

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Département d'électrotechnique



Mémoire de Magister en électrotechnique

Option : Entraînements électriques

Présenté par :

Ait Ouazzou Hassene

Thème

**Effet d'impuretés métalliques sur les propriétés du
polychlorure de vinyle**

Devant le jury composé de :

Mr. CHAIBI Rachid	Professeur	Université de Tizi-Ouzou,	Président
Mr. NEDJAR Mohammed	Professeur	Université de Tizi-Ouzou,	Rapporteur
Mr. MEGHERBI Mohammed	Professeur	Université de Tizi-Ouzou,	Examineur
Mr. MOUDOUD Mustapha	Maître de Conférences A	Université de Tizi-Ouzou,	Examineur
Mr. BOUTORA Youcef	Maître de Conférences A	Université de Tizi-Ouzou,	Examineur

Soutenu le : **29/10/2017**

Résumé

Ce travail traite l'influence d'impuretés métalliques sur les propriétés électriques et mécaniques du polychlorure de vinyle utilisé dans les câbles de haute tension. Deux types d'impuretés sont à considérer.

Mots-clés : Polychlorure de vinyle, impuretés, rigidité diélectrique, défauts, allongement à la rupture.

Abstract

This work deals with the influence of metallic impurities on the electrical and mechanical properties of polyvinyl chloride used in high voltage cables. Two types of impurities are to be considered.

Key words : Polyvinyl chloride, impurities, dielectric strength, defects, elongation at break.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Monsieur Rachid CHAIBI, Professeur à l'UMMTO, directeur du LGE de m'avoir accueilli dans le laboratoire et m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de soutenance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance envers mon directeur de mémoire, Monsieur Mohammed NEDJAR, Professeur à l'UMMTO, aussi bien pour son aide précieuse que pour ses qualités humaines. Malgré les nombreuses sollicitations, il m'a toujours consacré le temps nécessaire pour être guidé efficacement. Avec sa grande rigueur scientifique et ses remarques toujours utiles, j'ai beaucoup appris en travaillant avec lui.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur, Mr. Mohammed MEGHERBI Professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie très vivement Mr. Mustapha MOUDOUD Maître de Conférences A à l'UMMTO pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être membre de ce jury.

Mes très vifs remerciements vont à l'égard de Mr. Youcef BOUTORA Maître de Conférences A à l'UMMTO pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime également mes sincères remerciements au personnel de la bibliothèque de la faculté du génie électrique et de l'informatique de l'UMMTO pour leur serviabilité.

Je voudrais aussi souligner l'importance de l'environnement dans lequel j'ai eu le plaisir de travailler et remercier vivement mes amis, O. AMIEUR, D. ACHILI, mes camarades, D. TALAH, F. CHEBLI, N. AZZI, K. ADRYEN, N. ZEMMOURI, Z. TABRI et F. AHCENE qui m'ont aidé, soutenu ou conseillé à diverses occasions.

Je remercie les secrétaires du LGE autant pour leur soutien logistique que pour leur gentillesse.

Je suis très reconnaissant à Mr. Ali CHAÏBI, responsable du département contrôle et qualité à l'entreprise CABEL qui m'a accordé l'avis favorable pour réaliser la partie expérimentale de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sentiments de gratitude à Mr. Mahdi IDRI et Hamid FENA respectivement, chef de service contrôle et qualité, cadre technique à l'entreprise CABEL de Gué de Constantine de m'avoir accepté au sein du laboratoire contrôle et qualité, surtout pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie vivement tout le personnel du laboratoire de chimie au sein de l'entreprise CABEL à leur tête Mr. Rachid BELHOCINE pour leur accueil et pour tout ce qu'ils m'ont apporté comme aide surtout dans la réalisation des échantillons.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes parents, mes frères, mes sœurs et tous mes proches et amis, qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : LE POLYCHLORURE DE VINYLE (PVC)

Introduction générale	1
1. Formulation et mise en œuvre du PVC	3
1.1. Préparation du polychlorure de vinyle	3
1.2. Polymérisation	3
1.2.1. Différents procédés de polymérisation du chlorure de vinyle monomère	4
a) Polymérisation en suspension.....	4
b) Polymérisation en masse	4
c) Polymérisation en émulsion	5
d) Polymérisation en solution	5
1.2.2. Molécule de PVC	5
1.3. Mélange du PVC prêt à l'emploi	7
1.3.1. Adjuvants	7
a) Plastifiants	7
b) Lubrifiants	8
c) Pigments et colorants.....	8
d) Charges.....	9
e) Stabilisants.....	9
2. Propriétés du PVC	9
2.1. Propriétés physico-chimiques	9
2.2. Propriétés mécaniques	10
2.3. Propriétés électriques	11
2.4. Propriétés thermiques	12
3. Applications	13

CHAPITRE II : DEFAUTS DANS LES MATERIAUX

1. Défauts ponctuels	14
1.1. Lacune.....	14
1.1.1. Concentration des défauts ponctuels	14
1.1.2. Lacune dans les cristaux ioniques	15
1.2. Interstitiels	15

1.3. Solution solide	15
1.3.1. Solution solide de substitution	16
1.3.2. Solution solide d'insertion	16
1.4. Défauts ponctuels dans les solides ioniques	16
1.5. Défauts d'anti-site (anti-structure)	17
1.6. Association des défauts	17
1.6.1. Défauts de Shottky	17
1.6.2. Défaut de Frenkel	17
1.7. Production de défauts ponctuels	18
1.8. Centre coloré	18
1.8.1. Centre F	18
1.9. Excitons	20
1.10. Diffusion	20
2. Défauts linéaires ou dislocations	21
2.1. Dislocation coin	22
2.2. Dislocation vis	22
2.3. Dislocation mixte	23
2.4. Mouvement des dislocations	23
2.4.1. Le glissement	23
2.5. Quelques propriétés des dislocations	24
2.5.1. Interaction entre dislocation et défauts ponctuels	24
3. Défauts à deux dimensions surfaciques	24
3.1. Joints de grains	24
3.2. Faute d'empilement	25
3.3. Paroi d'antiphase	25
3.4. Macle	25
4. Défauts dans les polymères	26
4.1. Cavités gazeuses	26
4.1.1. Microcavités préexistant au sein du matériau	26

4.1.1.1. Cavités d'eau	26
4.1.1.2. Cavités de gaz.....	26
4.1.2. Cavités créées au cours de la mise en œuvre ou du fonctionnement du système	27
4.2. Hétérogénéités	27
4.3. Pore	27
4.4. Les impuretés	27
4.5. Inclusion.....	28
4.6. Précipité	28
5. Défauts amorphes	28
5.1. Défauts quasi-ponctuels	28
5.2. Dislocations dans les solides amorphes	30
6. Défauts d'extrusion	30
6.1. Classification des instabilités d'extrusion.....	30
6.1.1. Les défauts d'extrusion de polymères linéaires	30
6.1.1.1. Le défaut de peau de requin.....	30
6.1.1.2. Défauts oscillant	30
6.1.2. Les défauts d'extrusion des polymères ramifiés	31
6.1.2.1. Le défaut hélicoïdal	31
6.1.2.2. Le défaut chaotique	31
7. Exemple extrusion de câblerie.....	32
7.1. Examen microscopique de matériaux	32
 CHAPITRE III : INFLUENCE DES DEFAUTS SUR LES PROPRIETES DES MATERIAUX	
1. Influence de défauts sur les propriétés électriques de matériaux	34
1.1. Permittivité et pertes diélectriques.....	34
1.1.1. Influence des additifs	34
a) Impuretés	34
b) Charges.....	34
c) Plastifiants	35
1.1.2. Porosités	35

