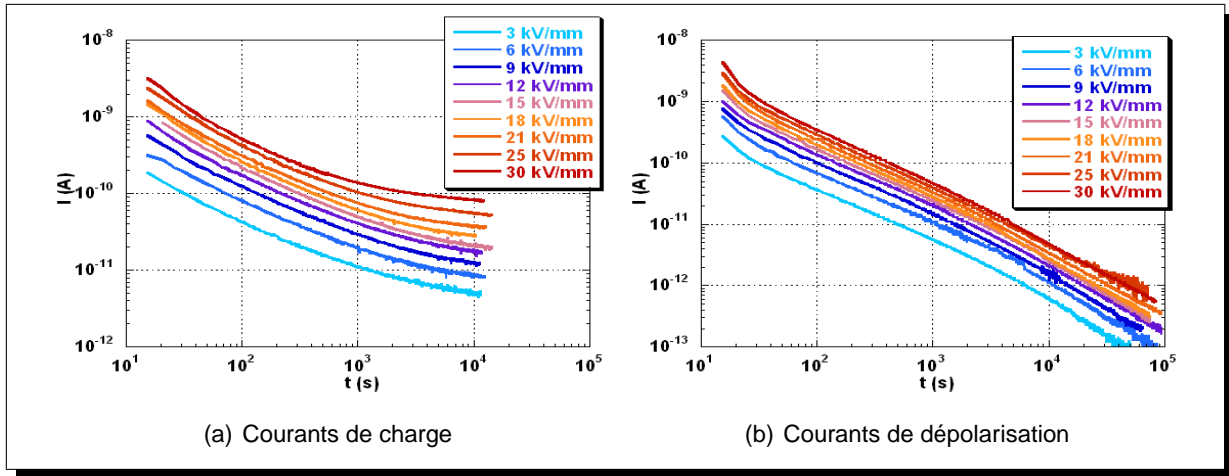


Figure III.46: Mesures de courants sur un échantillon vieilli 1214 h

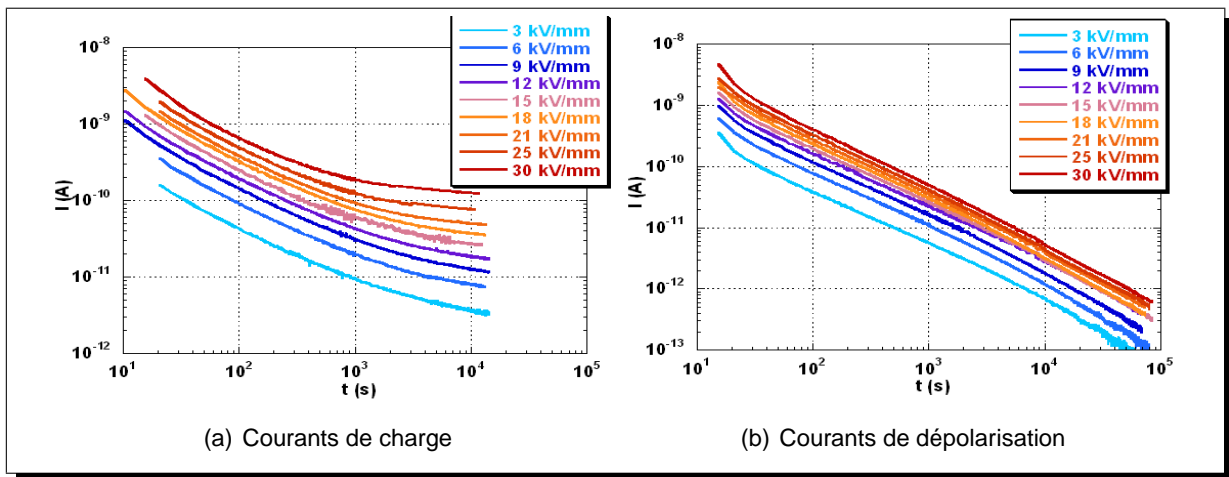


Figure III.47: Mesure de courants sur échantillon vieilli 1828 h

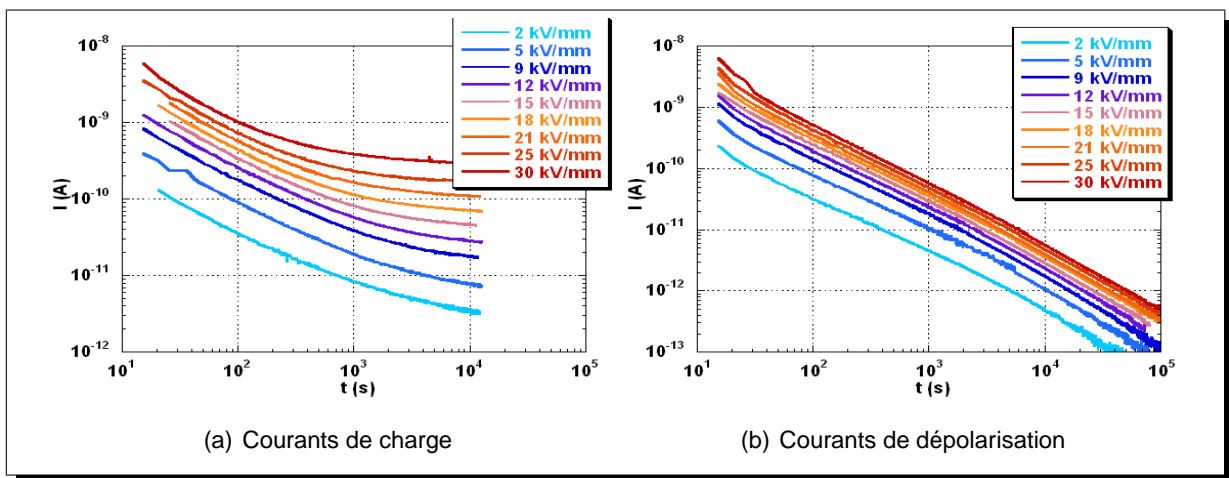


Figure III.48: Mesure de courants sur échantillon vieilli 4431 h

Il en est de même pour les courants de dépolarisation, mesurés pendant environ 24 h après la fin de la polarisation. La décroissance de ces courants est identique pour toutes les mesures, la dépendance avec le temps de la décroissance du courant n'évolue pas avec la durée de vieillissement. Comme pour les courants mesurés dans un échantillon neuf, les courants, à durée de dépolarisation égale, augmentent avec le champ appliqué. Mais ces valeurs ne varient pas avec la durée de vieillissement de l'échantillon.

Conclusion

Les résultats bruts présentés dans cette partie montrent le comportement de la résine époxy, chargée ou non, lorsqu'elle est contrainte électriquement et thermiquement.

Le développement de charges d'espace dans la résine pure a tout d'abord été mis en évidence en-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse lors de l'application d'une tension continue.

Par l'intermédiaire des mesures de charges d'espace, il a également été montré une différence de comportement en fonction du type d'échantillon utilisé, des plaques ou des enrobages.

Des mesures dans la résine chargée par la même technique ont ensuite montré une influence de la présence de silice sur la mesure.

Les résultats obtenus par les mesures de courants ont confirmé une évolution des propriétés de conduction de la résine lors du passage au-dessus de la T_g , les courants mesurés devenant jusqu'à 1000 fois plus forts.

Par ailleurs, si les caractéristiques sont similaires à 55°C, les courants de dépolarisation montrent des comportements différents pour la résine pure et pour la résine chargée à 80°C.

Après vieillissement électro-thermique, les mesures des propriétés diélectriques de la résine chargée montrent une augmentation du facteur de pertes ainsi que de la permittivité aux basses fréquences, l'augmentation de ces deux grandeurs induisant une augmentation des pertes diélectriques dans le matériaux. Cependant, la caractérisation d'un échantillon vieilli uniquement en température a montré les mêmes évolutions.

En revanche, les mesures de courants effectuées sur une partie des échantillons vieillis ne permettent pas de confirmer cette modification des propriétés diélectriques.

Enfin, les mesures de charges d'espace sur les échantillons vieillis même si elles ne peuvent conduire à des distributions de charges à cause de la présence de la silice, permettent de détecter la présence de charges dans le matériau.

QUATRIÈME PARTIE

DISCUSSION

Introduction

L'ensemble des résultats présentés précédemment est discuté dans cette partie.

Dans un premier temps, les mesures préliminaires de charges d'espace permettront de mettre en évidence l'effet de l'échantillonnage du matériau. De même, l'influence de la silice sur les signaux de mesure sera abordée.

Le développement et l'évolution des charges d'espace dans la résine lors des polarisations sont ensuite commentés.

Les mesures de courants réalisées en-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse permettront, grâce à différentes représentations, de décrire le mécanisme de conduction dans la matrice et dans le composite.

Enfin, les résultats obtenus lors des caractérisations après vieillissement seront exploités pour décrire l'évolution du matériau composite.

IV.1 Développement et évolution des charges d'espace

Les résultats discutés dans cette partie sont les mesures de charges obtenues lors des polarisations longues à 55 et 80°C présentées au paragraphe III.2.

IV.1.1 A 55°C

IV.1.1.1 Origine des charges d'espace

Les mesures de charges d'espace réalisées à 55°C ont montré la génération d'homocharges positives et négatives dès les premières valeurs de champ appliqué (2 kV/mm). La génération d'homocharges a été observée dans différents matériaux et il est admis que ces charges sont issues de l'injection à partir des électrodes [39,41,118]. L'injection de charges à partir des électrodes a déjà été observée dans une résine époxy à $T < T_g$ par Fukunaga, Maeno et Griséri [111]. Dans ce dernier cas comme dans la plupart des autres travaux référencés, les homocharges générées sont concentrées au voisinage des électrodes [85] alors qu'ici les charges observées s'étendent dans tout le volume de l'isolant. En revanche l'injection de charges est, comme dans notre cas, symétrique : des charges positives et négatives sont injectées simultanément [111].

IV.1.1.2 Effet du champ sur la génération de charges

Les profils de charges, similaires sur l'ensemble du domaine de champ appliqué ne font pas distinctement apparaître d'effet de seuil vis-à-vis de la contrainte électrique : le matériau se comporte de la même manière à 2 et à 30 kV/mm. Cependant, la quantité de charges injectée augmente avec le champ appliqué.

La figure IV.1 représente la densité moyenne de charges (positives + négatives) générées dans le volume de l'isolant en fonction du champ appliqué. La quantité de charges injectées dans l'isolant n'augmente pas linéairement avec la contrainte électrique mais plus rapidement.

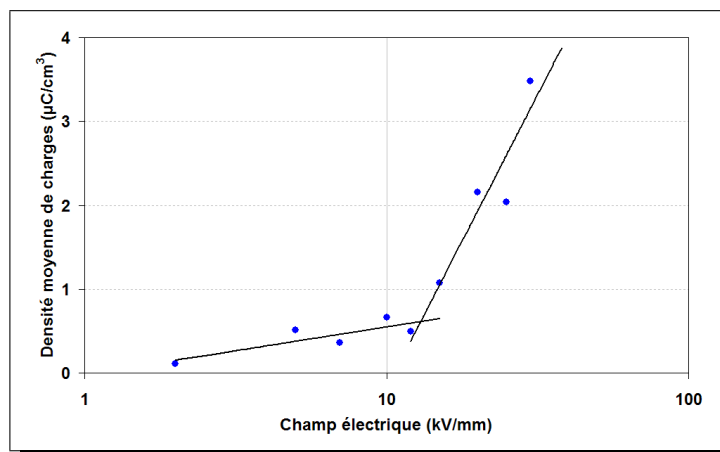


Figure IV.1: Densité moyenne de charges en volume en fonction du champ appliqué après 2 heures de polarisation

Avec une telle représentation, Montanari et d'autres auteurs [36, 38, 119] ont mis en évidence un effet de seuil sur la quantité de charges générées. Cette transition est obtenue d'après la figure IV.1 pour $E \sim 13$ kV/mm.

IV.1.1.3 Effet du temps sur l'évolution des charges

La stabilisation de la quantité de charges dans le temps, pour un champ donné, peut s'expliquer par l'établissement d'un équilibre entre l'injection et l'"écoulement" des charges. L'écoulement peut apparaître dans ce cas sous deux formes :

- les charges injectées traversent l'épaisseur du matériau et arrivent alors sur la contre-électrode ;
- les charges (une charge positive et une charge négative) se neutralisent dans le volume de l'isolant.

L'écoulement est dans ce cas le facteur limitant puisque les charges injectées s'accumulent. Cette accumulation se traduit par l'abaissement du champ électrique aux interfaces électrode-résine, et donc par une diminution de l'injection. L'accumulation simultanée de charges négatives à cathode et de charges positives à l'anode renforce également le champ électrique dans le volume, favorisant le mouvement de ces charges les unes vers les autres.

D'après les calculs de champ électrique effectués au paragraphe III.2.2.3, pour les valeurs de champ appliqué supérieures à 5 kV/mm, le profil de charges tend à réguler le champ à la cathode à une valeur voisine de 4 kV/mm. Bien que le champ calculé sur l'électrode de sortie soit moins précis, ce phénomène ne semble pas être observé à l'anode.

D'après la littérature, les signaux en volume mesurés avec les techniques telles que la LIPP ou la PEA sont générés par [120, 121] :

- les charges piégées ou immobiles (ions) ;
- les charges dont le déplacement est beaucoup plus lent que le déplacement de l'onde acoustique.

Il n'est donc pas exclu que les charges observées contribuent à la conduction dans l'isolant si leur vitesse est inférieure à la vitesse de l'onde acoustique dans la résine (2800 m.s^{-1}). Les mobilités généralement données pour les porteurs de charge participant à la conduction dans les matériaux isolants sont de l'ordre de 10^{-12} à $10^{-9} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [83, 122, 123], soit, pour des contraintes d'environ 10 kV/mm , des vitesses comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} m.s^{-1} . Ces vitesses sont très inférieures à la vitesse du son dans les différents matériaux et doivent donc être observables par les techniques de mesures de charges d'espace.

Griséri suggère que dans ce cas, les mesures de courant doivent décrire un régime de courant limité par charges d'espace dès 2 kV/mm [85].

L'observation de la décroissance des charges lors de la mise hors champ de l'échantillon (III.28) confirme la faible mobilité des charges injectées, des charges étant encore observées plus de 2 heures après la mise hors champ de l'échantillon.

IV.1.1.4 Conséquences de l'accumulation des charges

La principale conséquence de l'accumulation des charges injectées dans le volume de la résine est la distorsion du champ appliqué. Ainsi, comme le montre la figure III.30 page 104, le champ électrique se trouve renforcé dans le volume de l'isolant et réduit aux interfaces électrode-isolant.

D'après les calculs effectués, le renforcement est de l'ordre de 15% pour un champ appliqué de 2 kV/mm et atteint environ 50% au champ le plus fort (30 kV/mm). La contrainte électrique dans certaines zones de l'isolant est donc sous-estimée lors de l'application d'une contrainte continue si l'on considère que le champ est uniforme.

D'autre part, les charges électriques injectées dans le matériau peuvent agir comme des espèces agressives vis-à-vis de la structure moléculaire et peuvent entraîner des réactions telles que des ruptures de chaînes ou l'oxydation de certains groupements. Ceci peut d'ailleurs être favorisé par la présence d'eau dans la résine [42].

IV.1.2 A 80°C

IV.1.2.1 Origine des charges d'espace

Les mesures réalisées à 80°C et présentées au paragraphe III.2.3 montrent la présence de charges négatives dans le volume dès 2 kV/mm . Ces charges s'étalent sur toute l'épaisseur de l'isolant. Un pic de charges positives au voisinage de la cathode, pressenti à 2 kV/mm , apparaît plus nettement aux valeurs de champ plus élevées.

Généralement, la présence d'hétérocharges est attribuée à la présence d'impuretés dans les matériaux telles que des anti-oxydants, des catalyseurs, ou des résidus de réaction [40, 41, 124, 125]. Sous l'action du champ électrique et, qui plus est, de la température, ces espèces peuvent se dissocier et migrer, selon leur charge vers l'une ou l'autre des électrodes.

La présence d'hétérocharges positives à proximité de la cathode a pu être attribuée à la présence d'eau dans le matériau. Ainsi, à la température étudiée, l'eau peut être dissociée sous l'effet du champ électrique. En considérant la dissociation $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, les hétérocharges positives peuvent être dues à la migration des protons vers l'électrode négative. Les ions hydroxydes (OH^-) étant beaucoup moins mobiles car plus gros, ceux-ci sont observés dans toute l'épaisseur. Cependant, Ezoë, Kuwada et Kawashima indiquent que la présence d'eau dans les matériaux polymères favorise la dissociation des groupements acides ($\text{R}-\text{COOH} \rightarrow \text{R}-\text{COO}^- + \text{H}^+$) [42]. Ceci peut être une autre origine des charges positives accumulées à la cathode, et, les ions $\text{R}-\text{COO}^-$ étant toujours reliés au réseau sont détectés dans tout le volume restant. Dans la résine, des groupements acides sont présents sur le flexibilisateur.

IV.1.2.2 Effet du champ sur la génération des charges

L'effet du champ électrique sur la génération des charges d'espace à 80°C est représenté sur la figure IV.2. Cette figure représente l'amplitude du pic de charges positives en fin de polarisation en fonction du champ appliqué. Cette représentation montre une augmentation de la quantité de charges positives lorsque le champ augmente, jusqu'à 17 kV/mm. A 20 kV/mm, l'amplitude du pic chute brutalement.

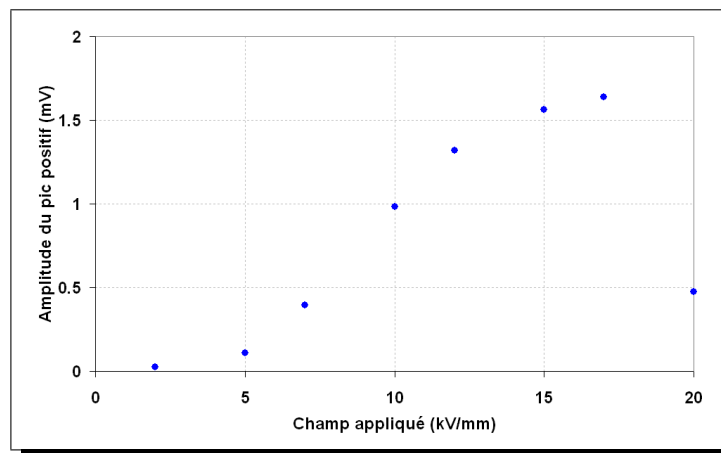


Figure IV.2: Evolution de l'amplitude du pic de charges positives en fin de polarisation en fonction du champ appliqué

En retenant l'origine des charges proposée précédemment, c'est-à-dire la dissociation d'espèces présentes dans le matériau, la croissance du pic avec le champ électrique peut être expliquée par une dissociation favorisée par le champ électrique. La migration des charges (H^+) est également plus rapide lorsque le champ est fort ($v = \mu E$).

La diminution rapide de l'amplitude du pic à 20 kV/mm peut être due à la compétition entre les charges positives migrant vers la cathode et des charges négatives injectées à partir de celle-ci. Le signal étant la résultante des deux concentrations de charges, à cette valeur de champ, les quantités charges injectées et de charges intrinsèques deviennent comparables. Il est probable

qu'à des valeurs de champ plus élevées la quantité de charges injectées (négatives) devienne supérieure à la quantité de charges positives. Wang *et al.* précisent que la génération d'hétérocharges, issues de la dissociation d'espèces, est le phénomène dominant aux faibles valeurs de champ alors que l'injection de charges est observée au champs plus élevés [126].

IV.1.2.3 Effet du temps sur l'évolution des charges

L'observation de l'évolution des charges dans le temps est focalisée sur l'évolution du pic de charges positives à proximité de la cathode. Sur la figure IV.3, l'amplitude du pic positif en fonction de la durée de polarisation est représentée à différents champs. Les mesures à 2 et 5 kV/mm ne sont pas représentées du fait de la faible amplitude du pic. Il apparaît que l'évolution du pic dans le temps dépend du champ appliqué, le domaine de champ étant ainsi divisé en deux parties :

- le pic de charges positives augmente au cours de la polarisation pour $E \leq 12$ kV/mm. Ceci est dû à la migration des charges positives vers la cathode. La stabilisation des charges dans le temps intervient plus rapidement lorsque le champ augmente car la vitesse de déplacement augmente avec le champ appliqué.
- le pic diminue au cours de la polarisation à partir de 15 kV/mm : la quantité de charges injectées devient comparable à la quantité de charges en volume. La résultante du signal étant la charge globale ($q^+ + q^-$).

IV.1.2.4 Conséquences des charges générées

L'influence des charges d'espace générées à 80°C sur le champ électrique dans le volume du matériau est représentée sur la figure IV.4. La déconvolution du signal de mesure n'ayant pas été effectuée (voir § III.2.3), le profil est donné qualitativement.

Le champ électrique se trouve renforcé à proximité de la cathode par la présence des hétérocharges positives, puis diminué dans le reste du volume jusqu'à l'anode. Ce profil doit avoir pour conséquence de faciliter l'injection de charge négatives à partir de la cathode.