1.2. Influence des impuretés sur la résistivité diélectrique.....	36
1.3. Effet des défauts ponctuels	37
1.3.1. Conductivité électrique des cristaux ioniques.....	37
1.4. Influence des défauts sur les propriétés optoélectroniques.....	38
2. Influence des défauts sur les propriétés mécaniques.....	38
2.1. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques	39
2.1.1. Influence de porosités sur les propriétés mécaniques	39
2.2. Déformation plastique.....	39
2.2.1. Déformation plastique des polymères cristallins	39
2.2.1.1. Défauts cristallins - porteurs de plasticité.....	39
2.2.1.2. Effet des dislocations.....	40
2.2.1.3. Maclage	41
2.2.1.4. Effet d'hétérogénéités	42
2.2.1.5. Effet des joints de grains sur la résistance mécanique.....	43
2.2.1.6. Effet des défauts volumiques.....	43
2.2.1.7. Effet de glissement	43
2.2.2. Déformation plastique dans les polymères semi-cristallins	44
2.2.2.1. Déformation de la phase cristalline	44
2.2.2.2. Déformation de la phase amorphe	45
2.2.3. Déformation plastique de polymères amorphes	45
2.2.3.1. Mécanismes de déformation	45
2.2.3.1.1. La formation de craquelures (ou craze en anglais).....	46
2.2.3.1.2. Bandes de cisaillement.....	47
2.2.3.1.3. La nucléation.....	48
2.3. L'endommagement.....	49
2.4. Effets des additifs.....	49
2.4.1. Effet des plastifiants	49
2.4.1.1. Influence du plastifiant sur la résistance à la traction et l'allongement à la rupture	49
2.4.1.1.1. Contrainte de traction.....	49
2.4.1.1.2. Allongement à la rupture	50
2.4.1.1.3. Dureté Shore A	51

3. Dégradation et stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC)	51
3.1. Défauts de structure dans le PVC	51
 CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
1. Réalisation des éprouvettes	53
1.1. Plaques	53
1.1.1. Résine	53
a) Caractéristiques	53
b) Conditionnement d'emballage	53
1.1.2. Additifs	54
a) Plastifiant	54
b) Charge CaCO ₃	54
c) Lubrifiants	54
d) Stabilisants	55
1.1.3. Mélangeage	55
1.1.4. Gélification	56
1.1.5. Plastification	56
1.2. Découpage des éprouvettes	58
1.3. Conditionnement des échantillons	59
2. Dispositifs expérimentaux	60
2.1. Essais électriques	60
2.1.1. Pont de Schering	60
2.1.1.1. Appareil de test diélectrique pour matériaux isolants 2914	63
2.1.2. Mesure de la rigidité diélectrique	64
2.2. Essais mécaniques	67
2.2.1. Essai de traction	67
2.3. Mesure de l'épaisseur des éprouvettes	68
 CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION	
1. Effet du taux d'impuretés sur les propriétés électriques	69
a) Rigidité diélectrique	69
b) Facteur de pertes diélectriques	69
c) Permittivité	70
d) Résistivité transversale	71

2. Effet du taux d'impuretés sur les propriétés mécaniques.....	72
a) Allongement à la rupture	72
b) Résistance à la traction.....	73
3. Variations des propriétés électriques du polymère en fonction de la température.....	74
a) Facteur de pertes diélectriques	74
b) Permittivité.....	74
c) Résistivité transversale	75
4. Discussion	76
Conclusion	77
Bibliographie.....	78

INTRODUCTION

Il est difficile d'imaginer notre vie aujourd'hui sans plastiques avec leur très large gamme de propriétés (légers, lourdes, flexibles, rigides, isolants thermiques, isolateurs électriques, ...etc). Les développements technologiques des dernières décennies, en particulier les années 1950-1960, ont entraîné une évolution importante de l'utilisation de nouveaux plastiques plus particulièrement les polymères qui sont largement utilisés dans l'isolation des machines électriques, câbles électriques, ...etc.

Dans le domaine des câbles électriques moyenne tension (MT) à l'isolation extrudée destinée au transport d'énergie électrique, les polymères tendent à remplacer de plus en plus le papier imprégné. Sur le plan électrique, ce dernier donnait certes toute satisfaction, mais la fabrication était beaucoup plus coûteuse et la mise en œuvre est plus délicate. Les câbles à isolation synthétique tels que le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE), le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC),...etc. sont préférés et largement développés en raison de leurs avantages technico-économiques. En particulier l'absence de fluide diélectrique améliore leur exploitation et la non nécessité de leurs entretiens durant leur utilisation, la grande facilité de mise en œuvre et leur volume réduit. Outre ces qualités, ils ont de bonnes propriétés électriques et mécaniques ainsi qu'une durée de vie largement supérieure à celle des autres isolants naturels, rendent les polymères les mieux adaptés aux besoins actuels.

Durant le fonctionnement des dispositifs, ces matériaux sont soumis à plusieurs contraintes (température, champs électriques, rayonnements, ...etc.), ces contraintes peuvent être séparées ou combinées.

Malgré toutes les précautions prises, des défauts apparaissent au moment de la mise en œuvre ou de fonctionnement du système suite à des formations de produits de dégradation sous l'action de contraintes. Ces défauts sont présentés sous formes de cavités, inclusions et impuretés ou décollements. Ces inhomogénéités, dans la structure de l'isolant, peuvent être créées au cours de l'extrusion ou du refroidissement de la couche isolante.

De nombreuses études ont été menées concernant les câbles contenant les impuretés métalliques : Aluminium (Al) et Cuivre (Cu). Ces chercheurs ont indiqué que ces défauts sont des sources probables de réduction de la résistance à la rupture de la couche isolation de câbles.

L'objectif du présent travail est d'étudier l'effet d'impuretés métalliques sur les propriétés du polychlorure de vinyle.

Le mémoire se présente selon le plan suivant :

La première partie est réservée à une recherche bibliographique composée de trois chapitres. La deuxième partie constituée de deux chapitres concerne les essais, les résultats obtenus ainsi qu'une interprétation.

Dans le premier chapitre, nous présentons le matériau, formulation, mise en œuvre du matériau et les domaines d'utilisation du PVC comme isolant dans les câbles électriques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons exposé les différents défauts qui peuvent exister dans les matériaux.

Le troisième chapitre est réservé à l'effet de ces défauts sur les différentes propriétés du matériau telles que les propriétés électriques, optoélectroniques et mécaniques.

Le quatrième chapitre décrit les techniques expérimentales. La première partie consiste à réaliser des plaques de polychlorure de vinyle avec les différents additifs où seront introduites des particules de poudre de cuivre (Cu) et de l'aluminium (Al). Dans la deuxième étape, des mesures de facteur de pertes diélectriques, permittivité, résistivité transversale en fonction de la température seront effectuées. Des tests de traction mécanique (Allongement à la rupture et la résistance à la traction) et la mesure de la rigidité diélectrique seront faits à la température ambiante en fonction de taux de métal.

Au cinquième chapitre sont rassemblés les résultats obtenus. Une interprétation et une discussion des résultats obtenus ont été données

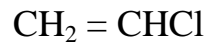
Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I
PRESENTATION DU MATERIAU

1. Formulation et mise en œuvre du PVC

1.1. Préparation du polychlorure de vinyle

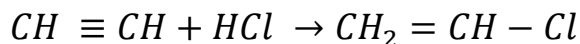
Le polychlorure de vinyle ou PVC est une matière thermoplastique obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) ou monochloréthylène [1]. La formule développée du chlorure de vinyle monomère (CVM) est [1] :



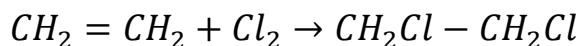
Le chlorure de vinyle monomère est généralement produit par la réaction de deux procédés principaux [2] :

- a) Obtention à partir d'acétylène :

Le monomère se prépare par la réaction de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acétylène



- b) Obtention à partir d'éthylène en dichloréthane :

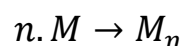


Par déshydrochloruration à haute température, le dichloréthane donne le monomère et de l'acide chlorhydrique



1.2. Polymérisation

La polymérisation est le processus qui consiste à additionner bout à bout un grand nombre de molécules pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur. Quand les macromolécules sont constituées à partir d'un seul type de monomère, elles sont appelées homopolaires. Lorsque la polymérisation s'effectue en présence de mélanges différents, on réalise une copolymérisation qui conduit à des copolymères [3]. La polymérisation se produit sous l'effet d'une température et d'une pression élevée ainsi que sous l'influence d'un catalyseur éventuel [4]. Le processus peut être décrit comme suit :



où M représente la molécule du monomère, M_n celle du polymère (macromolécule) et n le degré de polymérisation ou bien le nombre de motifs monomères de la macromolécule.

1.2.1. Différents procédés de polymérisation du chlorure de vinyle monomère

La polymérisation du chlorure de vinyle monomère conduit à la formation de la molécule de PVC. Le processus peut être réalisé de plusieurs façons et permet d'obtenir des résines particulières. Ce procédé, aujourd'hui, est pratiqué selon quatre méthodes [4] :

- Polymérisation en suspension
- Polymérisation en émulsion
- Polymérisation en masse
- Polymérisation en solution

a) Polymérisation en suspension

Le chlorure de vinyle est polarisé dans de grands réacteurs discontinus à grande échelle (autoclaves), en présence d'eau et des initiateurs qui sont solubles dans le monomère et colloïde protecteur pour stabiliser la suspension. Les gouttelettes de monomères peuvent s'agglomérer au cours de cette polymérisation. La réaction peut être, chimiquement, arrêtée lorsque le taux de conversion souhaité est atteint par ajout d'un composé phénolique particulier. Les gouttelettes en suspension de monomère liquide sont progressivement converties en PVC solide. Le chlorure de vinyle qui n'a pas été transformé est récupéré et réutilisé, après séchage et tamisage. Le PVC est stocké et emballé sous forme de poudre blanche inerte [5].

b) Polymérisation en masse

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en absence totale d'eau et d'agent dispersant. La réaction s'effectue en deux étapes [5] :

- La polymérisation : une agitation vigoureuse est nécessaire pour obtenir la distribution de la taille de la particule souhaitée, le monomère et l'initiateur de polymérisation sont appliqués et produisent une conversion d'environ 10% au moment où les particules formées sont dispersées dans la masse du monomère.
- Dans la deuxième étape (polymérisation), ce matériau est agité lentement et le monomère additionnel et l'initiateur sont ajoutés. La polymérisation se poursuit à une conversion d'environ 20% au cours de laquelle la totalité du monomère liquide est absorbée dans la structure poreuse des grains ne laissant que la poudre sèche.
- La polymérisation continue à 70% - 90% de conversion et le monomère n'ayant pas réagi est récupéré et tamisé.

c) Polymérisation en émulsion

Ce procédé est réalisé dans un autoclave lorsque le monomère est polymérisé en présence d'eau, d'un initiateur soluble dans l'eau (persulfate, peroxydes d'hydrogène, etc..) et un émulsifiant (des agents tensio-actifs anioniques). A la fin de l'étape de polymérisation, l'autoclave contient une dispersion stable de particules fines de PVC dans l'eau. A partir de cette émulsion laiteuse (latex), le PVC est séparé de l'eau par évaporation dans un équipement de séchage par pulvérisation. Un procédé de broyage suit pour modifier la taille de l'agrégat avant leur classification finale (entre 10 à 100 μm) [5].

d) Polymérisation en solution

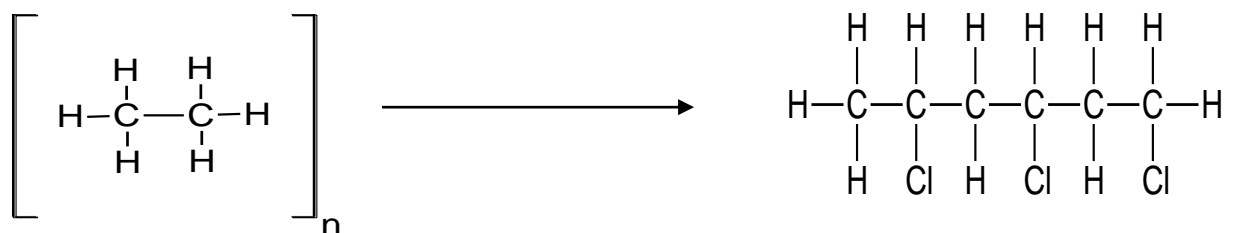
Un solvant organique, dans lequel le monomère et le polymère sont solubles, remplace l'eau des procédés en émulsion et suspension [6] dont la température souhaitée est requise pour la polymérisation. Une partie du solvant s'évapore pendant le processus de polymérisation, ce qui permet un bon dégagement thermique lors de la réaction [7]. Le procédé de polymérisation en solution est surtout utilisé dans la production de copolymères du chlorure de vinyle [6].

1.2.2. Molécule de PVC

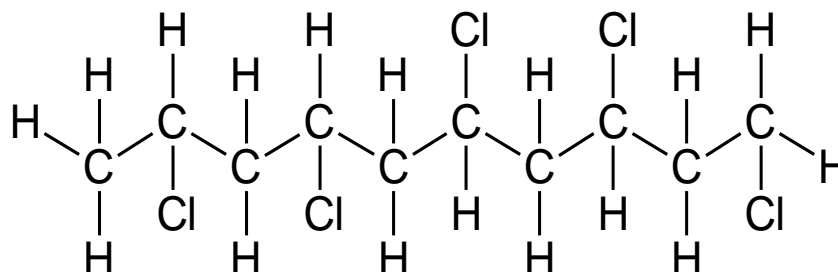
Comme nous l'avons décrit précédemment, la polymérisation du chlorure de vinyle conduit à la formation de la molécule de PVC. Le processus peut être réalisé de plusieurs façons et permet l'obtention des résines particulières. La polymérisation dépend [8] :

- du procédé d'obtention des résines, à savoir la polymérisation en masse, en suspension ou en émulsion.
- de la longueur de la chaîne ou bien du nombre n de motifs monomère qui constituent la chaîne.
- de l'insertion dans la chaîne de motifs monomères autres que le chlorure de vinyle pour modifier certaines caractéristiques.

La polymérisation peut être décrite approximativement à l'aide de la formule suivante [9] :



La méthode de polymérisation du polychlorure de vinyle est dite radicalaire et donne lieu à des polymères à structure en chaîne avec une répétition irrégulière des atomes d'hydrogène. Ceci empêche la formulation de zones cristallines dont la structure du PVC est essentiellement amorphe. Le schéma d'une chaîne macromoléculaire du PVC est le suivant [11] :



1.3. Mélange du PVC prêt à l'emploi

1.3.1. Adjuvants

Les adjuvants sont des produits, en général organiques, que l'on mélange aux polymères pour modifier leurs propriétés physiques (par exemple plastifiants) ou chimiques (par exemple stabilisants) [12]. Une composition à base de PVC peut contenir outre le polymère, un ou plusieurs plastifiants et éventuellement un ou plusieurs stabilisants, un lubrifiant, une charge et/ou un ignifugeant, des colorants ou pigments [13].

a) Plastifiants

Les plastifiants sont des substances organiques ajoutées au PVC pour produire une modification dans le comportement physique du matériau au cours du traitement et la durée de vie. Ces substances contribuent à une plus grande flexibilité du produit ou son extensibilité, la déformabilité et la ténacité, et améliorent également l'aptitude au traitement de la résine. Dans une formulation de PVC, un plastifiant peut être ajouté dans des proportions comprises entre 5% et 50% [14].

Le moment dipolaire des liaisons C-Cl de la molécule PVC est élevé, ce qui engendre de puissantes liaisons dipolaires entre les différentes chaînes moléculaires. Le rôle du plastifiant est de diminuer ces forces de liaisons et d'abaisser la température de transition vitreuse. Il permet également d'obtenir un matériau souple et une résistance aux chocs à température ambiante [15]. Les plastifiants sont classés en deux catégories [16,17] :

- Les plastifiants internes ou macromoléculaires : Ce sont des plastifiants polymères qui interagissent au niveau des liaisons chimiques avec la matrice PVC, leurs copolymères obtenus sont plus souples que le PVC pur.