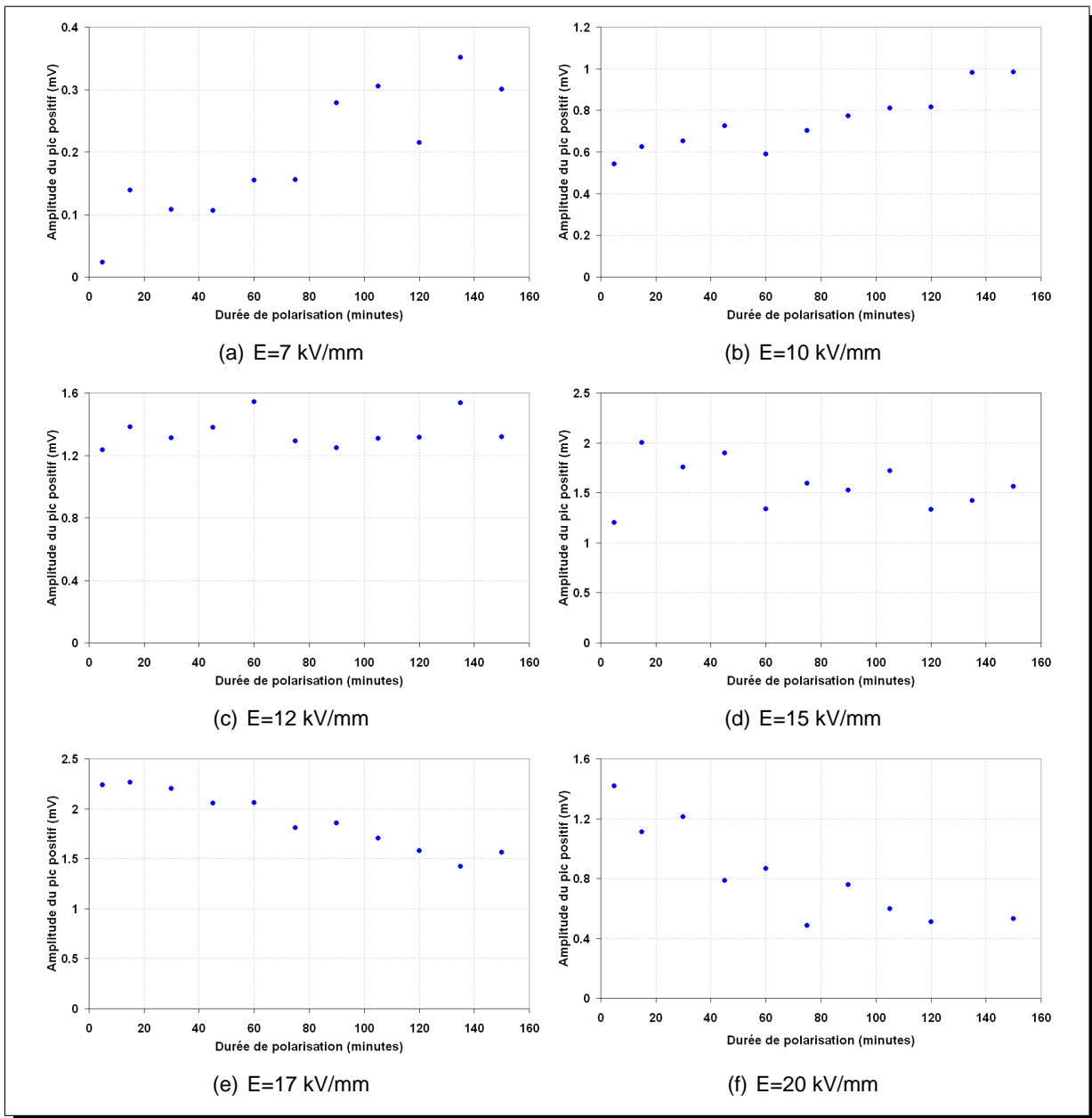


Figure IV.3: Evolution des pics de charges positives au cours de la polarisation à différents champs

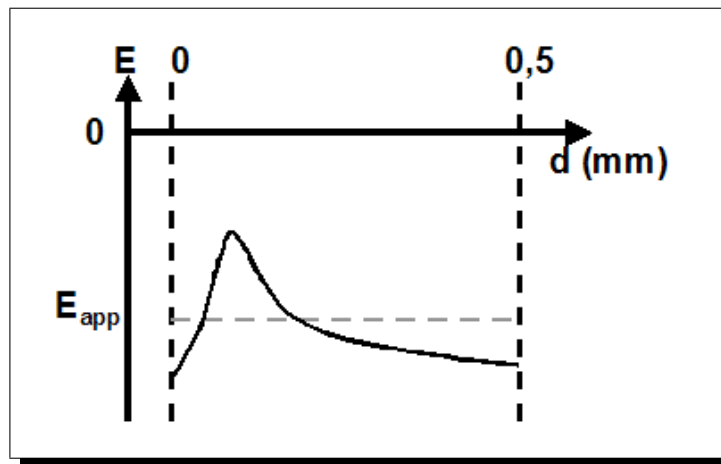


Figure IV.4: Allure du champ électrique dans le volume à 80°C

IV.2 Paramètres influant sur les mesures de charges d'espace

L'effet de plusieurs paramètres sur les charges d'espace générées dans le matériau est décrit ici. Dans un premier temps, les phénomènes observés lors des mesures sont répertoriés. L'influence du champ électrique, de la durée de polarisation et de la température est ensuite discutée.

IV.2.1 Phénomènes observés

IV.2.1.1 Polarisation du matériau (1)

Les dipôles contenus dans le matériau sont orientés lorsqu'une tension est appliquée. Lors de la mise hors champ, la relaxation des dipôles n'étant pas instantanée, des charges sont induites sur les électrodes. Les signaux mesurés sont donc des charges sur chacune des électrodes et aucune charge en volume.

De telles mesures ont été obtenues à 40°C pour des champs inférieurs à 10 et 20 kV/mm respectivement pour les plaques et les enrobages après 5 minutes de polarisation. Dans ce cas, une augmentation non-linéaire de la quantité de charges induites sur les électrodes avec le champ appliqué est observée.

IV.2.1.2 Hétérocharges (2)

Les hétérocharges sont en général attribuées à la dissociation et à la migration d'espèces mobiles [40–42, 124, 125]. Un tel phénomène conduit donc à des charges positives près de la cathode et à des charges négatives près de l'anode.

Ceci est observé dans les enrobages à 55°C au cours de polarisations de 5 minutes pour des valeurs de champ électrique supérieures ou égales à 30 kV/mm. N'entrent pas dans cette catégorie les mesures aux temps longs sur les enrobages où les charges négatives sont distribuées sur une grande épaisseur d'isolant.

IV.2.1.3 Homocharges positives et négatives (3)

Ces charges correspondent à une injection simultanée de charges positives et négatives respectivement à l'anode et à la cathode [39, 41, 111, 118].

Ce phénomène est observé dans plusieurs cas : avec des plaques à 40°C pour $E \geq 15$ kV/mm, avec des plaques lisses à 55°C et avec des enrobages à 55°C lors des polarisations longues. A 80°C, ces mêmes homocharges sont obtenues dans des enrobages à 10 kV/mm après traitement sous vide. Les quantités de charges mesurées augmentent avec la contrainte électrique et avec la durée de polarisation (voir § III.2.2).

IV.2.1.4 Charges négatives seules (4)

Les résultats considérés sont ceux ne montrant que des charges négatives dans toute ou partie de l'épaisseur. De telles mesures sont obtenues avec des plaques à 55°C pour des champs

de 5 à 20 kV/mm et à 80°C avec des enrobages lors des polarisations de 5 minutes.

Les mesures sur les plaques lisses font apparaître des faibles concentrations de charges positives à proximité de l'anode, celles-ci ont tendance à être dominées par les charges négatives injectées à la cathode.

IV.2.1.5 Hétérocharges positives (4')

Cette observation correspond aux résultats obtenus lors des polarisations longues sur les enrobages à 80°C : des charges négatives sont détectées dans toute l'épaisseur de l'isolant sauf à proximité de la cathode où un pic de charges positives apparaît.

Les mesures après traitement sous vide et conservation de l'échantillon dans l'air ambiant montrent la formation de ce pic positif alors que des charges positives et négatives issues de l'injection sont également observées.

IV.2.1.6 Synthèse

Les phénomènes décrits précédemment, référencés de 1 à 4', ainsi que les conditions dans lesquelles ils ont été observés sont synthétisés dans le tableau IV.1.

Les valeurs de champ électrique reportées dans le tableau correspondent à la transition d'un phénomène à un autre. De même, l'annotation "eau" signifie que le comportement observé est attribué à la présence d'eau dans le matériau.

T (°C)	Plaques 5 min.	Plaques lisses 5 min.	Enrobages 5 min	Enrobages après traitement	Enrobages 2h30
40	1→3 E~15 kV/mm	-	1→3 E~25 kV/mm	-	-
55	4	3→4 lorsque E augmente	1→2 E=30 kV/mm	-	3
80	3	-	4→4'	3→4 (eau)	4'

Tableau IV.1: Synthèse des phénomènes observés lors des mesures de charges d'espace

IV.2.2 Influence des paramètres sur les charges générées

IV.2.2.1 Champ électrique

Il apparaît dans le tableau précédent que certains phénomènes sont liés à la valeur du champ électrique.

Dans les conditions les moins contraignantes, seule la polarisation du matériau est observée. Le champ électrique n'est pas suffisant pour injecter des charges à partir des électrodes ou pour dissocier des espèces. Lorsque le champ augmente, les polarisations aux temps courts montrent la génération d'homocharges négatives et positives. Celles-ci sont détectées à plus faible champ

dans le cas des plaques.

La différence d'état de surface des électrodes peut être à l'origine de ce décalage en champ électrique. En effet, la surface des plaques est marquée des stries présentes sur le moule. Les métallisations utilisées comme électrodes sont déposées sur cette surface. Elles ont donc un relief pouvant générer des renforcements très locaux du champ alors que les inserts utilisés dans les enrobages sont polis. Un état de surface intermédiaire est obtenu par l'utilisation de plaques "lisses", fabriquées dans un moule dont les parois sont polies.

Cet effet de rugosité des électrodes, et donc du champ aux interfaces électrode-résine, est également observé à 55°C en comparant les mesures sur les différentes plaques. Les mesures sur les plaques lisses font apparaître des homocharges positives et négatives. Lorsque le champ augmente, les charges positives ont tendance à être remplacées par des charges négatives injectées à la cathode. Avec des plaques "normales", seules des charges négatives sont observées, quelque soit la valeur du champ appliqué. La comparaison de ces résultats est interprétée par une augmentation du champ en passant des plaques lisses aux plaques normales.

A cette même température, une transition est également observée dans les enrobages. L'apparition d'hétérocharges positives et négatives est également soumise à une valeur seuil du champ électrique, comprise dans ce cas entre 25 et 30 kV/mm.

A 80°C lors des polarisations de 5 minutes sur les enrobages, la quantité de charges négatives observées sur toute l'épaisseur du matériau augmente de manière très importante lorsque le champ appliqué passe de 15 à 20 kV/mm.

IV.2.2.2 Température

Par les interprétations réalisées précédemment, il a été mis en évidence que la température joue un rôle important dans le développement de charges d'espace dans la résine époxy.

- à 55°C, d'après les mesures aux temps longs sur les enrobages, le phénomène dominant dans la génération des charges est l'injection à partir des électrodes. La mobilité des charges injectées étant faible, cette injection conduit à l'accumulation de charges dans le volume, modifiant la distribution de champ électrique (abaissement aux électrodes et renforcement en volume) jusqu'à un état d'équilibre. Les homocharges observées peuvent toutefois être précédées aux temps courts et à fort champ par la génération d'hétérocharges, telles qu'observées après 5 minutes. L'injection de charges est également le phénomène observé dans les plaques, les charges injectées étant uniquement négatives dans le cas de plaques "normales" et bipolaires dans le cas des plaques lisses.
- à 80°C, les signaux mesurés sont issus de la compétition entre deux phénomènes : l'injection de charges, observée après 5 minutes sur les enrobages ou encore après traitement sous vide, et la migration de charges, en particulier positives, vers les électrodes. Grâce aux expériences menées après traitement sous vide, il apparaît que c'est l'ensemble température + présence d'eau qui est responsable des charges générées au temps longs.

Bien qu'étudiée à deux températures seulement, ces différences peuvent *a priori* être attribuées au passage de la transition vitreuse. La modification à la T_g des propriétés mécaniques peuvent être à l'origine d'une mobilité plus élevée des charges ou espèces présentes dans le matériau.

Il est toutefois nécessaire de garder à l'esprit que ces résultats sont obtenus avec un système électrode-résine, les phénomènes d'injection de charges, entre autres, étant affectées pour un même isolant par la nature des électrodes [118].

IV.2.3 Influence du matériau

IV.2.3.1 Effet du traitement sous vide sur les enrobages de résine pure

Les résultats présentés au paragraphe III.1.5.2 ont montré l'influence d'un traitement sous vide des échantillons. Un tel traitement a pour effet de retirer des espèces moléculaires de faible taille, en particulier les molécules d'eau. La différence entre les profils de charges d'espace obtenus avant et après traitement permet d'attribuer les hétérocharges positives à la présence de l'eau. Ces hétérocharges peuvent être issues soit de la dissociation de l'eau, soit de l'action de l'eau sur d'autres espèces ou groupements dans le matériau.

La génération d'hétérocharges à partir d'espèces organiques mobiles a été démontrée dans plusieurs études sur le polyéthylène. Les espèces présentes sont alors des composés issus de réactions de polymérisation ou de traitements chimiques [41, 43, 125–127].

IV.2.3.2 Effet de la silice

Les mesures réalisées sur la résine chargée de silice (voir § III.1.5.1) ont montré la complexité du système composite du point de vue acoustique et mécanique. Le comportement piézoélectrique de la charge minérale, étudié par Holé, est à l'origine des multiples oscillations obtenues [128]. Les charges d'espace éventuellement générées lors de la mise sous champ du matériau, et plus particulièrement lors du vieillissement électro-thermique, ne peuvent donc être observées.

Cependant, l'information obtenue, c'est-à-dire la piézo-électricité de la silice, peut être retenue comme cause possible du vieillissement du matériau composite : l'effet piézoélectrique inverse conduit à une contrainte mécanique lorsque le matériau est polarisé. Son utilisation dans un système fonctionnant sous tension alternative signifie une déformation cyclique des grains de silice qui pourrait être à l'origine de décollements et donc de cavités. La déformation d'un grain de silice a été calculé par S. Holé (non publié) à partir de la relation

$$\delta = \frac{e \times E}{Y}$$

avec δ la déformation, e le coefficient de piézoélectricité ($e = 0,17 \text{ C.m}^{-2}$), E le champ appliqué (en V.m^{-1}) et Y le module d'Young de la silice ($Y = 79.10^9 \text{ Pa}$). Sous un champ électrique efficace de 2 kV/mm , la contrainte crête à crête est de $5,6 \text{ kV/mm}$. La déformation calculée est d'environ 12 ppm , soit pour un grain de $100 \mu\text{m}$ une déformation de $1,2 \text{ nm}$.

IV.3 Injection et transports de charges dans la résine

IV.3.1 Étude des courants transitoires

Les mesures de courants présentées au chapitre précédent (III.3) montrent des courants transitoires lors de la mise sous tension et après la mise en court-circuit de l'échantillon. Cette partie est consacrée à l'étude de ces transitoires, résultants de divers phénomènes décrits en I.2.2.2.

IV.3.1.1 A 55°C

Les courants transitoires dans les matériaux diélectriques sont le courant d'absorption lorsque le matériau est mis sous tension et le courant de désorption lors de la mise hors champ après une polarisation. Ces deux courants sont comparés, pour quelques valeurs de champ électrique sur les figures IV.5 et IV.6. Les courants d'absorption sont obtenus par soustraction du courant de conduction à la mesure. La chute brutale du courant d'absorption correspond donc au moment où le courant atteint la valeur prise pour le courant de conduction.

Aux basses valeurs de champ électrique (figure IV.5), les courants d'absorption et de désorption sont identiques jusqu'à ce que le courant de conduction soit atteint. Les transitoires sont représentés pour la résine pure (a) et la résine chargée (b). La symétrie des courants transitoires, traduite ici par leur superposition, est significative de certains phénomènes [67]. Les propriétés données dans le tableau I.1 au paragraphe I.2.2.2 décrivent quatre phénomènes pouvant générer des courants transitoires symétriques :

- la polarisation interfaciale ;
- l'orientation dipolaire ;
- l'effet tunnel ;
- la conduction par saut.

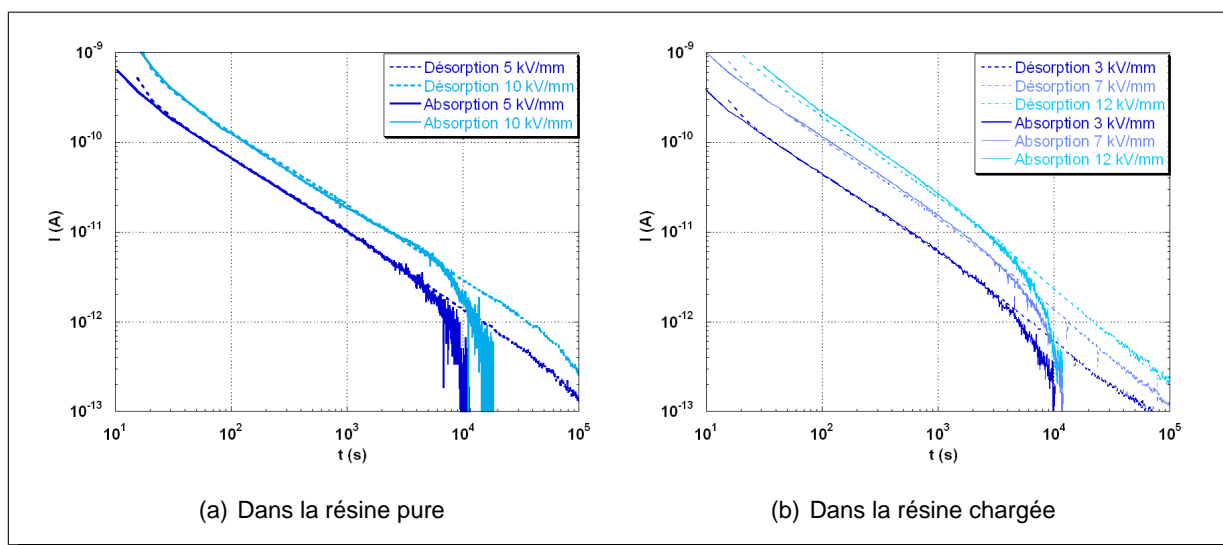


Figure IV.5: Courants transitoires aux faibles valeurs de champ électrique

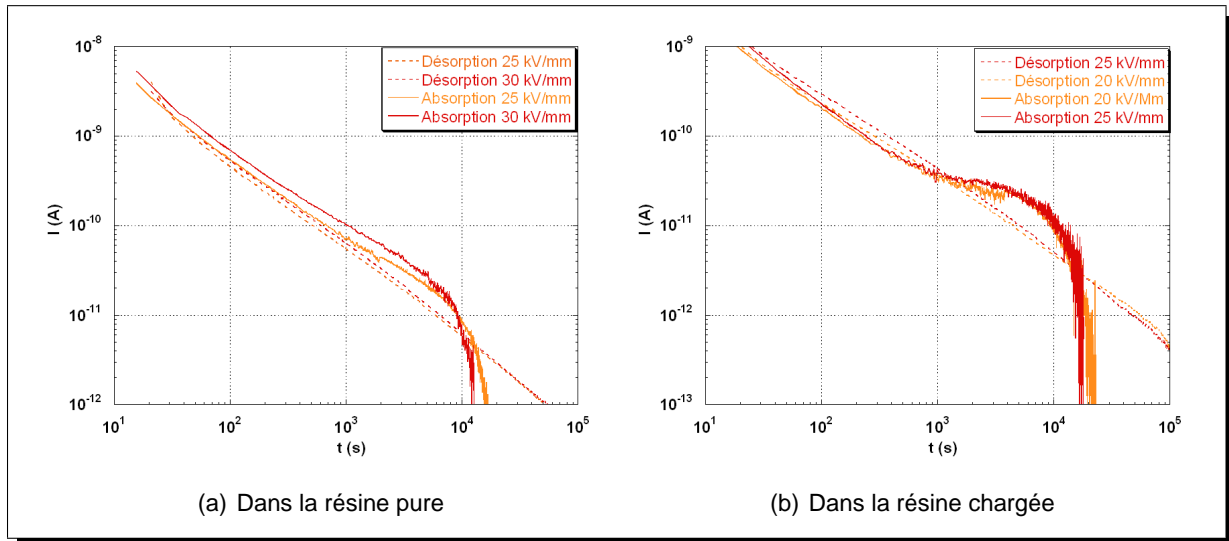


Figure IV.6: Courants transitoires aux fortes valeurs de champ électrique

Cependant, l'effet tunnel, généralement observé aux très basses température ou pour des valeurs de champ très élevées, est peu probable dans ces conditions d'études.