- Plastifiants externes : Ils sont ajoutés avant ou pendant le traitement pour former des interactions physiques avec la matrice de PVC. Les plastifiants externes les plus courants utilisés dans PVC peuvent être composés de différents groupes : les esters phtalates, les adipates, les citrates, ...etc.

b) Lubrifiants

La mise en forme des thermoplastiques n'est possible qu'à l'état fondu ou aux températures supérieures à leur température de transition vitreuse. Dans ces conditions, l'augmentation de la température ne suffit pas à faire baisser suffisamment la viscosité, c'est pour cela qu'on doit faire appel à des adjuvants de transformation parmi lesquels les lubrifiants [18].

La mise en œuvre du PVC à la température élevée fait intervenir des forces du frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même [1]. On distingue deux grandes familles de lubrifiant :

- Les lubrifiants internes : Ils ont pour rôle de diminuer le frottement interne de la masse plastifiée en abaissant la viscosité à l'état fondu et réduire aussi les frictions intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et de faciliter l'écoulement de la matière. Il s'agit principalement d'esters, d'acides gras, de stéarate de calcium ou l'alcool gras [1,19].
- Les lubrifiants externes : Ils évitent au PVC de coller aux parois métalliques chaudes des machines de mise en forme. On utilise les cires de lignite, les cires amide, les paraffines, et encore les acides gras ...etc [19].

c) Pigments et colorants

Les pigments sont des substances inorganiques solides non miscibles. Les colorants sont des substances miscibles ou relativement compatibles avec les polymères. Les pigments sont employés avec une taille de particule très fine de sorte qu'une dispersion est réalisée le mieux possible dans le polymère. Les colorants, pour leur part, quoique s'utilisent en moindre mesure, sont capables de fournir des couleurs plus brillantes, à la différence des pigments qui ont tendance à être complètement translucides plus quand ils sont compatibles avec le polymère.

Comme d'autre part, les colorants se dégradent plus facilement que les pigments et peuvent présenter des problèmes de migration ou d'exsudation (détéintes en surface) [20]. Les plus fréquents sont le phthalocyanine (bleu), la rhodamine (rouge), quinacridone (violet et magenta) et beaucoup d'autres [20].

d) Charges

Les charges sont des substances inertes, du point de vue chimique, qui sont ajoutées aux matières plastiques afin de réduire les coûts et parfois de modifier certaines propriétés du polymère. Les charges sont capables d'abaisser le plastifiant, peuvent modifier la viscosité des pâtes (ce qui peut influencer sur le traitement) et d'autres propriétés telles que la résistance à la traction, la conductivité thermique, la dureté et l'élasticité [21].

e) Stabilisants

Les polymères et copolymères de PVC sont sensibles à la dégradation par la chaleur et la lumière : dans les deux cas, la dégradation est rapide et plus sévère en présence d'oxygène [22]. Les stabilisants thermiques sont incorporés dans les compositions de PVC pour protéger le polymère contre la dégradation thermique à des températures élevées au cours de traitement. Les principales manifestations extérieures de la dégradation thermique du PVC (à des températures sensiblement inférieures à celles de la décomposition et de la combustion par pyrolyse, contre laquelle aucune stabilisation est possible) sont : l'évolution de HCl, le développement de la couleur (du jaune clair, à travers brune rougeâtre, presque noir dans les cas graves) et la détérioration des propriétés électriques, physiques et chimiques [22].

La poursuite intermoléculaire du processus crée une réticulation des chaînes entre elles, conduisant à un produit carboné infusible. Pour inhiber ou retarder les réactions responsables des dégradations du polymère, on ajoute des stabilisants. L'effet de ces derniers est d'éviter ce dégagement d'acide chlorhydrique et à le capter s'il se produit. Pour cela, il empêche l'oxydation et la rupture de liaisons doubles [23]. Les principaux stabilisants utilisés sont les savons, les époxydes et les organostatiques [24].

2. Propriétés du PVC**2.1. Propriétés physico-chimiques**

- La masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g/cm³ à la température ambiante [25].
- Le PVC transmet mal la flamme, mais sa combustion entraîne un dégagement de gaz corrosifs et de fumées [25].
- Thermiquement, il se comporte bien à l'action prolongée de la chaleur. Il résiste au fluage à température élevée mais il reste fragile aux basses températures [25].
- Le PVC rigide résiste bien aux agents chimiques inorganiques et le dichloéthylène [26].

La température de transition vitreuse du PVC est élevée elle se situe entre 75°C et 80°C, ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câbles par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10°C et -5°C [26].

2.2. Propriétés mécaniques

Pour mettre en évidence une partie surprenante de la nouvelle technologie émergente qui semble se développer en relation avec les propriétés mécaniques du PVC, plus précisément, le rôle de la masse moléculaire, des plastifiants et des effets de recuit au-dessus et au-dessous de la température vitreuse a été étudié [27].

La relation générale qui lie les propriétés physiques à la masse moléculaire peut être représentée comme la figure I.1. Comme le poids moléculaire augmente, les propriétés mécaniques augmentent aussi. L'effet est généralement plus prononcé pour un faible poids moléculaire où les propriétés telles que la résistance à la traction, module d'élasticité et la résistance au choc sont toutes faibles [27], ou voir même essentiellement inexistantes.

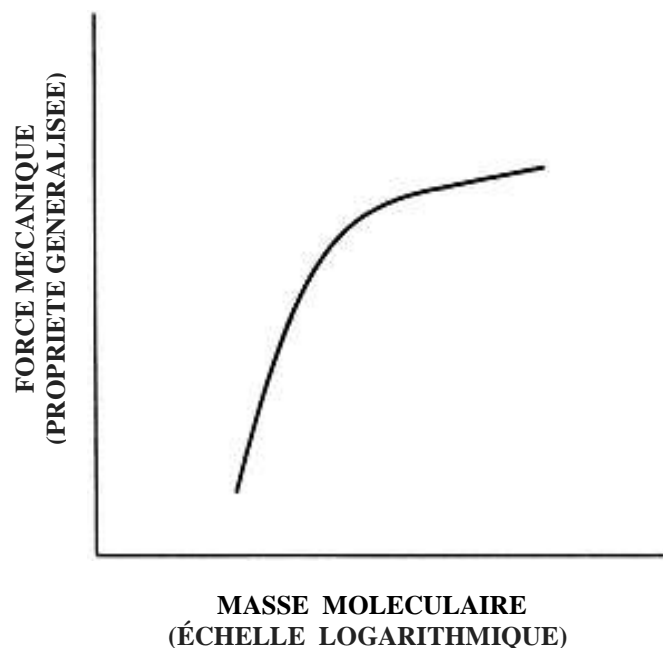


Figure I.1. Courbe schématique montrant l'effet du poids moléculaire sur la plupart des propriétés mécaniques du PVC. La nature exacte de la courbe dépendra de la propriété mécanique sélectionnée [27].

Les propriétés du PVC sont présentées ci-après :

- Le PVC offre une excellente rigidité mécanique.
- Le PVC est fragile aux chocs à basse température (<-10°C)

- Le PVC offre une excellente résistance à l'abrasion [12].
- L'addition de plastifiants permet d'avoir un PVC souple à la température ambiante (T_g étant inférieure à 0°C) (figure I.2) [12].

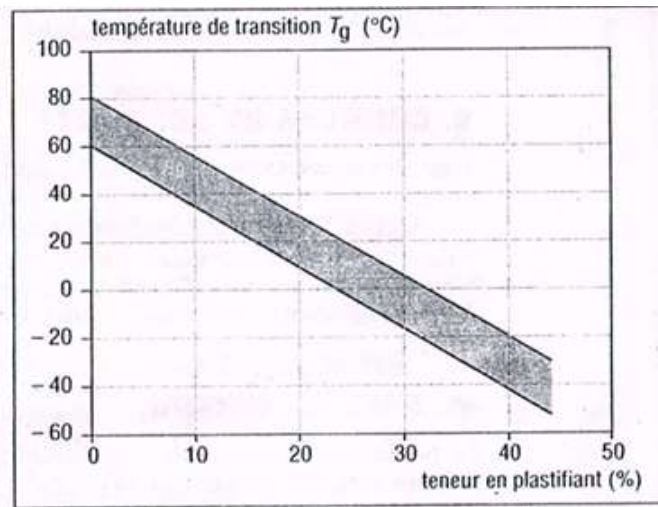


Figure I.2. Plage de température de transition vitreuse du PVC souple en fonction de la teneur en plastifiant, (doc. Hoechst-Wacker) [12].