Lorsque le champ augmente, les courants d'absorption deviennent plus importants et ne se superposent plus aux courants de désorption. Ceci est représenté à 25 et 30 kV/mm sur la figure IV.6 pour la résine pure (a) et la résine chargée (b).

La dissymétrie entre courants d'absorption et courants de désorption est observée à partir des mesures à 12 kV/mm dans la résine pure et de 25 kV/mm dans la résine chargée. Le piégeage dans l'isolant de charges préalablement injectées peut être à l'origine de telles dissymétries [77, 78, 129].

D'autres informations sur les mécanismes responsables de ces courants transitoires peuvent être obtenues en observant la décroissance dans le temps des courants et la dépendance avec le champ appliqué des courants à temps constant (courants isochrones).

Ces dépendances sont étudiées sur les courants de dépolarisation, ces courants étant exempts de la composante continue que représente le courant de conduction. Ainsi les courants de dépolarisation peuvent s'exprimer par

$$I = k \times t^{-n}$$

avec, dans la gamme de champ étudiée (2–35 kV/mm), une valeur de n ne dépendant que du matériau :

- pour la résine pure : $n = 0,85$
- pour la résine chargée : $n = 1,0$

Ces valeurs de n sont comparables à celles données généralement pour des études similaires sur des matériaux diélectriques organiques. Par exemple, des valeurs entre 0,75 et 1,0 ont été obtenue dans le PET [63, 65, 67] et Das-Gupta a déterminé $n=0,9$ dans le PVDF [70]. Les mécanismes pouvant être décrits par ces caractéristiques sont [67] :

- l'orientation dipolaire ($0 \leq n \leq 2$);
- le piégeage de charges injectées ($0 \leq n \leq 1$);
- la conduction par saut ($0 \leq n \leq 2$).

Est écarté ici le phénomène de polarisation d'électrodes décrit d'abord par $n=0,5$ puis $n>1$ [67].

La dépendance avec le champ électrique des courants transitoires est observée en traçant les courants mesurés à temps constant lors des dépolarisations. Ces représentations sont données sur la figure IV.7 pour la résine pure à 10^2 et 10^3 secondes après la mise en court-circuit (a) et pour la résine chargée à 10^2 , 10^3 et 10^4 secondes après mise en court-circuit (b).

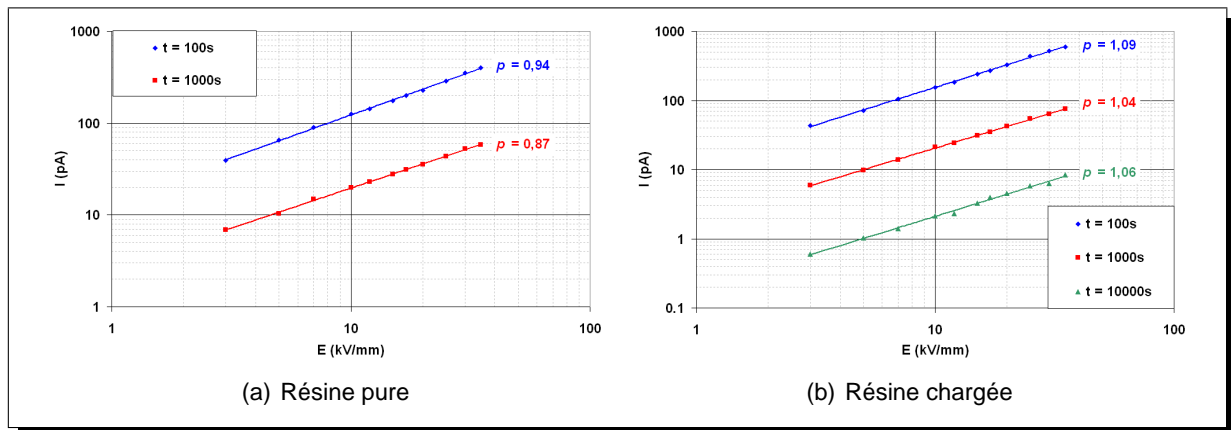


Figure IV.7: Courants isochrones obtenus lors des dépolarisations à 55°C

Une loi de puissance en $I = k \times E^p$ est bien vérifiée sur la gamme de champ étudiée avec des valeurs de p relativement indépendantes du temps. Si l'on admet une valeur de p unitaire, les courants peuvent s'écrire, avec E en kV/mm :

- pour la résine pure : $I(t) = 6,8 \cdot 10^{-10} \times E \times t^{-0,85}$
- pour la résine chargée : $I(t) = 2 \cdot 10^{-10} \times E \times t^{-1,0}$

La proportionnalité avec le champ appliqué ne permet pas de déterminer le mécanisme responsable des courants transitoires lors des polarisations. Il est cependant généralement reporté dans la littérature que ces courants sont proportionnels au champ appliqué [66, 67, 70, 83].

IV.3.1.2 A 80°C

L'étude des courants transitoires à 80°C se limite aux courants de désorption car la décroissance des courants d'absorption est rapide et le courant de conduction, élevé, est atteint après quelques secondes.

Dans la résine pure, les résultats montrent une décroissance rapide du courant puis une décroissance plus lente avec un courant identique quelque soit le champ appliqué (figure III.37(b)). Dans la phase de décroissance rapide, les courants isochrones peuvent être tracés en fonction du

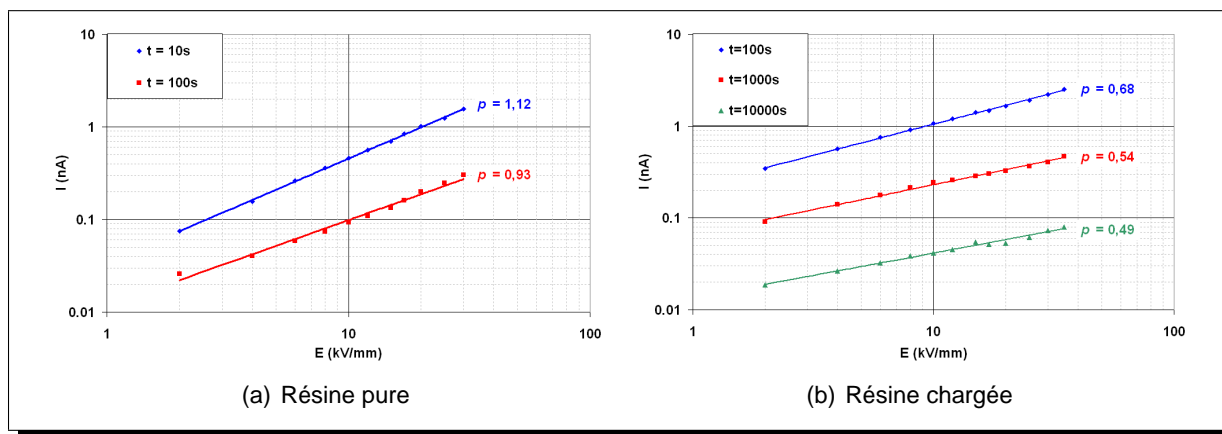


Figure IV.8: Courants isochrones obtenus lors des dépolarisations à 80°C

champ appliqué. Ceux-ci sont reportés sur la figure IV.8(a). Jusqu'à $t \sim 100$ s, ces courants sont sensiblement proportionnels au champ appliqué ($p \approx 1$), comme à 55°C.

Dans la résine chargée, la décroissance des courants de dépolarisation, présentés au paragraphe III.3.3.2, ressemble à celle observée à 55°C. Cependant, en reportant les courants isochrones en fonction du champ appliqué, la caractéristique $I(E)$ n'est pas linéaire (figure IV.8(b)).

IV.3.1.3 Conclusion

Les différentes représentations utilisées ont permis d'éliminer certains phénomènes parmi ceux qui peuvent intervenir lors de la mise sous tension des échantillon.

L'effet tunnel ne peut décrire les caractéristiques obtenues, principalement à cause de la température de travail.

A 55°C, le mécanisme d'orientation dipolaire est celui qui est généralement retenu pour expliquer la décroissance du courant en supposant une distribution des constantes de temps de relaxation, bien que les mesures ne permettent pas d'exclure l'existence d'une conduction par saut. Le piégeage de charges injectées intervient au-delà d'un certain seuil, 12 kV/mm dans la résine pure, 25 kV/mm dans la résine chargée.

A 80°C, la caractéristique $I(E) = E^p$ pour la résine chargée conduit à une valeur de p différente de 1, signifiant, d'après le tableau I.1, que le courant transitoire est lié au mécanisme d'injection de charges.

IV.3.2 Etude des courants permanents

L'étude des courants permanents consiste à utiliser différentes représentations du courant de conduction (ou de la densité de courant) en fonction de la contrainte électrique (V ou E). Chacune des représentations étant caractéristique d'un mécanisme de conduction ou d'un mécanisme limitant la valeur du courant mesuré.

Les valeurs de courants utilisées sont celles relevées en fin de mesure. Les mécanismes considérés sont décrits dans l'étude bibliographique aux paragraphes I.2.3 et I.2.4. Sur chaque graphique

sont représentées les mesures pour la résine pure (○) et la résine chargée (△).

Lorsque la densité de courant est utilisée dans les expressions, celle-ci est calculée en ne considérant que la partie plane des électrodes de diamètre 18 mm, soit une surface de 2,54 cm².

IV.3.2.1 Mécanisme d'injection Fowler-Nordheim

Le mécanisme Fowler-Nordheim décrit l'injection de charges aux interfaces électrode-résine par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. Si le courant de conduction dans l'isolant est limité par ce phénomène alors la densité de courant s'exprime en fonction du champ électrique par la relation (équation I.4 page 34)

$$J = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right)$$

a) à 55°C

La représentation de $\ln \frac{J}{E^2}$ en fonction de $\frac{1}{E}$ est donnée sur la figure IV.9(a) pour les mesures à 55°C. Cette représentation ne donne une droite ni pour la résine pure, ni pour la résine chargée. Le mécanisme d'injection par effet tunnel ne permet donc pas de caractériser la loi d'évolution du courant en fonction du champ appliqué. Il semble normal qu'une telle loi ne puisse correspondre puisqu'elle est généralement observée aux basses températures ou à des valeurs de champ très élevées [3].

b) à 80°C

La représentation de $\frac{J}{E^2}$ en fonction de $\frac{1}{E}$ sur un graphique semi-logarithmique est donnée sur la figure IV.9(b) pour les mesures à 80°C.

Malgré une allure linéaire aux premières valeurs de $\frac{1}{E}$ pour les deux matériaux, c'est-à-dire à fort champ appliqué, ce phénomène ne semble pas décrire le mécanisme limitant le courant à 80°C.

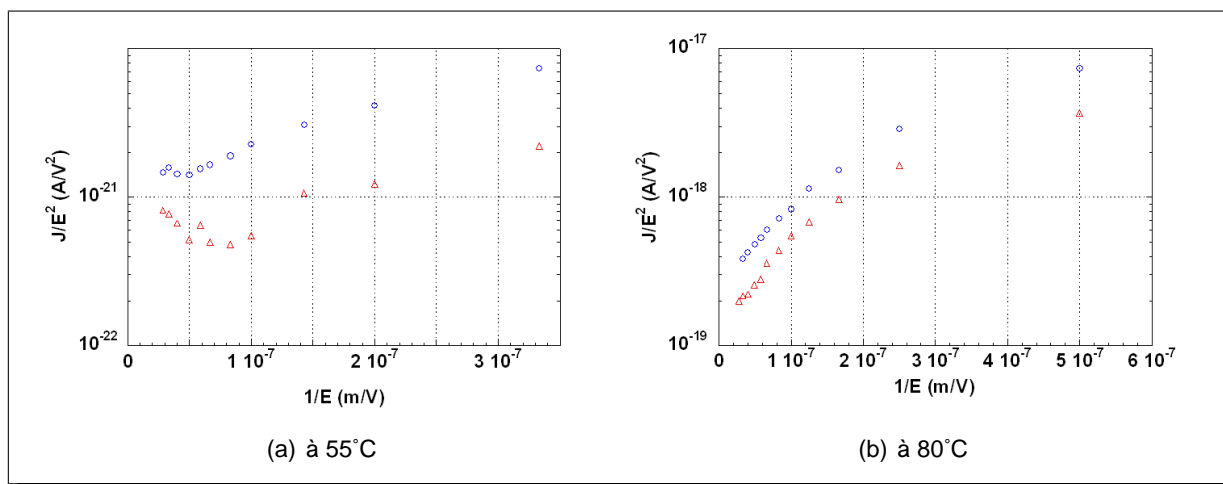


Figure IV.9: Représentation pour un mécanisme d'injection Fowler-Nordheim

O'Dwyer précise qu'à des températures très supérieures au zéro absolu l'émission thermo-ionique (Schottky) est généralement plus importante que l'émission par effet tunnel et donne la condition pour l'observation d'un mécanisme Fowler-Nordheim [3] :

$$E \gtrsim \frac{\phi^{\frac{1}{2}} T}{100}$$

avec E en MV/cm, ϕ en eV et T en K.

Ainsi pour des hauteurs de barrière d'environ 1 eV et des températures de l'ordre de 300 K, il faut $E \gtrsim 3$ MV/cm soit 300 kV/mm. Ces valeurs de champ sont très supérieures à celles utilisées ici. Le mécanisme principal d'injection de charges ne pourrait être qu'un mécanisme Schottky.

IV.3.2.2 Mécanisme d'injection Schottky

Ce mécanisme traduit l'abaissement de la barrière de potentiel à l'interface électrode-isolant dû à la charge image, facilitant ainsi l'injection de charges dans l'isolant. La loi décrivant le mécanisme d'émission Schottky est donnée par l'équation I.3 (voir § I.2.3.1) :

$$J = AT^2 \exp \left[-\frac{(\phi_0 - \beta_S \sqrt{E})}{kT} \right]$$

En traçant les valeurs des densités de courant en fonction du champ électrique sur un graphe $\ln I - \sqrt{E}$, une droite doit être obtenue si le mécanisme d'émission Schottky est l'étape limitante dans la conduction.

a) à 55°C

Les densités de courants mesurées à 55°C sont reportées en fonction de \sqrt{E} sur un graphique semi-logarithmique sur la figure IV.10(a). Des droites sont obtenues pour chacun des matériaux (matrice et composite), dont les équations sont :

- pour la matrice : $J = 1,8 \cdot 10^{-12} \times \exp(7,84 \cdot 10^{-4} \sqrt{E})$;
- pour le composite : $J = 3,44 \cdot 10^{-13} \times \exp(9,46 \cdot 10^{-4} \sqrt{E})$.

A partir de la loi donnée précédemment, les valeurs de β_S , constante de Schottky, obtenues expérimentalement sont calculées :

$$\boxed{(\beta_S)_{mat}^{exp} = 3,6 \times 10^{-24} \text{ Jm}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}} \quad \text{et} \quad \boxed{(\beta_S)_{comp}^{exp} = 4,3 \times 10^{-24} \text{ Jm}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}}$$

Ces valeurs de β_S permettent de calculer des valeurs de permittivité par l'expression :

$$\beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}$$

La valeur de permittivité considérée ici étant la valeur à haute fréquence. Les valeurs de permittivité obtenues sont :

$$\boxed{(\epsilon_r)_{mat}^{exp} = 2,9} \quad \text{et} \quad \boxed{(\epsilon_r)_{comp}^{exp} = 2,0}$$

La valeur obtenue pour la résine pure est comparable à celle mesurée par spectroscopie diélectrique (voir § II.3) à 1 MHz ($\epsilon_r=3,1$). En revanche la valeur obtenue pour la résine chargée est inférieure à celle mesurée en spectroscopie diélectrique à 55°C ($\epsilon_r=3,8$) et ne semble pas réaliste. La sous-estimation des valeurs de permittivité peut exprimer la différence entre le champ électrique à l'interface isolant-électrode et le champ appliqué V/d . Si on considère que le champ à l'interface peut s'exprimer

$$E_{int} = k \cdot \frac{V}{d}$$

avec une valeur de k constante sur l'ensemble du domaine de champ étudié, alors les valeurs de k obtenues sont 1,06 et 1,9 respectivement pour la résine pure et la résine chargée. Des valeurs de k supérieures à 1 signifient que le champ est renforcé aux interfaces, ce qui est contradictoire avec le phénomène d'injection.

D'après ces résultats, il semble donc possible que l'injection de charges par le mécanisme d'émission Schottky puisse décrire l'évolution du courant de conduction avec le champ appliqué pour la résine pure. Ceci ne semble pas vrai pour la résine chargée.

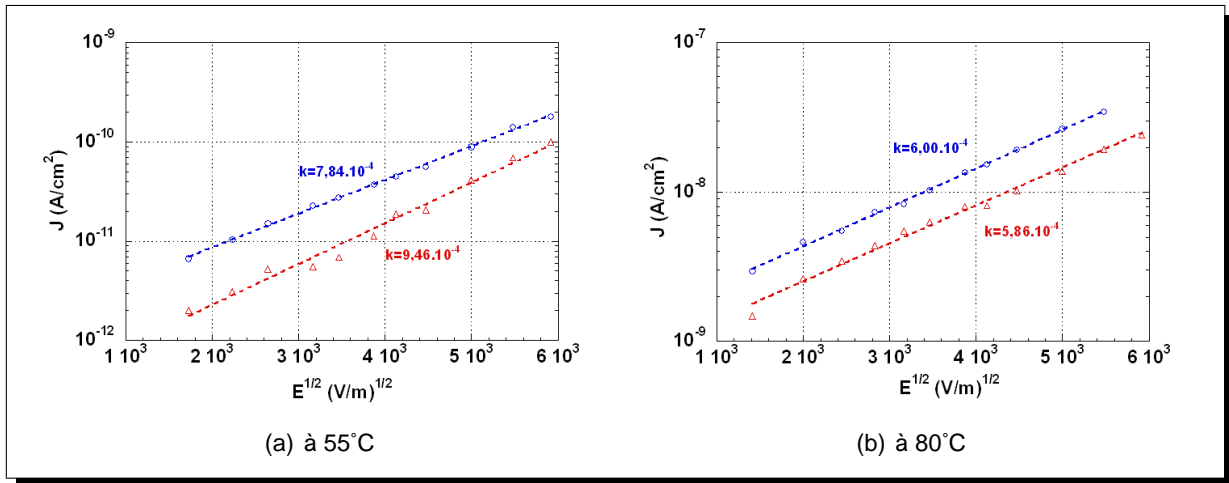


Figure IV.10: Représentation pour un mécanisme d'injection Schottky

Cependant, si l'on considère que ce mécanisme est correct, alors les valeurs des hauteurs de barrière à l'interface métal-isolant (ϕ_0) peuvent être calculées. D'après les expressions des droites, on a :

- pour la résine pure : $AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right) = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ A/cm}^2$;
- pour la résine chargée : $AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right) = 3,44 \cdot 10^{-13} \text{ A/cm}^2$.

et, avec $A=120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ on obtient :

$$\boxed{(\phi_0)_{mat}^{exp} = 1,23 \text{ eV}} \quad \text{et} \quad \boxed{(\phi_0)_{comp}^{exp} = 1,27 \text{ eV}}$$

La valeur de ϕ_0 dépendant du matériau dont est constituée l'électrode, ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs données dans d'autres études pour des électrodes d'aluminium. Les valeurs données dans la littérature, obtenues à partir d'une exploitation similaire des courants de

conduction, s'étendent de 0,88 à 1,72 eV pour des matériaux tels que le polyéthylène ou le PET [63, 65, 70]. Les valeurs obtenues ici sont donc du même ordre de grandeur.

b) à 80°C

La représentation de la densité de courant, J , en fonction de \sqrt{E} sur un graphique semi-logarithmique est donnée sur la figure IV.10(b) pour les mesures à 80°C. Le graphique montre que dans les deux matériaux (résine pure et résine chargée), l'évolution du courant de conduction avec le champ appliqué peut être décrit par ce mécanisme. Les pentes obtenues pour les deux types d'échantillon sont très voisines :

$$\left(\frac{\beta_S}{kT}\right)_{mat} = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\beta_S}{kT}\right)_{comp} = 5,86 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}$$

et la valeur de β_S calculée dans chacun des cas est sensiblement :

$$\beta_S^{exp} = 2,9 \times 10^{-24} \text{ Jm}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$$

La valeur de permittivité calculée à partir de ces mesures est donc identique pour les deux matériaux et vaut

$$\varepsilon_r^{exp} = 4,4$$

Les valeurs de permittivité obtenues à 1 MHz et 80°C (§ II.3) sont de 3,4 pour la matrice et 3,9 pour le composite. Dans ce cas, si l'émission Schottky est le phénomène contrôlant le courant de conduction, la valeur de permittivité est surestimée par rapport aux valeurs mesurées par spectroscopie diélectrique.