2.3. Propriétés électriques

La figure I.3 montre l'évolution de la résistivité transversale en fonction de la température après 1000 heures de vieillissement à 100°C . L'augmentation rapide de la chute de la résistivité transversale se produit à 140°C avec des variations plus faibles à des températures plus basses.

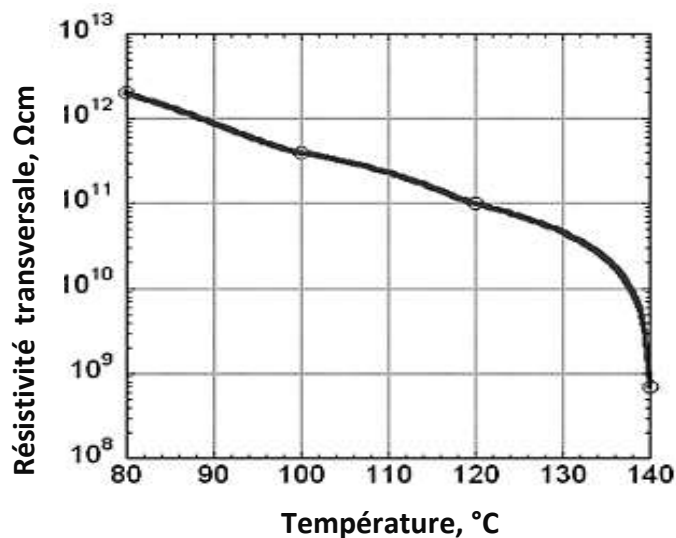


Figure I.3. Variation de la résistivité transversale du PVC plastifié en fonction de la température après 1000 h de vieillissement à 100°C [28].

La figure I.4 montre l'évolution du facteur de pertes diélectriques à deux températures : A 120°C, il n'y a pas de changement au cours de 1000 heures d'exposition, mais à 140°C il y a une augmentation rapide du facteur de pertes diélectriques. La dégradation du PVC se produit à deux étapes [28] :

- Les molécules de plastifiants se diffusent vers la surface puis s'évaporent rapidement.
- Lors de la deuxième étape de dégradation, le matériau change de couleur et commence à émettre du gaz chlorhydrique.

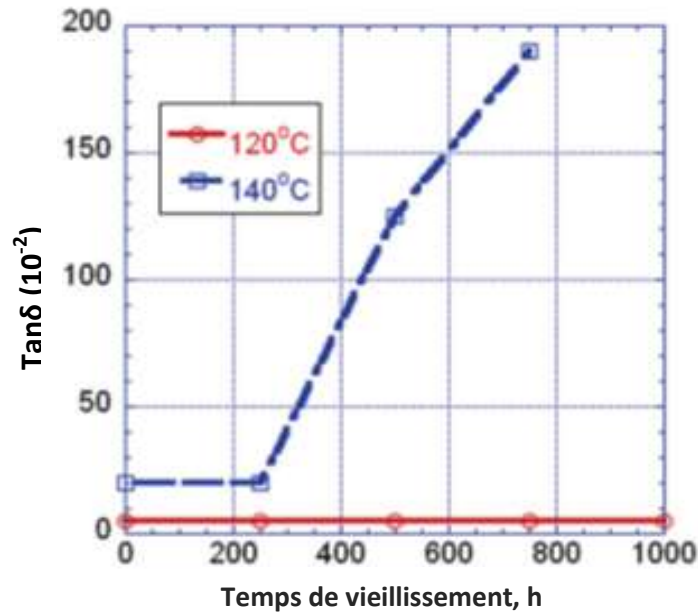


Figure I.4. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement à des températures différentes [28].

2.4. Propriétés thermiques

- Tenue au feu : le PVC se décompose en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto-extinguible [12].
- Conductivité thermique : elle est d'environ $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Capacité thermique massique : elle est d'environ $1046 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [29].
- Coefficient de dilatation linéique : il est d'environ $5.10^{-5}.\text{K}^{-1}$ pour les PVC non plastifiés.
- Pouvoir calorifique : il est d'environ 17 K/kg pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formation pour les PVC plastifiés.
- Température de ramollissement : elle se situe entre 65 et 85°C pour les PVC non plastifiés, elle atteint des valeurs supérieures à 100°C pour les mélanges de PVC et PVC chloré.

- Température de fléchissement sous charge : elle ne s'applique qu'au PVC non plastifié, elle varie entre 55 et 70°C selon les formulations. Pour celles contenant du PVC chloré, elle peut atteindre 90°C [29].

3. Applications

Le PVC est utilisé comme isolant et gaine de protection dans les câbles électriques :

- Dans les locaux où on peut avoir un risque d'explosion.
- Dans les installations électriques nécessitant une protection élevée contre les risques d'incendie (centrales thermiques et nucléaires par exemple), contre les hydrocarbures aliphatiques et les agents chimiques.
- Dans les équipements électriques de navires et de voitures.
- Pour l'alimentation d'appareils électroménagers et de moteurs moyenne tension.

CHAPITRE II
DEFAUTS DANS LES MATERIAUX

1. Défauts ponctuels

Lorsqu'un défaut existe à l'échelle d'un atome, on parle alors d'un défaut ponctuel, en dépit du fait que ce défaut occupe un certain volume. Comme tous les défauts, les défauts ponctuels déforment le réseau et génèrent un champ de contrainte dans le cristal qui englobe un volume largement plus grand que celui du défaut même [30].

1.1. Lacune

La lacune caractérise l'absence d'un atome d'un site normal du réseau cristallin [31]. Le nombre n_1 de lacunes en équilibre dans un matériau est fonction de la température. Il est donné par l'équation suivante [32] :

$$n_1 = N \exp(-Q_1/kT) \quad (\text{II.1})$$

N : Nombre de sites atomique ;

Q_1 : Energie de formation d'une lacune ;

K : Constante de Boltzmann ;

T : Température absolue.

1.1.1. Concentration des défauts ponctuels

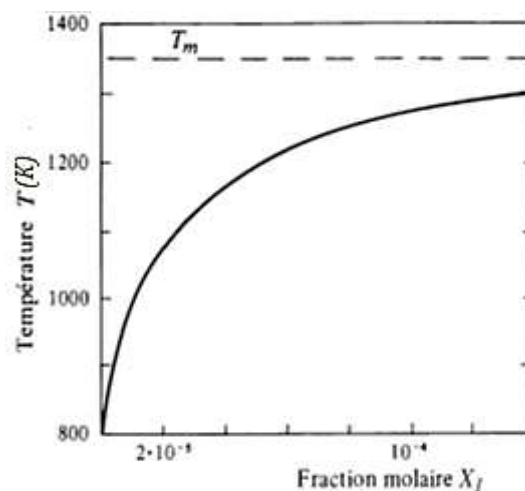


Figure II.1. Variation de la concentration (fraction molaire X_l) des lacunes dans le cuivre en équilibre en fonction de la température [33].

A chaque température, il existe une concentration d'équilibre en lacunes. Cette concentration (fraction molaire X_l), qui tend vers zéro lorsque la température approche de 0 K, augmente avec la température, comme on peut le voir à la figure II.1 pour le cuivre. Ainsi, on note qu'à la température de 1300 °C, proche de la température de fusion (1356 K), la concentration est voisine d'une unité pour 2500 sites (0,4%). A cette température, il existe

3.10^{19} lacunes par cm^3 de cuivre ($7,5.10^{22}$ atomes. cm^{-3}) [33]. A basse température, la concentration d'équilibre diminue fortement. Ainsi, pour le cuivre à l'ambiance $X_I = 10^{-17}$ contre 3.10^{-4} au voisinage de la température de fusion [33].

1.1.2. Lacune dans les cristaux ioniques

On considère deux types de lacunes : la lacune cationique I_c et la lacune anionique I_A . Ainsi I_c est le défaut obtenu en extrayant un cation du volume et en le plaçant à la surface. Ces lacunes sont, dans le volume, en nombre quasiment égaux, ce qui permet de conserver la neutralité électrique du cristal [34]. (Figure II.2)

1.2. Interstitiels

L'interstitiel est l'atome excédentaire disposé en un emplacement normalement inoccupé dans le cristal. Inévitables sauf au zéro absolu, les lacunes et les interstitiels dans un cristal sont produits par l'agitation thermique (on parle alors d'auto-interstitiels). Leur concentration d'équilibre croît avec la température [35]. (Figure II.2)

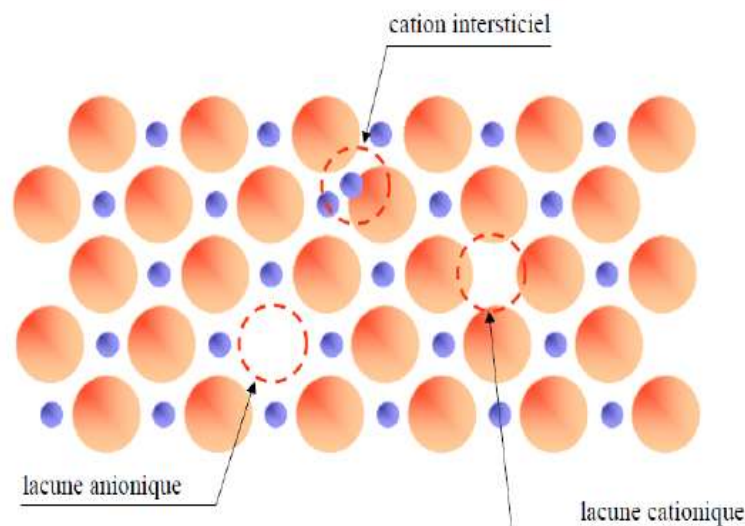


Figure II.2. Défauts ponctuels dans un cristal.

1.3. Solution solide

Une solution solide se forme lorsque l'addition d'impuretés ne modifie pas la structure cristalline d'une matière hôte. Une analogie permettra ici de mieux comprendre: Lorsqu'on mélange deux liquides miscibles, comme l'eau et l'alcool, il en résulte une solution homogène. Une solution solide est également homogène, les impuretés y étant réparties aléatoirement mais uniformément [36]. L'addition d'impuretés dans un corps pur produit deux types de défauts ponctuels qui correspondent à deux types de solution :

1.3.1. Solution solide de substitution

Les atomes en solution remplacent des atomes hôtes. Un exemple de solution solide de substitution est celui des alliages de cuivre et de nickel. Ces deux éléments sont entièrement (en toute proportion) miscibles à l'état solide.

1.3.2. Solution solide d'insertion

Les atomes d'impuretés occupent des sites interstitiels parmi les atomes hôtes (figure II.3). Dans les matériaux métalliques ayant une compacité relativement grande, ces sites sont relativement petits. Par conséquent, le diamètre d'un atome interstitiel doit être nettement inférieur à celui des atomes hôtes. Normalement, la concentration maximale des atomes d'impuretés interstitiels est faible (moins de 10 %). Même les très petits atomes d'impureté sont ordinairement plus gros que les sites interstitiels, c'est pourquoi ils créent des déformations dans le réseau cristallin.

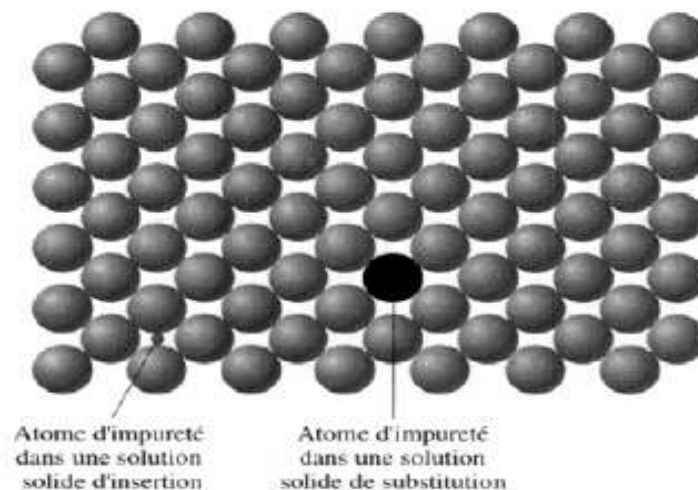


Figure II.3. Représentation bidimensionnelle indiquant comment un atome d'impureté trouve sa place dans une solution solide d'insertion ou dans une solution solide de substitution.

Pour l'exemple : L'addition de carbone au fer donne des solutions solides d'insertion; la concentration maximale du carbone est d'environ 2%. Le rayon atomique du carbone est nettement inférieur à celui du fer : 0,071 nm comparativement à 0,124 nm [32].

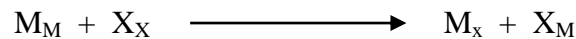
1.4. Défauts ponctuels dans les solides ioniques

Les défauts ponctuels jouent un rôle très important dans les propriétés physiques des solides à liaison ionique, tels que les halogénures (d'alcalins, d'alcalino-terreux, d'argent), les sulfures et les oxydes. De faible conductivité électronique car leur bande de valence pleine est séparée de la bande de conduction par un grand gap (quelques eV), ces solides présentent une

conductivité d'origine ionique, due au transport d'ions par diffusion, par des mécanismes de type lacunaire ou interstitiel [37].

1.5. Défauts d'anti-site (anti-structure)

Ce type de défaut correspond à un échange de deux atomes normaux sur deux sites voisins. Le cation M va occuper le site X et réciproquement. Ce type de défaut s'observe dans les composés dont les éléments présentent peu de différence d'électronégativité. La réaction quasi-chimique s'écrit donc [38] :



1.6. Association des défauts

Les défauts ponctuels ne sont pas toujours isolés, ils peuvent parfois s'associer.

1.6.1. Défauts de Shottky

On crée un défaut de Shottky dans un cristal parfait en transférant un atome d'un site cristallin à l'intérieur du cristal, à un site sur la surface du cristal. A l'équilibre thermique, dans un cristal par ailleurs parfait, un certain nombre de lacunes existe toujours car l'entropie est augmentée par la présence d'un désordre dans la structure. Le défaut de Shottky est constitué d'une lacune anionique et d'une lacune cationique [39]. (Figure II.4)

1.6.2. Défaut de Frenkel

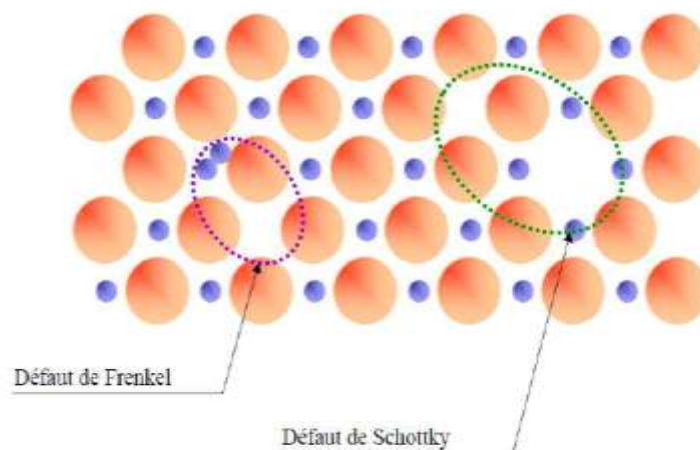


Figure II.4. Défauts de Frenkel et Schottky [39].

C'est le cas où un atome est transféré d'un site du réseau à une position interstitielle, position normalement non occupé par un atome (figure II.4). Le calcul de la concentration d'équilibre en défauts de Frenkel se déroule suivant la démarche suivante : si le nombre n de

défauts de Frenkel est très inférieur au nombre N de sites du réseau et au nombre N' de sites interstitiels, le résultat est :

$$n = (NN')^{1/2} \exp(-E_1/2k_B T) \quad (\text{II.2})$$

E_1 : Energie nécessaire pour faire passer un atome d'un site normal à une position interstitielle [40].