En réalisant le même raisonnement que précédemment, la surestimation de la valeur de ε_r peut être interprétée par une valeur de champ à l'interface différente de V/d . Les valeurs de k calculées à 80°C valent 0,77 pour la résine pure et 0,89 pour la résine chargée. Ces valeurs, inférieures à 1, traduisent une réduction du champ électrique à l'interface de l'ordre de 10 à 25 phénomène d'injection et réaliste comme niveau d'atténuation.

Comme à 55°C, les hauteurs de barrières aux interfaces électrode-isolant, ϕ_0 , peuvent ensuite être déduites, les équations des régressions donnent :

- pour la résine pure : $AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right) = 1,30 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$;
- pour la résine chargée : $AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right) = 7,82 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$.

on a alors

$$(\phi_0)_{mat} = 1,12 \text{ eV} \quad \text{et} \quad (\phi_0)_{comp} = 1,14 \text{ eV}$$

Ces valeurs sont du même ordre et inférieures à celles calculées à 55°C. Elles restent comparables à celles diffusées dans la littérature pour des électrodes d'aluminium (mais des isolants différents) [63, 65, 70].

IV.3.2.3 Courants limités par charges d'espace

La mise en évidence de courants limités par charges d'espace est réalisée par la représentation du courant de conduction en fonction du champ appliqué sur un graphique log-log. Un tel phénomène est décrit d'une manière générale par une augmentation du courant de conduction en V^{l+1} avec $l \geq 1$.

a) à 55°C

Une telle représentation est donnée pour la résine pure et la résine chargée à 55°C sur la figure IV.11(a). Les caractéristiques obtenues sont conformes à celles prédites par la théorie des courants limités par charges d'espace [61]. Ainsi pour les deux résines, un comportement ohmique est obtenu aux basses valeurs de champ : les pentes obtenues sont 1,04 pour la résine pure et 0,99 pour la résine chargée, I est proportionnel à V .

De ces régressions, les valeurs de résistivité peuvent être calculées. Pour ce calcul, seule la partie plane de la surface de l'électrode est considérée, soit 2,54 cm². On obtient alors :

- pour la résine pure $\rho_{mat} = 4,5 \times 10^{13} \Omega\text{m}$
- pour la résine chargée $\rho_{comp} = 1,5 \times 10^{14} \Omega\text{m}$

La valeur obtenue pour la résine chargée est inférieure de deux décades à celle donnée par le fournisseur dans les caractéristiques de la résine (voir annexe A). Cette différence vient du fait que les mesures normalisées de résistivité sont effectuées après 1 minute d'application de la tension. Or d'après les mesures réalisées (figures III.35(a) et III.36(a)), le courant décroît de plus d'une décade entre $t=1$ minute et la fin de la mesure.

Les valeurs de résistivité obtenues correspondent aux valeurs généralement données pour les résines époxy [115].

À partir d'une certaine valeur de champ électrique, l'augmentation du courant de conduction n'est plus linéaire avec l'augmentation du champ appliqué. Les régressions donnent des comportements tels que :

- $I \propto V^2$ dans le cas de la résine pure ;
- $I \propto V^{2,47}$ dans le cas de la résine chargée.

Ces résultats sont en accord avec la théorie des courants limités par charge d'espace donnant l'expression de la densité de courant en fonction de la tension appliquée (équation I.12 page 38) :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}}$$

Cette relation générale est donnée pour une distribution en énergie des pièges dans le matériau. Ainsi, les valeurs de l obtenues sont respectivement 1 et 1,47 pour la résine pure et la résine chargée. Le cas particulier de la résine pure, ou $l = 1$, correspond, d'après la théorie [61], soit à l'absence de pièges dans le matériau, soit à une seule profondeur de pièges.

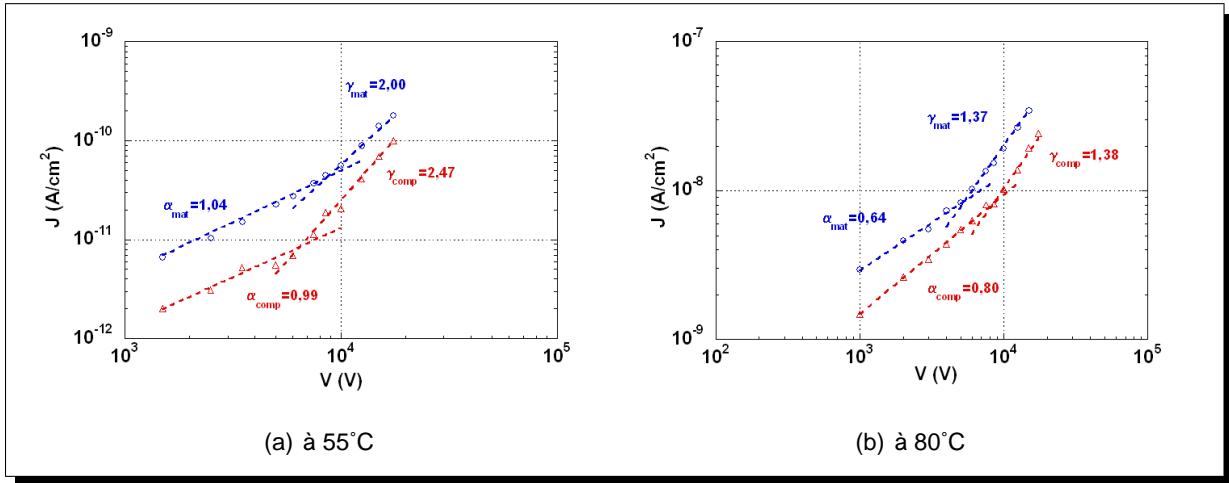


Figure IV.11: Représentation pour un mécanisme de courants limités par charges d'espace

Les valeurs de E_{tr} , telles que $E_{tr} = \frac{V_{tr}}{L}$, avec V_{tr} tel que défini en I.2.4.4, sont calculées à partir des régressions obtenues et valent

$$\boxed{(E_{tr})_{mat} = 17,4 \text{ kV/mm}} \quad \text{et} \quad \boxed{(E_{tr})_{comp} = 12,9 \text{ kV/mm}}$$

En émettant l'hypothèse, comme dans la plupart des travaux relatant un tel comportement [36], que le rapport θ du nombre de porteurs libres sur le nombre de porteurs injectés vaut 1, alors la mobilité des porteurs peut être calculée à partir de l'expression $\mu = \frac{8JL^3}{9\varepsilon_r\varepsilon_0V^2}$. A 10 kV on obtient :

$$\boxed{\mu_{mat} = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \quad \text{et} \quad \boxed{\mu_{comp} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Les valeurs de mobilité, obtenues à partir de ce mécanisme de conduction, montrent que l'introduction de silice dans la résine réduit le mouvement des charges. Cet effet semble cohérent : on peut imaginer que les charges circulant dans la résine se trouvent ralenties lorsqu'elles arrivent sur un grain de silice.

Ces valeurs de mobilité sont comparables à des valeurs obtenues dans d'autres isolants polymères : par exemple, des mobilités de 10^{-11} à $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été rapportées dans le polyéthylène par Mizutani [83], et Montanari, à partir des courants limités par charge d'espace, obtient des valeurs de 10^{-13} à $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour différents types de PE [36].

Les charges électriques alors responsables de la conduction traversent l'épaisseur de l'échantillon en un temps τ de 10^3 s dans la résine pure et $2,3 \cdot 10^3$ s dans la résine chargée. Cet ordre de grandeur est calculé pour un champ appliqué de 20 kV/mm. La gamme de tension utilisée ne permet pas comme le prédit la théorie [61] d'atteindre la valeur V_{TFL} correspondant au remplissage de tous les pièges, et, dans le cas de la résine chargée, d'obtenir une caractéristique $J \propto V^2$ à fort champ.

b) A 80°C

Les densités de courants obtenues à 80°C sont représentées en fonction de la tension appliquée sur la figure IV.11(b). Les caractéristiques observées sont différentes de celles à 55°C.

Aux basses valeurs de tension, les données peuvent être représentées par des droites sur le graphique bilogarithmique. Les pentes obtenues sont respectivement pour la résine pure et la résine chargée

$$\alpha_{mat} = 0,64 \quad \text{et} \quad \alpha_{comp} = 0,80$$

Les valeurs de ces pentes ne représentent pas un comportement ohmique des matériaux puisqu'elles sont inférieures à 1.

Lorsque la tension augmente, une transition est observée comme à 55°C et les densités de courant peuvent être exprimées par des droites sur le graphique dont les pentes sont

$$\gamma_{mat} = 1,37 \quad \text{et} \quad \gamma_{comp} = 1,38$$

Ces valeurs décrivent un courant supérieur au courant ohmique mais ne correspondent pas à un courant limité par charges d'espace puisqu'elle sont inférieures à 2 et, d'après la théorie [61], on doit avoir $2 \leq \gamma \leq 4$. À partir de cette représentation, il semble que le mécanisme décrivant la conduction dans les enrobages à 80°C ne peut être un mécanisme de courant limité par charges d'espace.

D'une manière plus générale, si le courant est dû à un mécanisme en volume, il ne peut être inférieur au courant ohmique et la caractéristique $J - E$ sur le diagramme bilogarithmique ne peut avoir une pente inférieure à 1.

IV.3.2.4 Mécanisme de conduction Poole-Frenkel

Le régime de conduction par le mécanisme Poole-Frenkel est caractérisé par l'équation I.5 donnée au paragraphe I.2.4.2 [79] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \frac{(\phi_0 - \beta_{PF} E^{1/2})}{kT} \right]$$

Ce mécanisme s'observe par une droite en représentant la conductivité σ en fonction de \sqrt{E} sur un graphique semi-logarithmique. La conductivité est calculée par $\sigma = \frac{J}{E}$.

a) à 55°C

La représentation $\ln \sigma = f(\sqrt{E})$ est reportée sur la figure IV.12(a) pour les mesures à 55°C. La conductivité est sensiblement constante pour les deux résines jusqu'à $E = 12$ kV/mm puis augmente ensuite avec la contrainte électrique. La loi décrivant le mécanisme Poole-Frenkel n'est donc pas suivie dans ce cas.

Il a été montré au paragraphe IV.3.2.2 que la densité de courant suit une loi en $\exp \sqrt{E}$. D'après les points expérimentaux, le domaine de champ électrique étudié correspond à la zone où la conductivité commence à croître avec le champ électrique lorsque la densité de courant suit une telle loi (voir figure I.12 page 36).

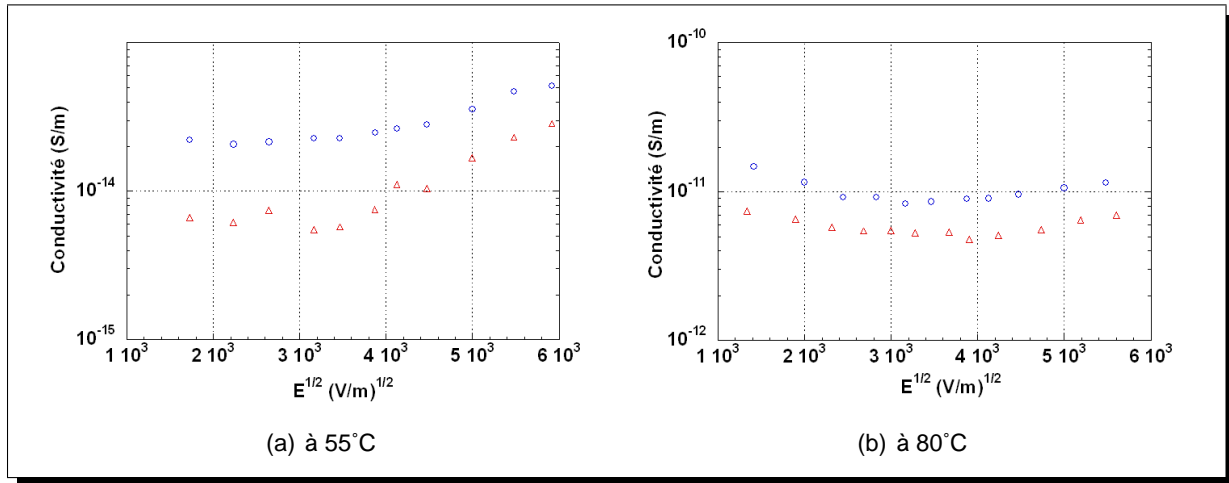


Figure IV.12: Représentation pour un mécanisme de conduction Poole-Frenkel

b) à 80°C

Les conductivités calculées à 80°C sont reportées en fonction \sqrt{E} sur la figure IV.12(b). Pour les deux types de résine, chargée ou non, la conductivité diminue dans un premier temps lorsque le champ électrique augmente, jusqu'à $E \sim 15$ kV/mm puis croît ensuite légèrement. Cette représentation ne décrit donc pas une conduction par le mécanisme Poole-Frenkel.

Comme à 55°C, les densités de courants ont pu être décrites par une loi en $\exp \sqrt{E}$. Dans ce cas, les valeurs de conductivité calculées correspondent à la zone où celle-ci est minimale lorsque la densité de courant augmente suivant cette loi.

IV.3.2.5 Mécanisme de conduction par saut

Le mécanisme de conduction par saut suppose la présence de charges piégées et décrit le déplacement de ces charges de pièges en pièges. La représentation d'un tel mécanisme se fait en reportant la densité de courant (J) en fonction $\sinh \frac{e\lambda E}{2kT}$, où λ est la distance moyenne entre les pièges.

La valeur de λ est ajustée de manière à obtenir la meilleure régression sur cette représentation.

a) à 55°C

Les densités de courant calculées à 55°C sont représentées sur la figure IV.13(a). La meilleure régression est obtenue avec les valeurs de λ suivantes respectivement pour la matrice et le composite :

$$\lambda_{mat} = 4,0 \text{ nm} \quad \text{et} \quad \lambda_{comp} = 5,6 \text{ nm}$$

Les densités de courant sont décrites par des droites sur cette représentation pour la résine pure et pour la résine chargée. La conduction à 55°C peut donc être due au mécanisme de conduction par saut. Les valeurs de λ rapportées dans la littérature pour ce mécanisme de conduction s'étendent de 0,1 à quelques nanomètres [70, 83–85]. Peu de valeurs ont été publiées pour la résine époxy, Griséri *et al.* donnent une valeur de $a = \frac{\lambda}{2}$ de 0,52 nm pour une résine de type DGEBA, soit une valeur de λ 4 fois plus faible que celle obtenue ici [85]. Les valeurs de λ obtenues signifient que la distance moyenne entre deux pièges est plus grande dans le cas de la résine chargée. Or il semble généralement que l'introduction de charges minérales dans un matériau augmente la quantité de pièges et, a fortiori, diminue leur espacement. Cependant, la même tendance a été dégagée par Boudou *et al.* avec les sphérulites de polyéthylène [130].

A partir des valeurs de λ obtenues, les densités de pièges calculées par $d = \frac{1}{\lambda^3}$ sont

$$d_{mat} = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ pièges/cm}^3 \quad \text{et} \quad d_{comp} = 5,7 \cdot 10^{18} \text{ pièges/cm}^3$$

Dans le cas du composite, en rapportant la densité de pièges à la quantité de matrice, la densité obtenue est

$$d_{comp} = \frac{5,7 \cdot 10^{18}}{0,55} = 1,03 \cdot 10^{19} \text{ pièges/cm}^3$$

La densité obtenue est inférieure de 35% à la charge minérale aurait donc tendance à diminuer la densité de pièges dans la résine.

b) à 80°C

À 80°C les meilleures régressions sont obtenues avec une même valeur de λ (1,5 nm) dans les deux types de matériaux, matrice et composite. Les données sont représentées sur la figure IV.13(b). Si les régressions sont bonnes aux fortes valeurs de champ, un écart est observé aux premières valeurs. Cet écart s'explique par le fait que, pour $\frac{e\lambda E}{2kT} \leq 0,5$, on a $\sinh\left(\frac{e\lambda E}{2kT}\right) \approx \frac{e\lambda E}{2kT}$. Or la figure IV.11(b) montre que la densité de courant n'est pas proportionnelle au champ appliqué à 80°C. Toutefois, en utilisant la valeur de λ obtenue, la densité de pièges calculée est

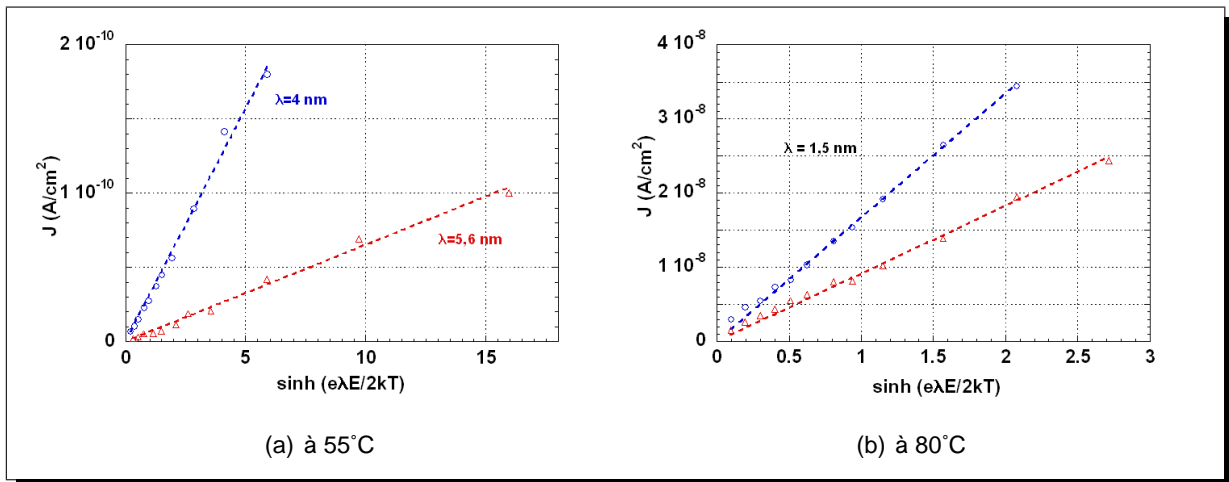


Figure IV.13: Représentation pour un mécanisme de conduction par saut

$$d = \frac{1}{\lambda^3} = 3.10^{20} \text{ pièges/cm}^3$$

Cette valeur est grande comparée à celles trouvées dans la littérature, même si des densités de 10^{20} à 10^{21} pièges/cm³ ont déjà été rapportées [65, 82].

IV.3.3 Détermination du phénomène contrôlant le courant de conduction

A partir des différentes représentations du courant de conduction en fonction du champ appliqué présentées précédemment, les mécanismes limitant le courant lors de la mise sous tension des matériaux peuvent être identifiés.

IV.3.3.1 A 80°C

A 80°C, les lois d'évolution du courant de conduction en fonction du champ appliqué pour un mécanisme volumique ne sont pas suivies par les mesures expérimentales, en particulier car à bas champ, le courant de conduction croît plus lentement que l'évolution décrite par la loi d'Ohm. Le courant de conduction à cette température est donc limité par l'injection de charges aux électrodes.

Parmi les deux phénomènes d'injection de charges décrits, l'injection par effet tunnel (Fowler-Nordheim) n'est pas retenue comme mécanisme possible compte tenu de la représentation donnée sur la figure IV.9(b). En revanche, l'injection par effet Schottky donne une bonne corrélation des courants de conduction avec le champ appliqué et permet, par le calcul, de retrouver à 30% près la permittivité du matériau. La hauteur de la barrière à l'interface électrode-résine a par ailleurs été calculée à environ 1,1 eV.

Si, dans le cas du composite, l'injection de charges n'intervient que dans la résine, le terme pré-exponentiel doit être rapporté à une surface unitaire de matrice. La proportion moyenne de résine dans une section quelconque et donc à l'interface est identique à la proportion en volume et vaut 0,55. Les termes pré-exponentiels obtenus sont respectivement pour la résine pure et la résine chargée :

$$AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right) = 1,30.10^{-9} \text{ A/cm}^2 \quad \text{et} \quad AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right) = 7,82.10^{-10} \text{ A/cm}^2$$

La correction du terme pour la résine chargée conduit à la valeur :

$$AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right) = 1,40.10^{-9} \text{ A/cm}^2$$

Cette valeur est comparable à celle obtenue pour l'échantillon de résine pure.

Le courant de conduction à 80°C dans les matériaux est donc limité par l'injection de charges aux électrodes par un mécanisme Schottky. De plus, dans le cas des composites, ce phénomène semble n'intervenir que dans la résine. Ceci devrait être confirmé :

- en utilisant une épaisseur d'échantillon différente ou un métal différent pour les électrodes ;
- en faisant varier le taux de charges dans le composite.

IV.3.3.2 A 55°C

D'après les représentations précédentes, l'évolution du courant de conduction en fonction du champ appliqué à 55°C peut être décrit par 3 mécanismes :

- par le mécanisme d'injection Schottky ;
- par le modèle de courant limité par charges d'espaces ;
- par le modèle de conduction par saut.

a) Limitation du courant par l'injection

L'injection par effet Schottky permet de calculer la permittivité du matériau dans lequel sont injectées les charges à partir de la valeur de β_S . Les valeurs obtenues sont respectivement 2,9 et 2,0 pour la résine pure et la résine chargée. Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées à 1 MHz par spectroscopie diélectrique. En particulier, la valeur obtenue pour le composite n'est pas réaliste : celle-ci devrait être supérieure à celle de la matrice compte tenu de la présence de la silice.

A partir des valeurs de ϕ_0 obtenues à 80°C, les termes $AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right)$ peuvent être calculés et représentent les valeurs extrapolées des mesures à $E=0$. Avec $\phi_0=1,12$ eV pour la résine pure et $\phi_0=1,14$ eV pour la résine chargée, on obtient

$$\left[AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right)\right]_{th}^{mat} = 8,0 \cdot 10^{-11} \text{ A.cm}^{-2} \quad \text{et} \quad \left[AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right)\right]_{th}^{comp} = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ A.cm}^{-2}$$

Les valeurs obtenues à partir des mesures sont de $1,8 \cdot 10^{-12}$ et $3,4 \cdot 10^{-13}$ A.cm⁻² respectivement pour la matrice et le composite et sont très inférieures aux valeurs calculées. Le mécanisme d'injection Schottky n'est donc pas le facteur limitant la conduction à 55°C.

b) Limitation du courant par la conduction volumique

Les représentations données précédemment sont correctes pour un mécanisme de courant limité par charges d'espace et un mécanisme de conduction par saut pour chacun des matériaux. L'approche théorique est différente pour les deux modèles et la concordance des deux représentations n'est pas contradictoire. Sur la figure IV.14, une caractéristique de $\sinh \frac{e\lambda E}{2kT}$ est donnée sur un graphique bilogarithmique. Dans la première partie, la pente est de 1 puisque lorsque $\frac{e\lambda E}{2kT}$ est faible, on a

$$\sinh \frac{e\lambda E}{2kT} \sim \frac{e\lambda E}{2kT} \propto E$$

Par la suite, la pente augmente et peut être assimilée, sur un intervalle restreint, à E^γ . Pour la gamme de champ électrique étudiée, $E < 50$ kV/mm, des valeurs de γ comprises entre 2 et 4 sont correctes. Ces valeurs de γ sont celles données par la théorie des courants limités par charges d'espace dans le cas de distributions de pièges [61].

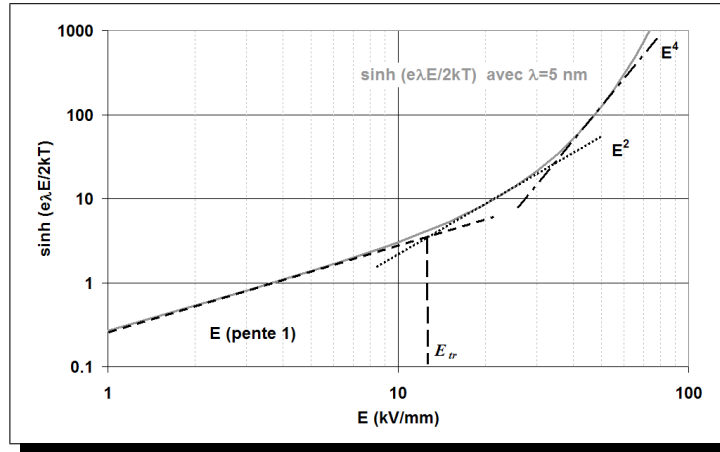


Figure IV.14: Représentation de $\sinh\left(\frac{e\lambda E}{2kT}\right)$ sur un graphique log-log

IV.3.3.3 Interprétation

Pour une température de 55°C, le courant d'injection par un mécanisme Schottky (calculé à partir de la hauteur de barrière ϕ_0 obtenue à 80°C) est comparé au courant de conduction par un mécanisme de conduction par saut sur la figure IV.15.

A cette température le courant volumique est inférieur au courant d'injection, c'est donc la conduction en volume qui est limitante.

A cause la forte augmentation du courant volumique lorsque la température devient supérieure à la T_g , c'est le courant d'injection qui est limitant à 80°C.

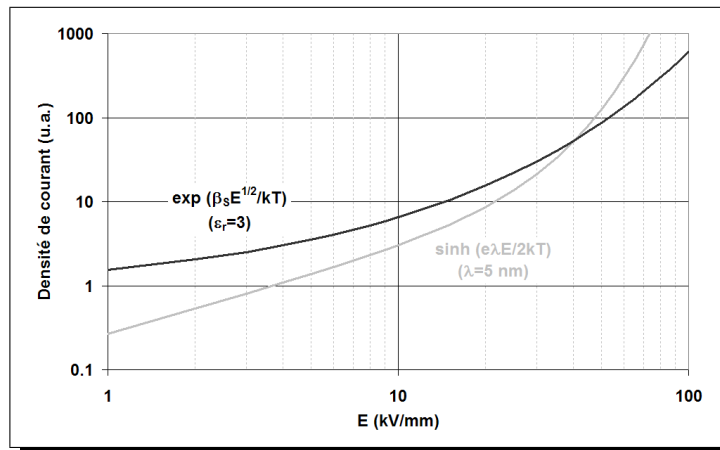


Figure IV.15: Représentation des caractéristiques de conduction par saut ($\sinh\frac{e\lambda E}{2kT}$) et d'injection par mécanisme Schottky ($\exp\frac{\beta_s\sqrt{E}}{kT}$) à 55°C sur un graphique log-log.

IV.4 Récapitulatif des effets de seuil à 55°C

Différentes valeurs de champ seuil ont été déterminées à 55°C dans les paragraphes précédents. Les valeurs obtenues avec les différentes techniques et représentations sont résumées

dans le tableau IV.4.

Matériau	Résine pure	Résine chargée
Courants transitoires	12 kV/mm	25 kV/mm
Courants permanents	17 kV/mm	13 kV/mm
Charges d'espace	13 kV/mm	-

Tableau IV.2: Valeurs de champ seuil obtenues à partir des différentes techniques et représentations

La valeur obtenue à partir des mesures de charges d'espace correspond à une forte augmentation de la quantité de charges dans le volume de la résine (§ IV.1.1.2). En revanche, les valeurs issues des mesures de courants représentent les champs seuils à partir desquels les phénomènes de charges d'espace deviennent prédominants sur un autre mécanisme.

Ainsi, la différence de seuils observée entre résine chargée et résine pure à partir de la dissymétrie des courants transitoires (12 et 25 kV/mm) peut être expliquée par une composante plus importante de la polarisation interfaciale dans le courant d'absorption de la résine chargée, qui tend à masquer davantage le courant dû aux charges. A cet effet, s'ajoute la quantité de charge d'espace dans l'isolant, plus faible dans le cas du composite du fait de la quantité moindre de résine. Le même raisonnement peut être suivi vis-à-vis de la transition entre le régime ohmique et le régime de courant limité par charges d'espace dans la résine pure. Cette transition intervient lorsque le courant dû aux charges d'espace devient supérieur au courant dû aux porteurs intrinsèques. Par conséquent, la plus forte valeur du courant ohmique dans la résine pure conduit à une valeur de E_{tr} plus élevée (17 au lieu de 13 kV/mm).

D'après le tableau IV.4, il convient donc de considérer comme champ seuil les valeurs de champ les plus faibles obtenues avec les différentes représentations. La valeur à retenir est donc de 12–13 kV/mm, que ce soit dans la résine pure ou la résine chargée.

IV.5 Caractérisation du vieillissement électro-thermique

IV.5.1 Détection des charges d'espace générées lors du vieillissement

Le comportement piézo-électrique de la silice mis en évidence précédemment (voir §§ III.1.5.1 et IV.2.3.2), ne permet pas d'établir de profil des charges en volume. Cependant, la présence de charges dans le volume a pu être détectée par l'intermédiaire du pic induit sur l'électrode d'entrée.

Aucune tendance ne peut être dégagée à partir des mesures effectuées quant à la polarité et à la nature des charges générées. Lors d'une étude préalable réalisée au LEMD par N. Raphoz, la présence de charges après vieillissement ($E = 20\text{--}25 \text{ kV}_{\text{eff}}/\text{mm}$, $T = 60\text{--}80^\circ\text{C}$) d'échantillons de résine pure n'a pu être détectée mais il a été montré que la génération d'hétérocharges sous tension continue est facilitée à la suite des vieillissements électro-thermiques [29, 89, 131].

IV.5.2 Evolution des propriétés diélectriques du matériau

D'après les résultats obtenus et présentés au paragraphe III.4.2, les propriétés diélectriques de la résine chargée évoluent pendant le vieillissement électro-thermique. En particulier, le facteur de pertes ($\tan \delta$) augmente après vieillissement. Un tel comportement a déjà été mis en évidence dans la même résine [89] et dans d'autres résines à base de DGEBA [28].

En représentant la valeur de $\tan \delta$ à une fréquence donnée en fonction des durées de vieillissement, l'augmentation est plus évidente. Une telle représentation est donnée sur la figure IV.16(b) pour différentes fréquences. Cependant, il est difficile d'attribuer l'évolution de cette propriété à une modification du matériau. Le facteur de pertes diélectriques peut en effet être affecté par la simple présence de charges piégées dans le matériau.

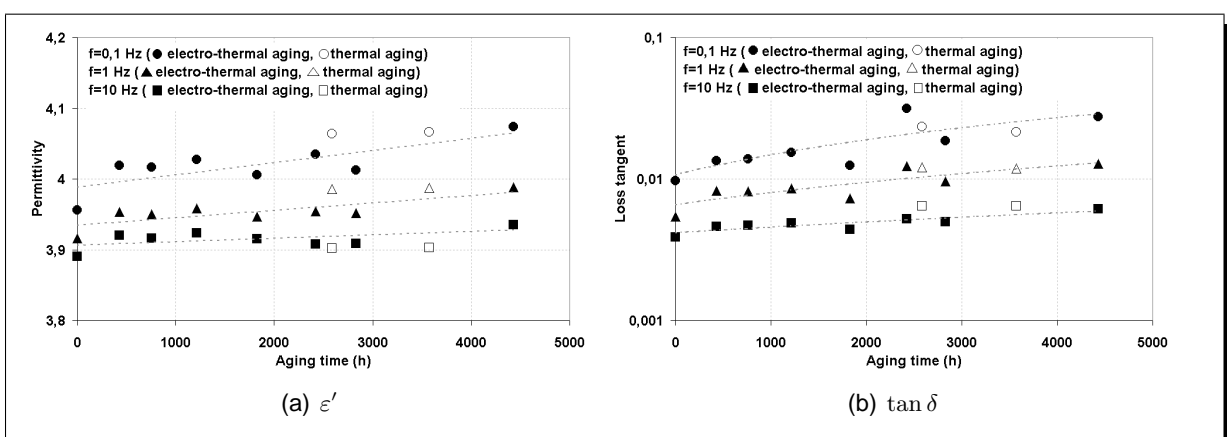


Figure IV.16: Evolution des propriétés diélectriques à différentes fréquences en fonction de la durée de vieillissement

Toutefois, grâce aux mesures réalisées sur les échantillons vieillis uniquement thermiquement, l'augmentation de $\tan \delta$ ne peut pas être attribué à la présence de charges piégées. Ces résultats permettent également de dire que la composante thermique du vieillissement joue un rôle important sur cette propriété : les valeurs de $\tan \delta$ obtenues après vieillissement thermique sont compa-

rables à celles obtenues après vieillissement électro-thermique. L'augmentation de la permittivité et du facteur de pertes peut également être expliquée par la présence d'eau dans le matériau, l'atmosphère des enceintes de vieillissement (thermique et électro-thermique) n'étant pas contrôlée : Ivanova, Pethrick et Affrossman ont mise en évidence le rôle de l'eau dans la modification des propriétés diélectriques de leur résine lors d'un vieillissement hygrothermique [88].

IV.5.3 Evolution des propriétés de conduction à 55°C

Compte tenu des résultats obtenus et interprétés au paragraphe IV.3.2, la représentation des courants de conduction mesurés à 55°C après vieillissement peut être réalisée selon la représentation d'un mécanisme de courants limités par charges d'espace (graphique $\log I - \log V$) ou d'un mécanisme de conduction par sauts (graphique $I - \sinh \frac{e\lambda E}{2kT}$).

L'épaisseur exacte des échantillons utilisés lors du vieillissement électrothermique est obtenue par la différence entre la dimension de la pièce finie et la dimension des inserts (mesurée avant fabrication). Ainsi pour chaque représentation faisant intervenir le champ appliqué, celui-ci est calculé par $\frac{V}{d}$. L'épaisseur des échantillons est donnée dans le tableau III.1 du paragraphe III.4.

IV.5.3.1 Représentation des courants de conduction par le modèle de conduction par saut

En considérant un mécanisme de conduction par saut à 55°C, tel que déterminé au paragraphe IV.3.2, l'évolution du paramètre λ , distance entre chaque piège, peut être suivie. La représentation des courants de conduction pour un tel mécanisme est donnée sur la figure IV.17 après différentes durées de vieillissement.

Les valeurs de λ obtenues après différentes durées de vieillissement sont données dans le tableau IV.5.3.1. La valeur de λ augmente avec la durée de vieillissement. Cela signifie qu'après vieillissement, le courant de conduction, pour un échantillon donné, augmente plus rapidement lorsque le champ augmente. La distance moyenne entre chaque piège augmentant, le déplacement des charges devient plus facile, leur mobilité doit donc augmenter.

L'augmentation du paramètre λ dans le matériau peut être expliquée par la présence de charges piégées dans le matériau. Chaque piège ne pouvant accueillir qu'un porteur, les pièges dans lesquels des charges sont déjà piégées ne participent pas au phénomène de hopping. Ceci réduit le nombre de pièges susceptibles de participer au phénomène et entraîne une augmentation de λ . Ceci est schématisé sur la figure IV.18 où, par exemple, un piège sur deux est occupé par une charge préalablement piégée. La distance moyenne des sauts se trouve multipliée par 2. En effet, l'augmentation de λ se traduit, avec $d = \frac{1}{\lambda^3}$ par une diminution du nombre de pièges intervenant dans le mécanisme de conduction par saut.

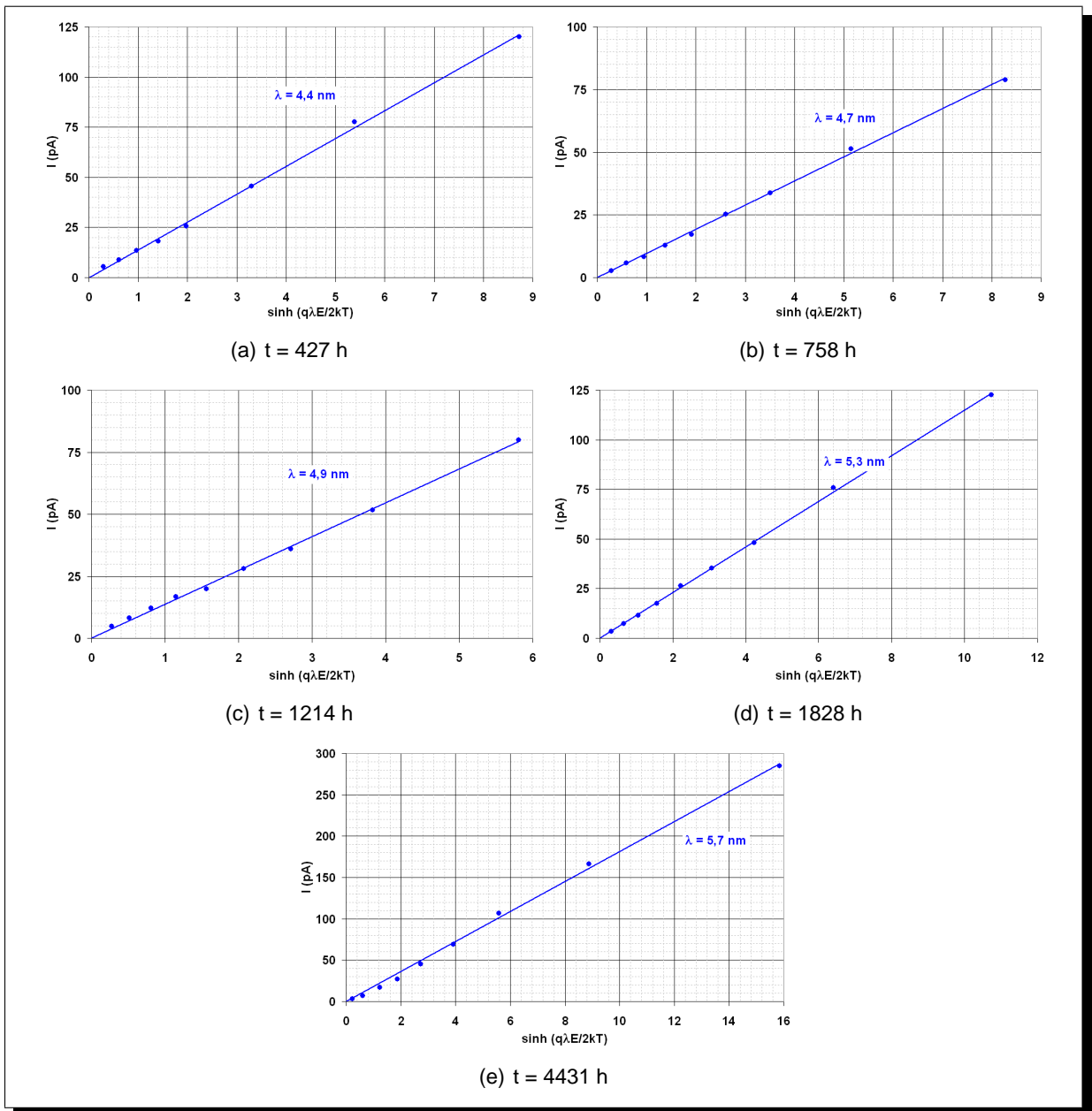


Figure IV.17: Représentation des courants de conduction à 55°C après vieillissement pour un mécanisme de conduction par saut

Durée de vieillissement	λ (nm)	densité de pièges (cm^{-3})
427 h	4,4	$1,17 \cdot 10^{19}$
758 h	4,7	$9,63 \cdot 10^{18}$
1214 h	4,9	$8,50 \cdot 10^{18}$
1828 h	5,3	$6,72 \cdot 10^{18}$
4431 h	5,7	$5,40 \cdot 10^{18}$

Tableau IV.3: Valeurs de λ obtenues et densités de pièges calculées à 55°C après vieillissement

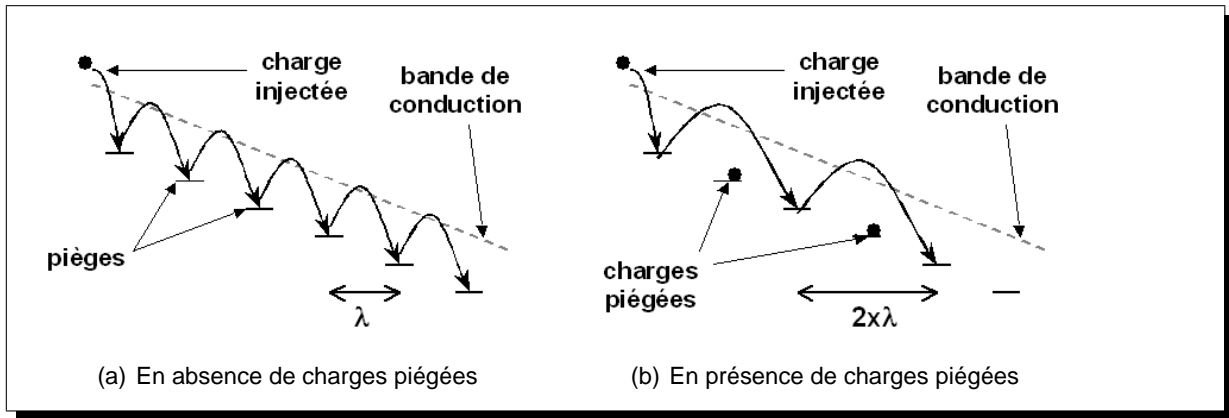


Figure IV.18: Illustration de l'augmentation de λ au cours du vieillissement

IV.5.3.2 Représentation des courants de conduction par un mécanisme SCLC

Les courants de conduction obtenus à 55°C sur les échantillons vieillis peuvent également être représentés sur un graphique $\ln I - \ln V$ correspondant à un mécanisme de courant limité par charges d'espace. Ces représentations sont données sur la figure IV.19.

La comparaison entre échantillons est faite sur les valeurs calculées de tension seuil (V_{tr}), de champ seuil (E_{tr}) et de mobilité apparente (μ_{app}) calculée à 10 kV à partir de la relation [132]

$$\mu_{app} = \frac{8Jd^3}{9V^2\varepsilon_r\varepsilon_0}$$

Ces valeurs sont reportées dans le tableau IV.4 pour les différentes durées de vieillissement.