1.7. Production de défauts ponctuels

Les méthodes utilisées pour produire les défauts ponctuels dans les solides ioniques sont principalement le dopage et l'irradiation. L'irradiation (par électrons, des neutrons, des ions ou des fragments de fission) permet de produire des défauts en concentration réglable à volonté. L'irradiation par des neutrons ou des ions crée des cascades de déplacement produisant des lacunes et des interstitiels, comme dans les métaux [41]. Par écrouissage, la déformation plastique produit, en effet, lacune et interstitiel, par exemple lorsque un écran de hauteur atomique sur une dislocation est obligée de se déplacer par montée. Par trempe en refroidissant rapidement (10^4 K.s^{-1}), une concentration de lacunes à l'équilibre à haute température jusqu'à une température ou celle-ci sont immobiles [42].

1.8. Centre coloré

Un centre coloré est un défaut cristallin qui absorbe de la lumière visible. Une lacune ordinaire ne colore pas les cristaux d'halogénures alcalins, bien qu'elle affecte l'absorption dans l'ultraviolet. Les cristaux d'halogénures alcalins purs sont transparents dans tout le domaine du spectre visible. Les cristaux peuvent être colorés de diverses façons [43]:

- Par introduction d'impuretés chimiques ;
- Par introduction d'un excès de l'ion métallique (on peut chauffer le cristal dans la vapeur du métal alcalin puis le tremper. Un cristal de NaCl chauffé en présence de vapeur de sodium devient jaune ; un cristal de KCl chauffé dans une vapeur de sodium devient violacé);
- Par bombardement par des rayons X, des rayons γ ; des neutrons, des électrons ;
- Par électrolyse.

1.8.1. Centre F

Le centre coloré le plus simple est le centre F. le nom vient du mot allemand signifiant couleur : "Farbe". On produit en général des centres F en chauffant le cristal dans une vapeur d'alcalin ou par irradiation X. La bande d'absorption centrale (bande F) associée aux centres F de plusieurs halogénures est représentée à la figure II.6, et les énergies quantiques sont données dans le tableau II.1.

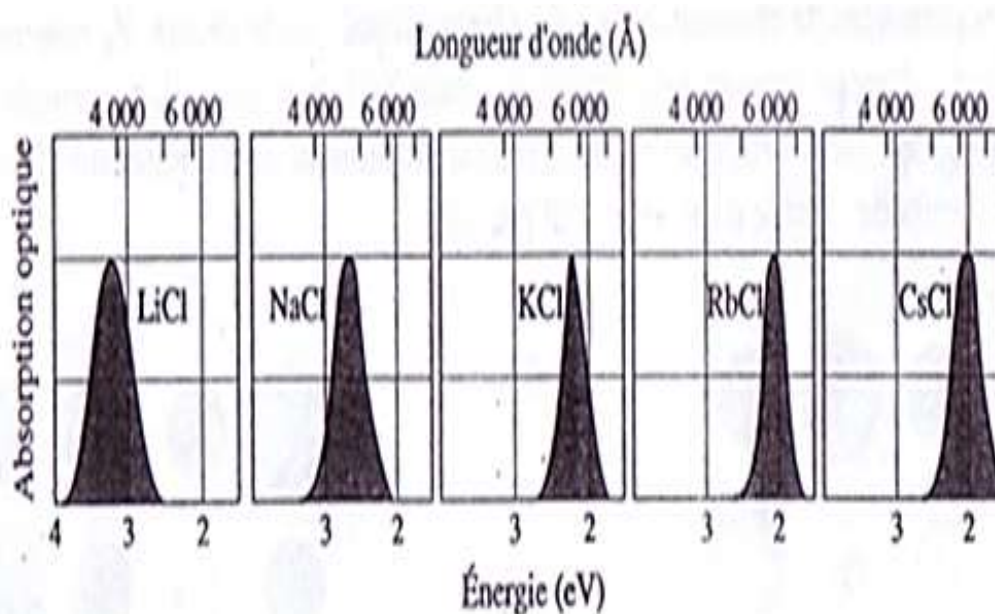


Figure II.6. Bandes F pour plusieurs halogénures alcalins : absorption optique en fonction de la longueur d'onde pour des cristaux contenant des centres F [43].

LiCl	3,1	NaBr	2,3
NaCl	2,7	KBr	2,0
KCl	2,2	RbBr	1,8
RbCl	2,0	LiF	5,0
CsCl	2,0	Naf	3,6
LiBr	2,7	KF	2,7

Tableau II.1. Energies d'absorption expérimentales des centres F (ev).

Le centre F a été identifié par résonance de spin électronique comme l'association d'un électron et d'une lacune d'ion négatif (figure II.7).

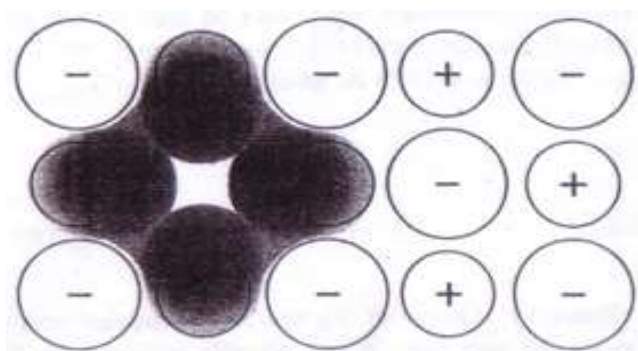


Figure II.7. Un centre F est une lacune d'ion négatif avec un électron en excès lié à cette lacune. La distribution de cet électron des excès est fortement concentrée sur les cations métalliques adjacents à la lacune [44].

Quand on ajoute un excès d'atomes alcalins à un cristal d'halogénure alcalin, un nombre correspondant de lacunes d'ions négatifs est créé. L'électron de valence de l'atome alcalin n'est pas lié à l'atome ; l'électron se déplace dans le cristal et devient lié à un site d'ion négatif vacant. Une lacune d'ion négatif dans un réseau périodique parfait agit comme une charge isolée positive : elle attire et lie l'électron. On peut simuler l'effet électrostatique d'une lacune d'ion négatif en ajoutant une charge positive q à la charge normale $-q$ d'un site anionique occupé.

Le centre F est le centre à électron piégé le plus simple possible, présent dans les cristaux d'halogénures alcalins. L'absorption optique d'un centre F provient d'une transition dipolaire électrique vers un état lié excité du centre.

Il existe d'autres centres présents dans les halogénures alcalins comme le centre M qui est formé par les deux centres F adjacents, trois centres F adjacents forment un centre R. Ces centres même pour les autres, peuvent être identifiés par leurs propriétés optiques [44].

1.9. Excitons

Les défauts ponctuels les plus évidents sont les ions manquants (lacunes), les ions en excès (interstitiels), ou les mauvais types d'ions (impureté de substitution). Un ion dans un cristal parfait diffère seulement de ses collègues quand il est dans un état électronique excité. Un tel défaut est appelé exciton de Frenkel. Ce dernier peut se déplacer à travers le cristal sans que les ions eux-mêmes changent de place, l'énergie d'excitation peut être en fait transférée d'ion en ion puisque le couplage entre les couches électroniques extérieures des ions est fort [45].

1.10. Diffusion

Les lacunes constituent un type de défaut ponctuel très important car elles facilitent le déplacement des atomes du cristal. Ce phénomène, appelé diffusion, est esquissé à la figure II.8. La diffusion contrôle dans une large mesure le comportement des matériaux à haute température (fluage, traitements thermiques) [46].

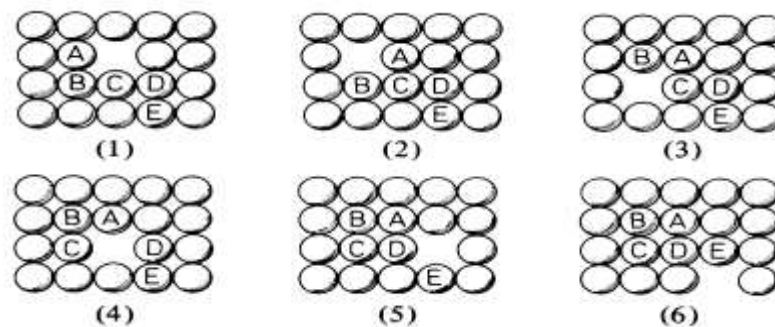


Figure II.8. Mécanisme de migration lacunaire des atomes dans un réseau cristallin : changement de position entre atomes et lacunes (1 à 6).