Le tableau montre que la valeur de E_{tr} a tendance à diminuer avec la durée de vieillissement. De même, la mobilité apparente calculée tend à augmenter. Cette tendance est approximative compte tenu du faible nombre des points utilisés pour la régression dans le domaine de champs forts. Elle confirme cependant l'interprétation faite grâce aux représentations par un mécanisme de conduction par saut (voir paragraphe précédent) : l'augmentation de la mobilité signifie que la conduction est facilitée après vieillissement.

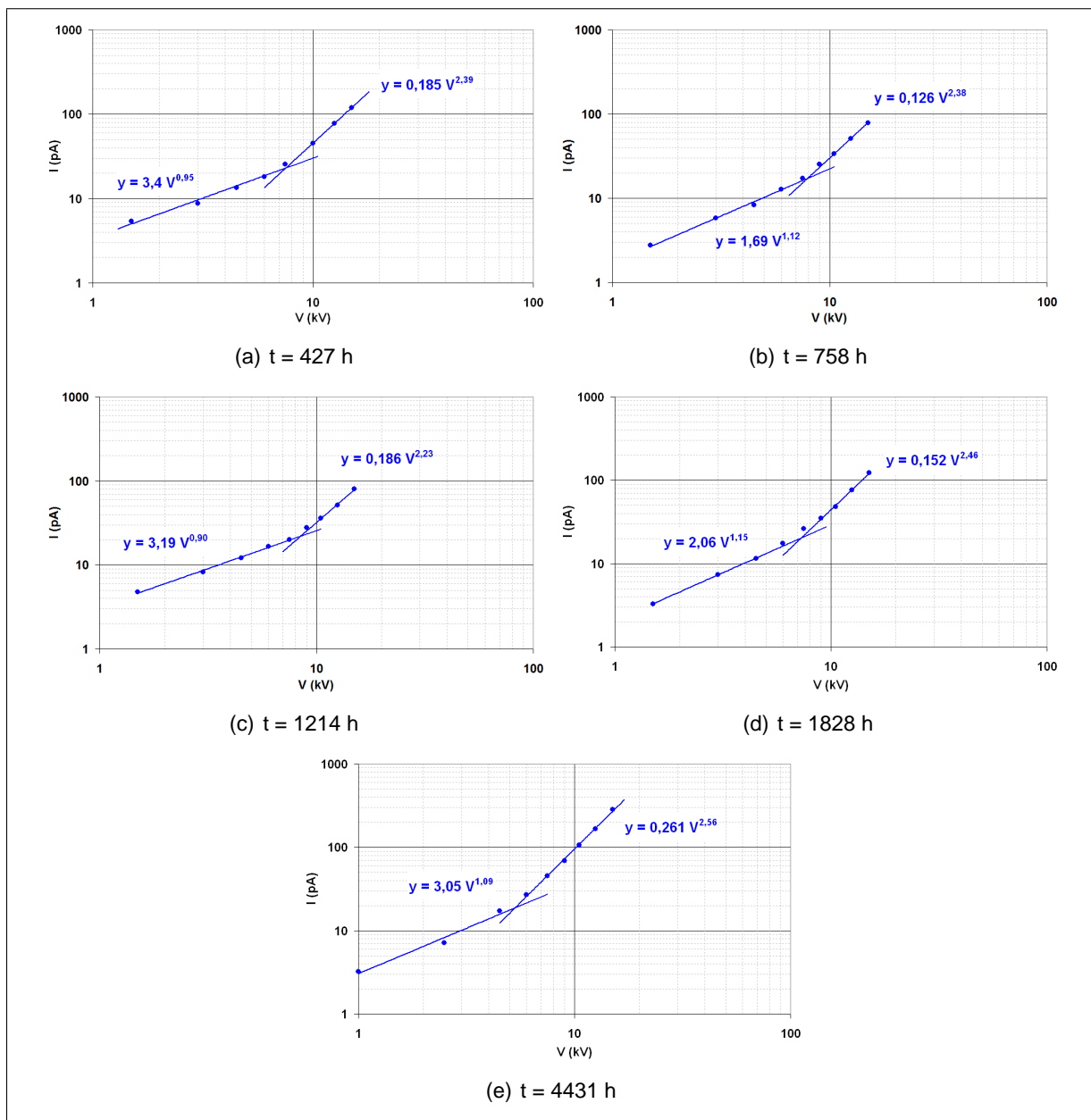


Figure IV.19: Représentation des courants de conduction à 55°C après vieillissement pour un mécanisme de courant limité par charges d'espace

Durée de vieillissement	V_{tr} (kV)	E_{tr} (kV/mm)	μ_{app} ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)
427 h	7,55	16,6	$4,9 \cdot 10^{-15}$
758 h	7,85	15,9	$4,2 \cdot 10^{-15}$
1214 h	8,47	16,0	$5,4 \cdot 10^{-15}$
1828 h	7,31	15,8	$5,0 \cdot 10^{-15}$
4431 h	5,32	10,9	$1,3 \cdot 10^{-14}$

Tableau IV.4: Valeurs de V_{tr} , E_{tr} et μ_{app} obtenues à 55°C après vieillissement

Conclusion

Les travaux réalisés à partir des diverses techniques expérimentales ont permis :

- de comprendre l'effet sur les mesures de charges d'espace de différents paramètres tels que l'architecture des échantillons, la "structure mécanique" du matériau ou encore l'effet de l'eau sur la nature des charges générées ;
- de mettre en évidence la différence de comportement du matériau en-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse vis-à-vis de la nature des charges d'espace générées ;
- de déterminer les mécanismes de conduction dans les deux domaines de température étudiés ;
- d'évaluer l'impact de vieillissements thermiques et électro-thermiques sur des propriétés électriques et diélectriques du matériau composite étudié.
- de déterminer la propriété la plus caractéristique du vieillissement du matériau : les valeurs de ε'' et $\tan \delta$ augmentent aux basses fréquences avec la durée de vieillissement.

CONCLUSIONS

Le travail présenté a été consacré à l'étude d'un matériau composite, une résine époxy chargée de silice, utilisé comme isolant électrique.

Le comportement du matériau sous champ électrique a été observé par des mesures de charges d'espace et des mesures de courant en-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse de la résine ($T_g = 65^\circ\text{C}$).

L'évolution des propriétés diélectriques a également été suivie lors de vieillissements sous contraintes électro-thermiques.

Les mesures de charges d'espace dans la résine pure ont révélé le développement de charges dans toute la gamme de champ électrique étudiée, tant à 55°C qu'à 80°C . Dans ces conditions, l'apparition des charges d'espace n'est pas soumise à une valeur seuil de la contrainte électrique. En particulier, la génération de charges d'espace a été mise en évidence, sous contrainte continue, au plus bas champ appliqué (2 kV/mm). Cette valeur est de l'ordre de grandeur du champ alternatif utilisé dans les applications électrotechniques.

A 55°C , l'injection de charges négatives et positives à partir des électrodes a été observée, conduisant à la formation d'homocharges. A cette température, une forte augmentation de la quantité de charges générées a été mise en évidence à partir de $E \sim 13\text{ kV/mm}$.

A 80°C les charges générées sont des charges positives très localisées au voisinage de la cathode et des charges négatives dans l'épaisseur restante. Il a été montré que le type de charges générées dans ces conditions est affecté par la présence d'eau dans le matériau.

La conséquence première de la présence de charges d'espace est le renforcement du champ électrique dans certaines zones du matériau. Localement, la contrainte électrique que subit la résine peut donc être très supérieure à celle calculée macroscopiquement. Les homocharges injectées à 55°C renforcent le champ au coeur de l'isolant alors que les hétérocharges positives à 80°C créent un renforcement à l'interface cathode-isolant.

Les mesures de courants, réalisées dans la résine pure et dans la résine chargée ont permis de proposer les mécanismes de conduction. Ces mécanismes diffèrent selon que la température est inférieure ou supérieure à la température de transition vitreuse.

A 55°C , le mécanisme de conduction par saut a été identifié, le courant de conduction est donc limité dans ce cas par l'"écoulement des charges" dans le volume du matériau.

A 80°C , les courants de conduction sont limités par le phénomène d'injection aux interfaces électrode-isolant par mécanisme Schottky.

Les résultats obtenus aussi bien en matière de charges d'espace qu'en matière de courant confirment l'influence considérable de la température sur le comportement du matériau sous contrainte électrique.

L'apparition et le développement de charges d'espace dépend fortement de l'architecture des échantillons (plaque ou enrobage). Ces différences sont attribuées essentiellement aux variations

de champ électrique à l'interface métal-isolant dues aux états de surface des électrodes consécutifs à la fabrication de chaque type d'échantillon.

Ceci permet de rappeler que, dans ce type de travaux, c'est l'ensemble électrodes-isolant qui est étudié. Il est donc important, dans l'optique de la comparaison de matériaux, de travailler avec des électrodes de nature et de géométrie identiques.

Enfin la caractérisation par différentes techniques d'échantillons de résine chargée vieillis sous contraintes électro-thermiques a conduit aux observations suivantes.

Les propriétés diélectriques (permittivité et facteur de pertes) augmentent aux basses fréquences lorsque la durée de vieillissement augmente. Un vieillissement thermique seul conduit également à une augmentation de ces propriétés.

Les mesures de charges d'espace ne permettent pas d'"évaluer" le degré de vieillissement du matériau : ces mesures ne sont que peu exploitables compte tenu de la réponse du matériau composite à l'impulsion de pression. Il apparaît cependant que des charges d'espace sont générées lors du vieillissement électro-thermique.

Les mesures de courant font apparaître une variation du paramètre λ à partir duquel la densité de pièges dans le matériau peut être calculée. Cette tendance doit toutefois être confirmée pour un plus grand nombre d'échantillons pour être significative.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. A. DISSADO et J. C. FOTHERGILL
Electrical degradation and breakdown in polymers
Peregrinus, 1992.
- [2] J.C. ANDERSON
Diélectriques
Dunod, 1966.
- [3] J.J. O'DWYER
The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics
Clarendon Press, 1973.
- [4] L.A. DISSADO
Understanding electrical trees in solids : from experiment to theory
IEEE Transactions on Dielectrics Electrical Insulation, vol. 9(4) pp.483–497, 2002.
- [5] J.V. CHAMPION et S.J. DODD
The effect of material age on the electrical tree growth and breakdown characteristics of epoxy resins
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 28 pp.398–407, 1995.
- [6] J.V. CHAMPION et S.J. DODD
Simulation of partial discharges in conductiong and non-conduction electrical tree stuctures
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 34 pp.1235–1242, 2001.
- [7] J.V. CHAMPION, S.J. DODD, Y. ZHAO, A.S. VAUGHAN, M. BROWN, A.E. DAVIES, S.J. SUTTON et S.G. SWINGLER
Morphology and the growth of electrical trees in a propylene/ethylene copolymer
IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 8(2) pp.284–292, 2001.
- [8] P. BUDENSTEIN
On the mechanism of dielectric breakdown of solids
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-15(3) pp.225–240, 1980.
- [9] C. LAURENT et C. MAYOUX
Analysis of propagation of electrical treeing using optical and electrical methods
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-15(1), 1980.

- [10] M. HENRIKSEN
Partial discharges in spherical cavities in epoxy resin
Technical University of Denmark, 1982.
- [11] P.H.F. MORSHUIS
Partial discharge mechanism
Delft University Press, 1993.
- [12] F. GUTFLEISCH et L NIEMEYER
Measurements and simulation of PD in epoxy voids
IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 2(5) pp.729–743, 1995.
- [13] R. SCHIFANI, R. CANDELA et P. ROMANO
On PD mechanisms at high temperature in voids included in an epoxy resin
IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 8(4) pp.589–597, 2001.
- [14] C. LAURENT
Space charge-induced damage in synthetic insulation
XIIIth International Symposium on High Voltage Engineering, pp. 1–6, 2003.
- [15] K. NAKANISHI, S. HIRABAYASHI et Y. INUSHI
Phenomena and mechanisms of tree inception in epoxy resins
IEEE Transaction on Electrical Insulation, vol. EI-14(6) pp.306–314, 1979.
- [16] Y. SHIBUYA, S. ZOLEDZIOWSKI et J.H. CALDERWOOD
Void formation and electrical breakdown in epoxy resin
IEEE Transaction on Power Apparatus and Systems, vol. PAS-96(1) pp.198–207, 1977.
- [17] V. GRISÉRI, L.A. DISSADO, J.C. FOTHERGILL, G. TEYSSÈDRE et C. LAURENT
Electroluminescence excitation mechanisms in an epoxy resin under divergent and uniform field
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 9(1) pp.150–160, 2002.
- [18] P. PALONIEMI
Theory of equalization of thermal ageing processes of electrical insulating materials in thermal endurance tests, parts 1, 2 and 3
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-16(1) pp.1–30, 1981.
- [19] F. SANDROLINI, A. MOTORI, S. MASONI, G.C. MONTANARI, G. PATTINI et L. SIMONI
Evaluation of thermal and electrical aging of an insulating composite material by dielectric and microstructural investigations
IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 280–283, 1984.
- [20] R. BOZZO, L. CENTURIONI, G. COLETTI, A. MOTORI et F. SANDROLINI
An investigation of some surface properties of filled thermosetting resins subjected to thermal ageing and environmental ageing
IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 275–278, 1984.
- [21] H.M. Le HUY, V. BELLENGER, J. VERDU et M. PARIS
Thermal oxydation of anhydrid cure epoxies. I-mechanistic aspects
Polymer Degradation and Stability, vol. 35 pp.77–86, 1992.

- [22] K. KADOTANI, Y. KAKO, K. MATSUNOBU et F. AKI
New voltage-endurance curves for combined thermal and electrical aging of coil insulation
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-18(1) pp.53–58, 1983.
- [23] A. DIESSNER, G. LUXA et W. NEYER
Electrical aging tests on epoxy insulators in GIS
IEEE Transaction on Electrical Insulation, vol. 24(2) pp.277–283, 1989.
- [24] G.C. STONE, M. KURTZ et R.G. van HEEWIJK
The statistical analysis of a high voltage endurance test on an epoxy resin
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-14(6) pp.315–326, 1979.
- [25] G.C. MONTANARI et M. CACCIARI
On the electrical endurance characterization of insulating materials by constant and progressive stress tests
IEEE Transaction on Electrical Insulation, vol. 27(5) pp.1000–1008, 1992.
- [26] A.C. GJAERDE
An approach to the modelling of partial discharges in electrical trees
IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 4(6) pp.674–680, 1997.
- [27] G.C. MONTANARI et G. PATTINI
Thermal endurance evaluation of insulating materials : a theoretical and experimental analysis
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-21(1) pp.69–77, 1986.
- [28] N. RIEUX, V. POUILLÈS et T. LEBEY
Dielectric spectroscopy of epoxy based insulation systems aged under functional electrical and thermal conditions
International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 361–366, 1994.
- [29] A. SYLVESTRE, P. RAIN, N. RAPHOZ, A. KHOMSI et J. GATELLET
Influence of electro-thermal aging on space charges measurements in epoxy resins
7th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, pp. 113–116, 2001.
- [30] J. TANAKA
Insulation ageing studies by chemical characterization
IEEE Transaction on Electrical Insulation, vol. EI-15(3) pp.201–205, 1980.
- [31] L. SIMONI
A general approach to the endurance of electrical insulation under temperature and voltage
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-16(4) pp.277–289, 1981.
- [32] G.C. MONTANARI et L. SIMONI
Aging phenomenology and modeling
IEEE Transaction on Electrical Insulation, vol. 28(5) pp.755–776, 1993.
- [33] S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER et H.E. EYRING
The theory of rate processes
McGraw Hill NY, 1941.

- [34] G.C. MONTANARI
Electrical life threshold models for solid insulating materials subjected to electrical and multiple stresses – Investigation and comparison of life models
IEEE Transaction on Electrical Insulation, vol. 27(5) pp.974–986, 1992.
- [35] G.C. MONTANARI et I. GHINELLO
Space charge and electrical conduction-current measurements for the inference of electrical degradation threshold
3rd International Conference on Electric Charge in Non-Conductive Materials, pp. 302–311, 1998.
- [36] G.C. MONTANARI, G. MAZZANTI, F. PALMIERI, A. MOTORI, G. PEREGO et S. SERRA
Space-charge trapping and conduction in LDPE, HDPE and XLPE
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 34 pp.2902–2911, 2001.
- [37] J.J. SMIT, P.H.F. MORSHUIS et J. BEYER
Insulation threshold for electrical ageing obtained by space charge and conduction current measurements
4th International Conference on Electric Charge in Solid Insulators, pp. 201–204, 2001.
- [38] G. TEYSSÉDRE, C. LAURENT, G.C. MONTANARI, F. PALMIERI, A. SEE, L.A. DISSADO et J.C. FOTHERGILL
Charge distribution and electroluminescence in cross-linked polyethylene under dc field
Journal Physics D : Applied Physics, vol. 34 pp.2830–2844, 2001.
- [39] J.L. AUGÉ, C. LAURENT, D. FABIANI et G.C. MONTANARI
Investigating dc polyethylene threshold by space charge
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 7(6) pp.797–803, 2000.
- [40] N. HOZUMI, T. TAKEDA, H. SUZUKI et T. OKAMOTO
Space charge behavior in XLPE cable insulation under 0.2-1.2 MV/cm dc fields
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 5(1) pp.82–90, 1998.
- [41] T. MIZUTANI, K. SHINMURA, Y. TANIGUSHI et K. KANEKO
Effect of anti-oxidants on space charge in low-density polyethylene
7th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, pp. 228–231, 2001.
- [42] M. EZOE, K. KUWADA et T. KAWASHIMA
Effects of impurity on space charge distribution in solid dielectrics
7th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, pp. 85–88, 2001.
- [43] S.H. LEE, J.K. PARK, C.R. LEE et K.S. SUH
The effect of low-molecular-weight species on space charge and conduction in LDPE
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 4(4) pp.425–432, 1997.
- [44] Y. LI et T. TAKADA
Experimental observation of charge transport and injection in XLPE at polarity reversal
Journal Physics D : Applied Physics, vol. 25 pp.704–716, 1992.
- [45] M. SE-ONDOUA, D. MALEC, N. ZEBOUCHI et H.T. GIAM
Study of space charge effect on dielectric DC breakdown of synthetic insulators with the pressure

- wave propagation method*
Journal of Electrostatics, vol. 40-41 pp.355–361, 1997.
- [46] N. HOZUMI, H. SUZUKI, T. OKAMOTO, K. WATANABE et A. WATANABE
Direct observation of time dependent space charge profiles in XLPE cable under high electric fields
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 1(6) pp.1068–1076, 1994.
- [47] A. SEE, J.C. FOTHERGILL, L.A. DISSADO et J.M. ALISON
Measurement of space charge distributions in solid insulators under rapidly varying voltage using the high-voltage, high-speed pulsed electro-acoustic (PEA) apparatus
Measurement Science and Technology, vol. 12 pp.1227–1234, 2001.
- [48] H. KON, Y. SUZUOKI, T. MIZUTANI, M. IEDA et N. YOSHIFUJI
Packet-like space charges and conduction current in polyethylene cable insulation
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 3(3) pp.380–385, 1996.
- [49] M. FUKUMA, K. FUKUNAGA et T. MAENO
Space charge and external current measurements in LDPE films during breakdown tests
Journal Physics D : Applied Physics, vol. 35 pp.14–18, 2002.
- [50] A. SEE, L.A. DISSADO et J.C. FOTHERGILL
Electric field requirements for charge packet generation and movement in XLPE
7th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, pp. 232–235, 2001.
- [51] O. FANJEAU, D. MALEC et N. ZEMBOUCHI
Effet de la fréquence sur la formation de charges d'espace dans le polyéthylène réticulé
SFE - Société Française d'Electrostatique, pp. 33–37, 2000.
- [52] Y.F.F. HO, G. CHEN, A.E. DAVIES, S.G. SWINGLER, S.J. SUTTON et R.N. HAMPTON
Effect of semiconducting screen on the space charge dynamic in XLPE and polyolefin insulation under dc and 50 Hz ac electric stresses conditions
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 10(3) pp.393–403, 2003.
- [53] C. ALQUIÉ, C. BERT, J. FREESTONE, R.N. HAMPTON, C. HENNION, J. LEWINER, P.J.E. PYNE et S. VERNE
Measurement of space charge distribution in XLPE cables under ac stress
7th International Conference on Dielectric Materials Measurements and Applications, pp. 364–367, 1996.
- [54] C. LAURENT
Diélectriques solides et charge d'espace
Techniques de l'Ingénieur, vol. D-2305 pp.1–13, 1999.
- [55] Y. ZHANG, J. LEWINER, C. ALQUIÉ et N. HAMPTON
Evidence of strong correlation between space-charge buildup and breakdown in cable insulation
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 3(6) pp.778–783, 1996.
- [56] L. DISSADO, G. MAZZANTI et G.C. MONTANARI
The incorporation of space charge degradation in the life model for electrical insulating materials
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 2(6) pp.1147–1158, 1995.

- [57] J.P. CRINE
A molecular model to evaluate the impact of ageing on space charge in polymer dielectrics
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 4(5) pp.487–495, 1997.
- [58] L.A. DISSADO, G. MAZZANTI et G.C. MONTANARI
The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 4(5) pp.496–506, 1997.
- [59] G. MAZZANTI, G.C. MONTANARI et L.A. DISSADO
Space-charge life model for ac electrical aging of polymers
IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 6(6) pp.864–875, 1995.
- [60] J.P. CRINE
Electrical aging and breakdown of crosslinked polyethylene cables
International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 23–26, 2002.
- [61] M.A. LAMPERT et P. MARK
Current injection in solids
Academic Press, 1970.
- [62] Y. SEGUI
Diélectriques, Courants de conduction
Techniques de l'Ingénieur, vol. D-2301 pp.1–12, 2000.
- [63] G. LENGYEL
Schottky emission and conduction in some organic insulating materials
Journal of Applied Physics, vol. 37(2) pp.807–810, 1966.
- [64] R. FOURNIÉ
Les isolants en électrotechnique, concepts et théories
Eyrolles, 1986.
- [65] D. M. TAYLOR et T. J. LEWIS
Electrical conduction in polyethylene terephthalate and polyethylene films
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 4 pp.1346–1357, 1971.
- [66] D.K. Das GUPTA et R.S. BROCKLEY
A study of 'absorption currents' in low-density polyethylene
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 11 pp.955–962, 1978.
- [67] D.K. Das GUPTA et K. JOYNER
On the nature of absorption currents in polyethylene terephthalate (PET)
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 9 pp.829–840, 1976.
- [68] J.R. HANSCOMB et Y. KAAHWA
High-field transient conduction in PET in the microsecond-millisecond time range
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 11 pp.725–734, 1978.
- [69] D.K. Das GUPTA et K. JOYNER
A study of absorption currents in polypropylene
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 9 pp.2041–2048, 1976.

- [70] D. K. DAS-GUPTA, K. DOUGHTY et R. S. BROCKLEY
Charging and discharging currents in polyvinylidene fluoride
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 13 pp.2101–2114, 1980.
- [71] V. ADAMEC et J.H. CALDERWOOD
Electrical conduction and polarisation phenomena in polymeric dielectrics at low fields
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 11 pp.781–800, 1978.
- [72] R. LOVELL
Decaying and steady currents in an epoxy polymer at high electric fields
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 7 pp.1518–1530, 1974.
- [73] J. LOWELL
Absorption and conduction currents in polymers : a unified model
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 23 pp.205–210, 1990.
- [74] A. THIELEN, J. NIEZETTE, G. FEYDER et J. VANDERSCHUEREN
Characterization of polyester films used in capacitors. I. Transient and steady-state conductivity
Journal of Applied Physics, vol. 76(8) pp.4689–4695, 1994.
- [75] J.R. MACDONALD
Electrical response of materials containing space charge with discharge at the electrodes
Journal of Chemical Physics, vol. 54 pp.2026–2050, 1971.
- [76] V.V. DANIEL
Dielectric relaxations
Academic Press, 1967.
- [77] J. LINDMAYER
Current transients in insulators
Journal of Applied Physics, vol. 36(1) pp.196–201, 1965.
- [78] R.H. WALDEN
A method for the determination of high-field conduction laws in insulating films in the presence of charge trapping
Journal of Applied Physics, vol. 43(3) pp.1178–1186, 1972.
- [79] J. FRENKEL
On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors
Physical Review, vol. 54 pp.647, 1938.
- [80] R.M. HILL
Poole-Frenkel conduction in amorphous solids
Philosophical Magazine, vol. 23(1) pp.59–86, 1971.
- [81] N.F. MOTT et R.W. GURNEY
Electronic processes in ionic crystals
Clarendon Press, Oxford, 1940.

- [82] W.G. LAWSON
High-field conduction and breakdown in polyethylene
British Journal of Applied Physics, vol. 11 pp.781–800, 1978.
- [83] T. MIZUTANI et M. IEDA
Carrier transport in high-density polyethylene
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 12 pp.291–296, 1979.
- [84] D.K. Das GUPTA et K. DOUGHTY
Dielectric and conduction process in polyetherether ketone (PEEK)
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-22(1) pp.1–7, 1987.
- [85] V. GRISERI, K. FUKUNAGA, C. LAURENT, D. MARY, L.A. DISSADO et J.C. FOTHERGILL
Charge injection, electroluminescence, and ageing of an epoxy resin in high divergent fields
8th IEE International Conference on Dielectric Materials, Measurement and Applications, pp. 88–93, 2000.
- [86] J.C. DUBOIS
Propriétés diélectriques des plastiques
Techniques de l'Ingénieur, vol. AM-3140 pp.1–20, 2001.
- [87] Y. LI et J. UNSWORTH
Effect of physical aging on dielectric, thermal and mechanical properties of cast-epoxy insulators
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 1(1) pp.9–17, 1994.
- [88] K.I. IVANOVA, R.A. PETHRICK et S. AFFROSSMAN
Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cure DGEBA epoxy resin. III. Dielectric spectroscopy investigation
Journal of Applied Polymer Science, vol. 84 pp.1011–1024, 2002.
- [89] A. SYLVESTRE, P. GONON, P. RAIN et A. KHOMSI
Space charge investigation in unfilled epoxy resins aged under AC field and high temperature
4th International Conference on Electric Charge in Non-Conductive Materials, pp. 404–407, 2001.
- [90] S. HOLÉ, T. DITCHI et J. LEWINER
Non-destructive methods for space charge distribution measurements : what are the differences ?
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 10(4) pp.670–677, 2003.
- [91] T. MIZUTANI
Space charge measurement techniques and space charge in polyethylene
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 1(5) pp.923–933, 1994.
- [92] N.H. AHMED et N.N. SRIVINAS
Review of space charge measurements in dielectrics
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 4(5) pp.644–656, 1997.
- [93] R.E. COLLINS
Analysis of spatial distribution of charges and dipoles in electrets by a transient heating technique
Journal of Applied Physics, vol. 47 pp.4404–4408, 1976.

- [94] S.B. LANG et D.K. DAS-GUPTA
Laser-intensity-modulation method : a technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets
Journal of Applied Physics, vol. 59 pp.2151–2160, 1986.
- [95] A. TOUREILLE et J.P. REBOUL
The thermal step technique applied to the study of charge decay in polyethylene thermoelectrics
6th International Symposium on Electrets, pp. 23–27, 1988.
- [96] A. CHERIFI, M. ABOU-DAKKA et A. TOUREILLE
The validation of the thermal step method
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-27(6) pp.1152–1158, 1992.
- [97] A. MOGLIORI et J.D. THOMPSON
A non destructive acoustic electric field probe
Journal of Applied Physics, vol. 51(1) pp.479–485, 1980.
- [98] T. TAKADA et T. SAKAI
Measurement of electric fields at a dielectric/electrode interface using an acoustic transducer technique
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-18 pp.619–628, 1983.
- [99] Y. LI, M. YASUDA et T. TAKADA
Pulsed electroacoustic method for measurement of charge accumulation in solid dielectrics
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 1(2) pp.188–195, 1994.
- [100] R. LIU, T. TAKADA et N. TAKASU
Pulsed electro-acoustic method for measurement of space charge distribution in power cables under both DC and AC electric fields
Journal Physics D : Applied Physics, vol. 26 pp.986–993, 1993.
- [101] M. HAARDT et W. EISENMENGER
High resolution technique for measuring space charge and polarization distributions in dielectrics by piezoelectrically induced pressure step waves
International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1982.
- [102] C. ALQUIÉ
Etude de la distribution de charges électriques par perturbation locale induite par laser
Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1983
Doctorat d'Etat.
- [103] T. DITCHI
Perfectionnement de la méthode de l'onde de pression. Application à l'étude de structures isolantes à base de polyéthylène
Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1990.
- [104] R. GERHARD-MULTHAUPT
Charge storage in dielectrics
Physical Review B, vol. 27(4) pp.2494–2503, 1983.

- [105] M.D. NOSKOV, M. SACK, A.S. MALINOVSKI et A.J. SCHWAB
Measurement and simulation of electrical tree growth and partial discharge activity in epoxy resin
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 34 pp.1389–1398, 2001.
- [106] R. SCHIFANI
Temperature dependence of epoxy resistance to PD
IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 2(4) pp.653–659, 1995.
- [107] M. Di Lorenzo del CASALE
On multistress aging of epoxy resins – PD and temperature
IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 8(2) pp.299–303, 2001.
- [108] J.V. CHAMPION, S.J. DODD et G.C. STEVENS
Analysis and modelling of electrical tree growth in synthetic resins over a wide range of stressing voltage
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 27 pp.1020–1030, 1994.
- [109] M. SACK, J. SCHWAB, M.D. NOSKOV et A.S. MALINOVSKI
Electrical treeing in epoxy resin : experimental investigation and simulation
IEEE International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 313–316, 2000.
- [110] J.V. CHAMPION et S.J. DODD
An approach to the modelling of partial discharges in electrical trees
Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 31 pp.2305–2314, 1998.
- [111] K. FUKUNAGA, T. MAENO et V. GRISERI
Space charge observation of a filler free epoxy resin
International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 125–127, 2000.
- [112] O. GALLOT-LAVALLÉE, G. TEYSSÈDRE, C. LAURENT et S. ROWE
Space charge and orientational polarization within epoxy as probed by the pulsed electro-acoustic technique
International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2003.
- [113] V. OLLIER-DURÉAULT
Vieillessement de surfaces d'isolateurs en époxy-anhydride : rôles respectifs des UV et du champ électrique
Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1995.
- [114] D. LIN-VIEN, N.B. COLTHUP, W.G. FATELEY et J.G. GRASSELLI
The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules
Academic Press, 1991.
- [115] C.A. MAY, éditeur
Epoxy resins, chemistry and technology
Dekker, 1988.

- [116] C.T. LYNCH, éditeur
Handbook of materials science
CRC Press, 1974.
- [117] P. RAIN, D.H. NGUYEN, A. SYLVESTRE et S. ROWE
Temperature dependence of space charge behavior in silicone
International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 668–671, 2002.
- [118] G. CHEN, T.Y.G. TAY, A.E. DAVIES, Y. TANAKA et T. TAKADA
Electrodes and charge injection in low-density polyethylene
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 8(6) pp.867–873, 2001.
- [119] G.C. MONTANARI
The electrical degradation threshold of polyethylene investigated by space charge and conduction current measurements
IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-7(3) pp.309–315, 2000.
- [120] Y. ZHANG, J. LEWINER, C. ALQUIÉ et N. HAMPTON
Space charge of different mobilities : A novel data processing method
Journal of Applied Physics, vol. 77(10) pp.5195–5200, 1995.
- [121] K.R. BAMBERY, R.J. FLEMING et J.T. HOLBOLL
Space charge profiles in low density polyethylene samples containing a permittivity/conductivity gradient
Journal Physics D : Applied Physics, vol. 34 pp.3071–3077, 2001.
- [122] T. MIZUTANI, K. KANEKO et M. IEDA
Anomalous discharging currents due to space charge
Japanese Journal of Applied Physics, vol. 20(8) pp.1443–1448, 1981.
- [123] H.N. NAGASHIMA et R.M. FARIA
Space charge migration in discharging current measurement
Journal of Applied Physics, vol. 75(5) pp.2613–2617, 1994.
- [124] K.S. SUH, S.J. HWANG et J.S. NOH
Effects of constituents of XLPE on the formation of space charge
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 1(6) pp.1077–1083, 1994.
- [125] N. HIRAI, R. MINAMI, Y. OHKI, M. OKASHITA et T. MAENO
Effect of byproducts of dicumyl peroxide on space charge formation in polyethylene
7th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, pp. 450–455, 2001.
- [126] X. WANG, D. TU, Y. TANAKA, T. MURONAKA, T. TAKADA, C. SHINODA et T. HASHIZUMI
Space charge in XLPE power cable under dc electrical stress and heat treatment
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 2(3) pp.467–474, 1995.
- [127] F.N. LIM, R.J. FLEMING et R.D. NAYBOUR
Space charge accumulation in power cable XLPE insulation
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 6(3) pp.273–281, 1999.

-
- [128] S. HOLÉ, A. SYLVESTRE et S. ROWE
Space charge distribution measurement in particle filled insulating materials
article soumis au Journal of Physics D : Applied Physics.
- [129] H.J. WINTLE
Decay of excess charge in dielectrics having shorted electrodes
Journal of Applied Physics, vol. 42 pp.4724–4730, 1971.
- [130] L. BOUDOU, J. GUASTAVINO, J. MARTINEZ-VEGA et N. ZOUZOU
Conductivity of polyethylene - role of antioxydant and crosslinking by-products
7th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, pp. 245–247, 2001.
- [131] N. RAPHOZ
Mesures de charges d'espace dans une résine époxy
Rapport de stage de fin d'études, 2000.
- [132] G.C. MONTANARI, G. MAZZANTI, F. PALMIERI et A. MOTORI
Investigation of charge transport and trapping in LDPE and HDPE through space charge and conduction current measurements
7th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, pp. 240–244, 2001.

ANNEXES

A - FICHE TECHNIQUE DE LA RÉSINE

Ciba Specialty Chemicals

**Performance
Polymers**
Electro & Electronic



Heavy Electrical

Système de résine de coulée®Araldite

Araldite	CY 225	100 pp
Durcisseur	HY 227	100 pp
Charge	Farine de silice	300 pp

Système de résine de coulée liquide, durcissant à chaud, pour la fabrication de pièces résilientes à propriétés mécaniques finales très élevées et bonnes résistance à long terme.

Pièces destinées à l'isolation électrique intérieur, en moyenne et haute tension: éléments d'interrupteurs et d'appareils, traversées, transformateurs de mesure et transformateurs secs de distribution. Enrobage de pièces métalliques de gros volume.

Applications

Procédé de gélification sous pression automatique (GPA)
(voir notre brochure spéciale, Publ.no. 28160/f)
Technique de coulée conventionnelle par gravité sous vide

Mise en oeuvre

Résistances mécaniques et électriques très élevées
Résistance très élevée aux chocs thermiques

Propriétés

Edition: **Janvier 1998**
Remplace l'édition: **Octobre 1996**

Description des produits

(valeurs indicatives)

Résine modifiée, sans solvant, de viscosité moyenne, à base de bisphénol A

Araldite CY 225	Viscosité	à 25°C	DIN 53015	mPa s	8500 - 15000
	Teneur en époxyde		ISO 3001	Eq/kg	5.10 - 5.30
	Densité	à 25°C	ISO 1675	g/cm ³	1.15 - 1.20
		à 60°C	ISO 1675	g/cm ³	1.12 - 1.17
	Point éclair		DIN 51758	°C	135
	Tension de vapeur	à 25°C	(Knudsen)	Pa	< 0.01
		à 60°C	(Knudsen)	Pa	< 0.5

Durcisseur anhydride liquide, modifié et préaccélééré

Durcisseur HY 227	Viscosité	à 25°C	DIN 53015	mPa s	1500 - 4000
	Densité	à 25°C	ISO 1675	g/cm ³	1.15 - 1.19
		à 60°C	ISO 1675	g/cm ³	1.13 - 1.17
	Point éclair		DIN 51758	°C	145
	Tension de vapeur	à 25°C	(Knudsen)	Pa	ca. 0.5
	à 60°C	(Knudsen)	Pa	ca. 10	

Remarques Ces deux produits contiennent des agents accélérateurs. On évitera donc, de les maintenir longtemps à des températures supérieures à celles recommandées pour le stockage. Des traitements erronés des composants peuvent provoquer des augmentations non souhaitables de la viscosité, des modifications de la réactivité et une détérioration des propriétés finales.

Stockage Les composants décrits dans ce mode d'emploi doivent être stockés au sec, à une température de 18 à 25°C de préférence dans les emballages d'origine bien fermés. Dans ces conditions, les produits sont utilisables jusqu'à la date de péremption portée sur l'emballage. Passé ce délai, une nouvelle analyse est nécessaire avant toute utilisation. Les emballages entamés doivent être refermés hermétiquement immédiatement après l'emploi.

Produits de décomposition dangereux en cas d'incendie et l'élimination des déchets: voir nos fiches des caractéristiques de sécurité correspondantes (MSDS).

Mise en oeuvre

(valeurs indicatives)

Indications générales pour la préparation de systèmes de résine liquide

Lors de la mise en oeuvre de systèmes de résine de coulée, on souhaite avoir une longue durée d'utilisation. Tous les composants doivent être mélangés dans les proportions indiquées, sous vide, à température ambiante ou à température légèrement plus élevée. A noter la grande importance d'un bon mouillage de la charge. Entre autres, il en résulte:

- une meilleure fluidité et une tendance plus faible à la formation de retassures,
- moins de tensions internes, d'où de meilleures propriétés mécaniques de la pièce,
- moins de décharges partielles lors d'applications en haute tension.

L'utilisation d'agitateurs-dégazeurs spéciaux à couche mince est recommandée pour le mélange de systèmes de résine de coulée de viscosité moyenne ou élevée et pour le mélange à basse température. Ils produisent un auto-échauffement de 10 à 15 K par friction. Dans le cas de systèmes de résine de coulée à basse viscosité, les malaxeurs usuels suffisent généralement.

Dans des installations de gros volume, les composants résine et durcisseur sont prémélangés individuellement sous vide dans des mélangeurs séparés avec les quantités correspondantes de charge et d'additifs. Ils sont ensuite acheminés, via des pompes doseuses, vers un malaxeur final ou un mélangeur en continu. Les prémélanges peuvent être maintenus, selon leurs compositions, à une température assez élevée (env. 60°C) durant une semaine environ. Un brassage épisodique permet d'empêcher la sédimentation de la charge.

Le temps de mélange dépend de la quantité de produit, du type de mélangeur, de la température de préparation et de l'application envisagée. Il varie de 0,5 à 3 heures pour un vide de 0,5 à 8 mbars, en fonction de la tension de vapeur des différents composants. En cas de pièces à haute sollicitation diélectrique, nous recommandons de présécher la charge et de vérifier la régularité de sa qualité. La teneur en humidité doit être $\leq 0.2\%$.

La durée d'utilisation du mélange est d'environ 2 jours à une température inférieure à 25°C. Les mélangeurs par "batch" doivent être nettoyés une fois par semaine ou alors à la fin du travail.

Les conduits des installations de malaxage et de dosage automatiques seront refroidies et rincées avec le composant résine lors d'une interruption de travail prolongée afin d'éviter toute sédimentation de la charge et/ou une augmentation de la viscosité non désirée. Lors d'un arrêt de travail d'un week-end (environ 48h), il n'est pas nécessaire de rincer l'installation avec le composant résine, à condition que les conduits soient refroidis à une température en dessous de 18°C. Pour le procédé GPA, il est recommandé d'augmenter la charge jusqu'à env. 330 pp. La température exothermique, la retassure et les autres propriétés peuvent être influencées de façon positive. L'adaptation de la réactivité se fait grâce à l'accélérateur DY 062 (environ 0,2 parties pondérales). La durée d'utilisation sera également plus courte.

Augmentation de la viscosité; temps de gélification à diff. temp.: voir fig. 4.1 et fig. 4.4.

Température du moule

Procédé GPA	130 - 160°C
Procédé de coulée conventionnel sous vide	70 - 100°C

Temps de démoulage

(en fonction de la température du moule et du volume de la pièce coulée)

Procédé GPA	10 - 40 min
Procédé de coulée conventionnel sous vide	5 - 8 h

Conditions de durcissement

Procédé GPA (postdurcissement minimum)	4h à 130°C ou 3h à 140°C
Procédé de coulée conventionnel sous vide	12h à 130°C ou 8h à 140°C

Afin d'assurer une réticulation complète et des propriétés finales optimales, il est nécessaire d'effectuer des mesures significatives sur l'objet ou par la mesure de la température de transition vitreuse. Des cycles de gélification et de postdurcissement différents dans le procédé de fabrication peuvent avoir une influence sur la réticulation et la températures de transition vitreuse.

Mise en oeuvre

(valeurs indicatives)

Viscosité lors de la préparation

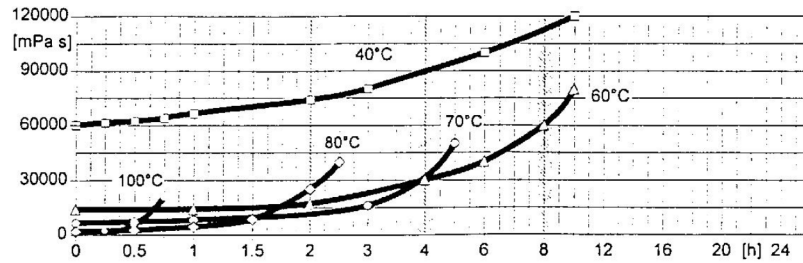


Fig.4.1: Augmentation de la viscosité à 40, 60, 70, 80°C et 100°C (mesures effectuées au Rheomat 115) (Vitesse de cisaillement: $D = 10 \text{ s}^{-1}$)

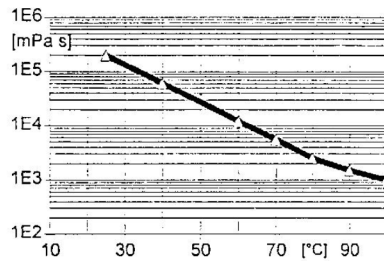


Fig.4.2: Viscosités initiales en fonction de la température (mesures effectuées au Rheomat 115, $D = 10 \text{ s}^{-1}$)

Temps de gélification et de durcissement

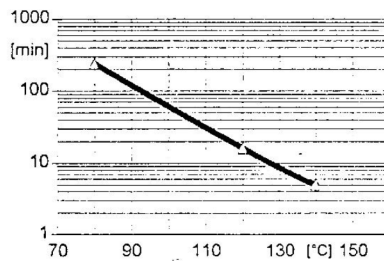


Fig.4.4: Temps de gélification en fonction de la température (mesures effectuées avec l'appareil Geinorm, DIN 16945/6.3.1)

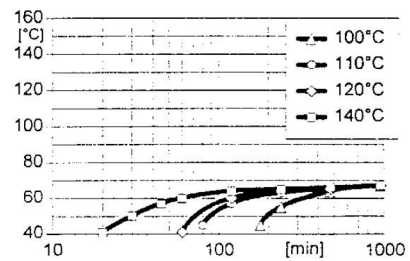


Fig.4.5: Température de transition vitreuse en fonction du temps de durcissement, (à une réticulation isothermique, CEI 1006)

Propriétés mécaniques et physiques

(valeurs indicatives)

Mesures effectuées sur l'éprouvette standard à 23°C
Durcissement: 6h à 80°C et 10h à 130°C

Résistance à la traction	ISO 527	N/mm ²	70 - 80
Allongement à la rupture	ISO 527	%	2.0 - 2.5
Module d'élasticité en traction	ISO 527	N/mm ²	9400-10400
Résistance à la flexion	ISO 178	N/mm ²	135 - 145
Allongement des fibres marginales	ISO 178	%	1.8 - 2.2
Module d'élasticité en flexion	ISO 178	N/mm ²	9700 - 10200
Résistance à la compression	ISO 604	N/mm ²	120 - 130
Taux d'écrasement	ISO 604	%	—
Résistance au choc	ISO 179	kJ/m ²	11 - 13
Double Torsion Test	CG 216-0/89		
Facteur critique d'intensité des contraintes (K _{IC})		MPa·m ^{1/2}	2.8 - 3.2
Energie de rupture spécifique (G _{IC})		J/m ²	850 - 950
Température Martens	DIN 53458	°C	60 - 65
Résistance à la déformation thermique	ISO 75	°C	65 - 70
Température de transition vitreuse (DSC)	CEI 1006	°C	60 - 70
Coefficient de dilatation thermique linéaire	DIN 53752		Fig. 5.2
Moyenne pour la zone 20 - 50°C		K ⁻¹	41 - 46·10 ⁻⁶
Conductivité thermique dérivée de	ISO 8894-1	W/mK	0.8 - 0.9
Résistance à l'incandescence	DIN 53459	classe	2b
Combustibilité	UL 94		
Epaisseur de 4 mm		classe	HB
Epaisseur de 12 mm		classe	V1
Propriétés d'endurance thermique (PET)	DIN/ CEI 216		Fig. 7.1 - 7.4
Indice de temp.(IT): perte de masse (20000h/ 5000h)		°C	177 / 206
Indice de temp.(IT): résistance à la flexion (20000h/ 5000h)		°C	184 / 245
Classification du vieillissement thermique (20000h)	CEI 85	classe	F
Absorption d'eau (éprouvette: 50×50×4 mm)	ISO 62		
10 jours à 23°C		% en poids	0.10 - 0.15
60 min à 100°C		% en poids	0.30 - 0.35
Température de décomposition (débit thermique: 10 K/min)	TGA	°C	≥ 350
Densité (taux de charge: 60% en poids)	DIN 55990	g/cm ³	1.77 - 1.81

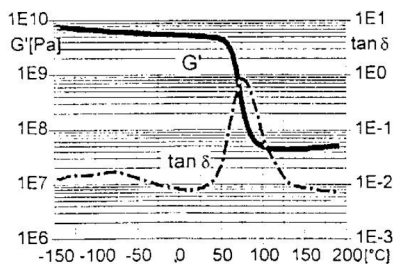


Fig.5.1: Module de cisaillement (G') et facteur de perte mécanique (tan δ) en fonction de la température (mesuré à 1 Hz) (ISO 6721/ DIN 53445, méthode C)

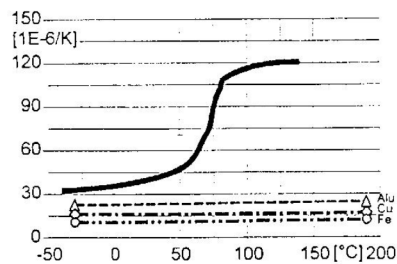


Fig.5.2: Coefficient de dilatation thermique linéaire (α) en fonction de la température (température de référence: 23°C) (DIN 53752)

Propriétés diélectriques

(valeurs indicatives)

Mesures effectuées sur éprouvette standard à 23°C
Durcissement: 6h à 80°C et 10h à 130°C

Rigidité diélectrique	CEI 243-1	kV/mm	18 - 20
épreuve avec électrodes Rogowski insérées			
distance: 2mm	méthode Ciba	kV/mm	32 - 38
Rigidité diélectrique de diffusion	DIN/ VDE 0441/1	classe	HD 2
température de l'éprouvette après le test		°C	25 - 31
Résistance à l'arc HT	ASTM D 495	s	181 - 185
Cheminement	CEI 112		
avec la solution de contrôle A		CTI	>600-0.0
avec la solution de contrôle B		CTI	>600M-0.0
Corrosion électrolytique	DIN 53489	palier	A-1

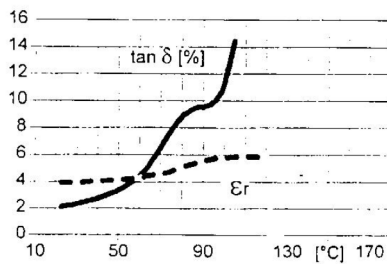


Fig 6.1: Facteur de perte ($\tan \delta$) et constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température
(fréquence de mesure: 50 Hz, CEI 250/ DIN 53483)

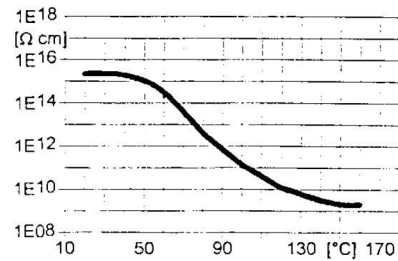


Fig 6.2: Résistivité spécifique (ρ) en fonction de la température
(tension de mesure: 1000 V, CEI 93/ DIN 53482)

Propriétés et valeurs spéciales

(valeurs indicatives)

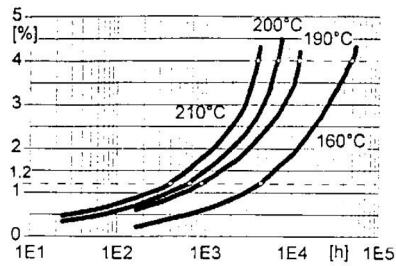


Fig. 7.1: Perte de masse (épreuve: 50x50x3 mm)
(valeurs limites: 1.2 et 4.0%)

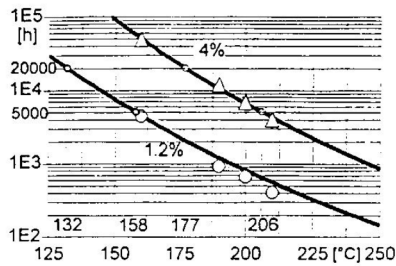


Fig. 7.2: IT 132 / 158 (perte masse: 1.2%)
IT 177 / 206 (perte masse: 4.0%)

Profil de stabilité
thermique selon
CEI 216

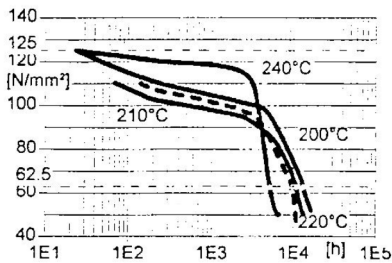


Fig. 7.3: Chute de la résistance à la flexion
(ISO 178)
(valeur limite: 50%)

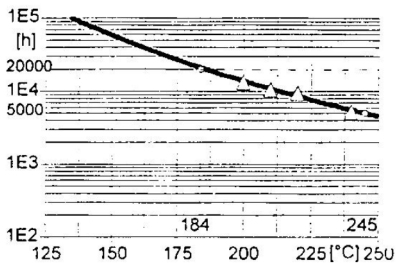


Fig. 7.4: IT 184 / 245 (résistance à la flexion)

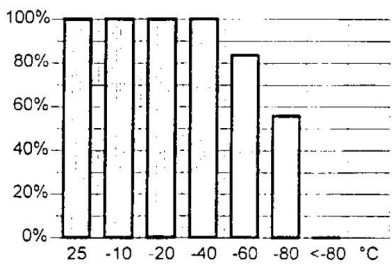


Fig. 8.1: Résistance à la fissuration/ essai aux
chocs thermiques
Eprovettes ayant passé le test (%), en fonction
des paliers de température
Température moyenne de rupture: -88°C
Pièce métallique enrobée ayant un rayon de 2 mm

Résistance aux
chocs thermiques

Hygiène du travail

Les prescriptions d'hygiène de travail conformes à la législation en vigueur sont à observer strictement pour toute manipulation de nos produits. Par ailleurs, les fiches de sécurité correspondantes ainsi que notre brochure "Indications concernant l'hygiène du travail lors de la manipulation de résines synthétiques de CIBA-GEIGY" (Publ. n° 24264/f) sont à consulter.

Mesures d'hygiène de travail	Hygiène individuelle au poste de travail:	
	vêtements de protection	oui
	gants	essentiels
	manchons	recommandés en cas de contact possible avec la peau
	lunettes de protection	oui
	masque à filtre,	
	masque anti-poussière	recommandé
	Protection de la peau:	
	avant de commencer le travail	crème protectrice sur les parties non protégées
	après chaque lavage de la peau	crème protectrice ou crème nutritive
Traitement des parties du corps atteintes (projections)	tamponner avec du papier absorbant; laver à l'eau chaude et avec un savon non alcalin; sécher à l'aide de serviettes jetables. Ne pas utiliser de solvants.	
Précautions dans les ateliers	couvrir les établis, etc avec du papier légèrement coloré. Utiliser des concasseurs jetables, etc.	
Elimination du matériau renversé	faire absorber avec de la sciure ou du coton d'essuyage, et déposer dans une poubelle en plastique.	
Ventilation:		
à l'atelier	renouvellement de l'air 3 à 5 fois par heure	
au poste de travail	installation d'aspirations locales; éviter toute inhalation des vapeurs	

Premiers soins	En cas de projections de résine, durcisseur ou mélange de coulée sur les yeux , laver immédiatement ceux-ci à l'eau claire pendant 10 à 15 minutes. Consulter ensuite un médecin.
	En cas de projection sur la peau , tamponner, laver, puis traiter celle-ci avec une crème de nettoyage (comme indiqué ci-dessus).
	En cas de fortes irritations ou de brûlures, un médecin doit être consulté. Les vêtements souillés doivent être immédiatement changés.
	Les personnes intoxiquées par l' inhalation de vapeurs doivent être immédiatement évacuées à l'air libre. Des soins médicaux doivent être exigés.
	En cas de doute, exiger des soins médicaux !

Ciba Spécialités Chimiques SA
Performance Polymers
® Registered trademark

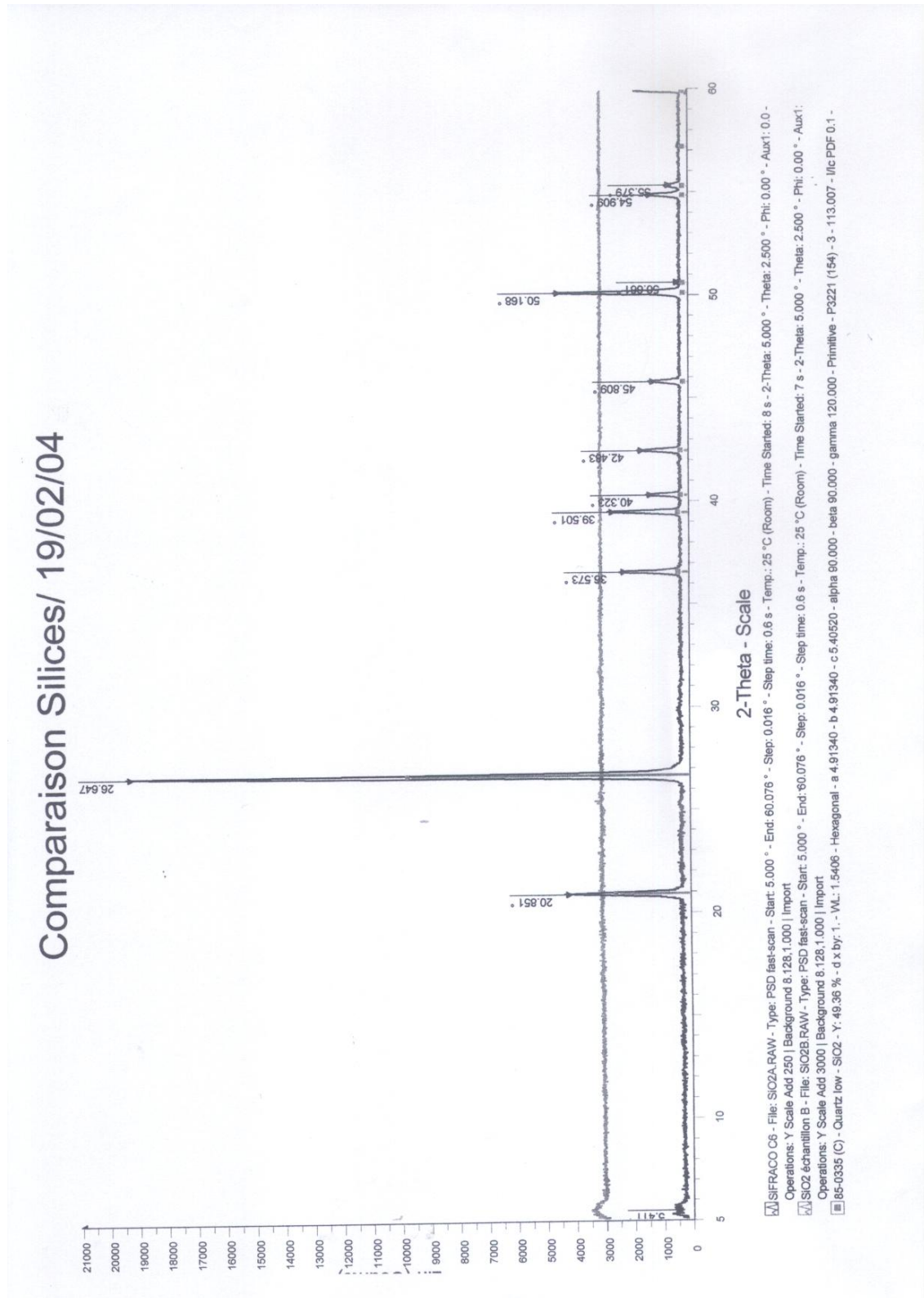


Toutes nos recommandations concernant l'utilisation de nos produits, qu'elles soient écrites ou verbales, ou bien basées sur des tests réalisés par nous-mêmes, sont fondées sur le niveau actuel de nos connaissances. Toute utilisation de notre produit à des fins ou dans des conditions autres que celles-ci relèverait de la seule responsabilité de l'acheteur. Il incombe à celui-ci de vérifier la compatibilité de nos produits avec l'utilisation et les processus qu'il met en oeuvre. Ne pouvant contrôler l'application, l'utilisation ou la mise en oeuvre des produits, nous déclinons toute responsabilité en cas d'incident. L'acheteur doit respecter les droits de propriété industrielle de tierces parties. Nous garantissons la qualité irréprochable de nos produits dans le cadre de nos conditions générales de vente et de livraison.

5 January, 1998

Product	Araldite[®]	Resin	CY 225	100 pbw
	Aradur[™]	Hardener	HY 227	100 pbw
			Silica	300 pbw
Application	Indoor electrical insulators for medium and high voltage, such as switch and apparatus components, bushings, instrument transformers and power transformers. Encapsulation of large metal components.			
Key properties	Liquid, hot-curing casting resin system for producing semi-flexible castings with excellent mechanical properties and good long-term strength.			
Colour of casting	uncolored			
Single components and mixture (guideline values)				
Viscosity @ 25°C	Resin	mPa*s	8500 - 15000	
Viscosity @ 25°C	Hardener	mPa*s	1700 - 3700	
Viscosity @ 60°C	Mixture	mPa*s	15000	
Gel time @ 80/100/120°C	Gelnorm	min	250/60/18	
Time @ 60°C to increase viscosity to 30000 mPa*s		min	240	
Properties of cured castings (guideline values) Curing : 6h at 80°C + 10h at 130°C				
Glass transition temperature	ISO 11357-2	°C	60 - 70	
Thermal class	IEC 60085		Class F	
Density	ISO 1183	g/cm ³	1.77 - 1.81	
Tensile strength	ISO 527	MPa	70 - 80	
Elongation at break	ISO 527	%	2.0 - 2.5	
Coefficient of thermal expansion	ISO 11359-2 below Tg	ppm/K	41 - 46	
Thermal conductivity @ 25°C	ISO 8894-1	W/m*K	0.80 - 0.90	
Flammability	UL 94	grade	V1 (12 mm)	
Water absorption 60 min @ 100°C	ISO 62	%	0.30 - 0.35	
Dissipation factor tanδ @ 50 Hz 25°C	IEC 60250	%	2	
Dielectric constant ε _r @ 50 Hz 25°C	IEC 60250	[-]	4	
Dielectric strength (2 mm test specimen)	IEC 60243-1	kV/mm	18 - 20	
Specific volume resistivity @ 25°C	IEC 60093	Ω*cm	10 ¹⁵	
Electrolytic corrosion	IEC 60426	grade	A-1	

B - SPECTRES DE DIFFRACTION X DE LA SILICE



Le spectre montre la présence de pics de diffraction pour la silice de la résine, correspondant à la forme cristalline hexagonale, piézoélectrique. La silice utilisée dans les silicones ne présente aucun pic de diffraction. Elle est amorphe donc non piézoélectrique : aucune oscillation n'est observée lors des mesures de charges d'espace.

Résumé

Les matériaux isolants organiques font l'objet de beaucoup d'études pour comprendre les mécanismes de vieillissement et déterminer les précurseurs des dégradations. Dans ce travail, le comportement sous contraintes électrique et thermique d'un isolant est suivi vis-à-vis de la génération et de l'évolution de charges d'espace ainsi que des mécanismes de conduction.

Le matériau étudié est un composite à base de résine époxy. Il est utilisé sous forme chargée ou non chargée de silice, à des températures inférieures et supérieures à la température de transition vitreuse ($T_g=65^\circ\text{C}$).

La génération de charges d'espace à faible champ (2 kV/mm) a été observée. L'accumulation des charges injectées à partir des électrodes à 55°C ainsi que le rôle de l'eau dans la génération d'hétérocharges positives à 80°C ont été mis en évidence.

De même, l'étude des mécanismes de conduction a montré une limitation du courant par le volume (modèle de conduction par saut) en-dessous de la T_g alors qu'à 80°C le courant est limité par l'injection de charges par effet Schottky aux électrodes.

La caractérisation d'échantillons vieillis sous contraintes électriques et thermiques a montré des modifications à basse fréquence des propriétés diélectriques (ε et $\tan \delta$) au cours du vieillissement.

Mots-clés: Résine époxy, composite, silice, haute tension, charge d'espace, vieillissement électrique, courant de conduction, propriétés diélectriques

Abstract

Organic insulating materials are widely studied to understand aging mechanisms and precursors to degradations. In this work, the behavior of an insulator submitted to thermal and electrical stresses is followed as concerns space charge generation and evolution and conduction mechanisms.

The material is a composite based on a DGEBA-type epoxy resin. It is used in the matrix (un-filled) form or filled with silica flour at temperatures both below and above the glass transition temperature ($T_g=65^\circ\text{C}$).

Space charge generation at low dc electric field (2 kV/mm) was observed. The accumulation of charges injected from the electrodes at 55°C and the role of absorbed water in the generation of positive heterocharges at 80°C were evidenced.

The study of conduction mechanisms showed that the current is limited by the bulk of the material below T_g (model of hopping conduction) whereas at 80°C the conduction current is described by a Schottky mechanism of injection at the electrodes.

The characterization of samples aged under electrical and thermal stresses showed changes of the dielectric properties (ε and $\tan \delta$) during aging, especially at low frequencies.

Keywords: Epoxy resin, composite, silica, high voltage, space charge, electrical aging, conduction current, dielectric properties