2. Défauts linéaires ou dislocations

La dislocation est un défaut du cristal qui résulte d'une perturbation de la structure centrée autour d'une ligne (rangée réticulaire). Pour percevoir la géométrie de ce défaut, on peut imaginer l'expérience suivante: coupons un cristal à réseau cubique idéal (figure II.9) selon un plan ABCD en déplaçant sa partie supérieure d'une distance interatomique. Pour permettre de reformer les liaisons interatomiques, il est nécessaire que le déplacement s'effectue le long du plan de coupe ABCD. La dislocation est repérée par la ligne L, tracée dans la zone du cristal la plus déformée. La figure II.9 montre que L peut prendre deux orientations extrêmes [33].

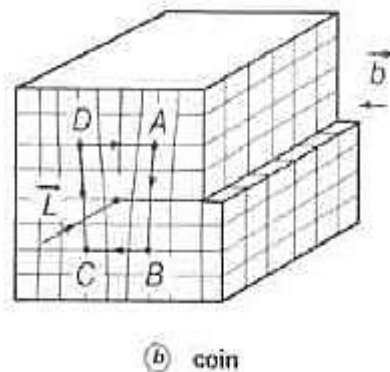


Figure II.9. Dislocation dans une structure cubique simple.

Une dislocation est définie aussi par un vecteur \vec{b} appelé vecteur de burgers.

- Le vecteur de burgers traduit le déplacement des plans atomiques, c'est le vecteur de réseau.
- Le vecteur de burgers est défini comme le vecteur de fermeture $b = A''A'$.
- Le vecteur de burgers reste constant sur toute la longueur d'une dislocation [36,47].

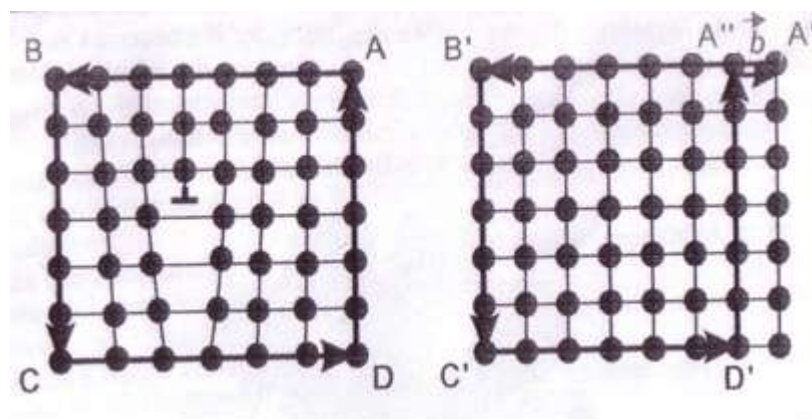


Figure II.10. Définition du vecteur de Burgers [47].

2.1. Dislocation coin

Une dislocation coin est un défaut centré autour d'une ligne le long de laquelle se termine un demi-plan atomique supplémentaire à l'intérieur d'un cristal. Dans la région entourant cette ligne, la dislocation coin possède la caractéristique d'être orientée perpendiculairement à τ (contrainte tangentielle appliquée), et de se déplacer parallèlement à τ [47]. (voir la figure II.11)

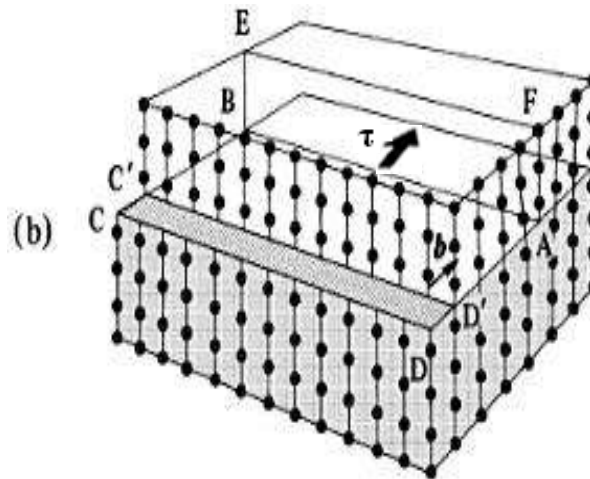


Figure II.11. Dislocation coin

2.2. Dislocation vis

Le second type de dislocation est la dislocation vis représentée à la figure II.12. Une dislocation vis marque la limite entre la partie du cristal qui est glissée et celle restée immobile. Cette limite est parallèle à la direction de glissement, au lieu de lui être perpendiculaire comme pour une dislocation coin. On peut représenter une dislocation vis en imaginant que l'on fait une entaille dans le cristal et que l'on fait glisser l'un des bords de cette entaille par rapport à l'autre d'une distance interatomique [48]. La dislocation vis possède la caractéristique d'être orientée parallèlement à τ , et de se déplacer perpendiculairement à τ [47].

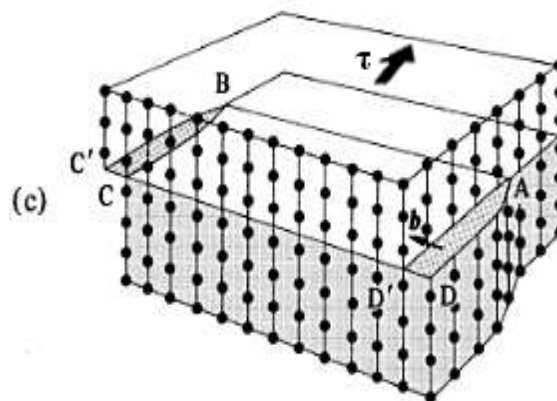


Figure II.12. Dislocation vis

2.3. Dislocation mixte

La dislocation mixte n'est ni vis ni coin. La figure II.13 montre divers segments d'une dislocation courbe [48].

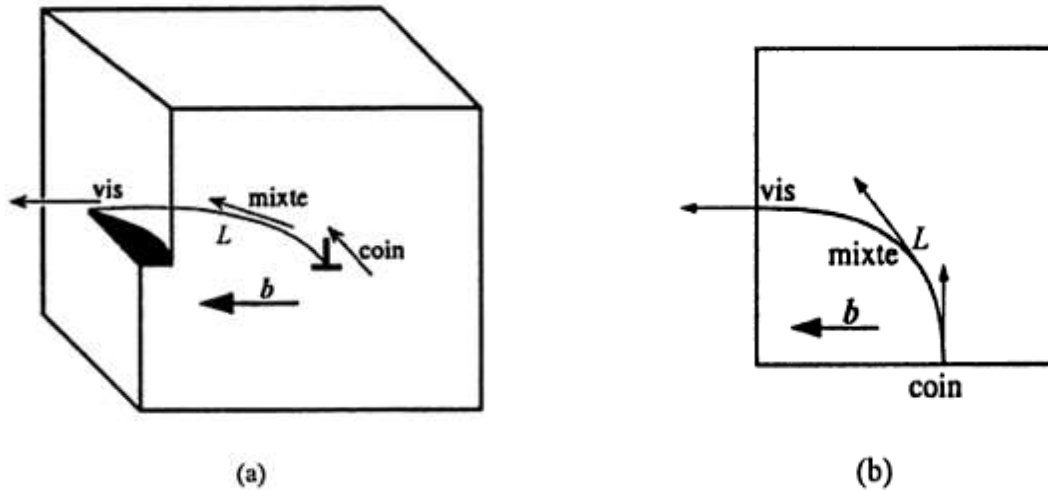


Figure II.13. Dislocation courbe (a), vue de dessus (b)

Vers la face avant, on est en présence d'une dislocation coin car le vecteur de Burgers est perpendiculaire à L . La partie intermédiaire est mixte et la partie sortante (face gauche) est vis car b est parallèle à L .

Une dislocation mixte peut être considérée comme la somme de deux dislocations vis et coin. En effet, on peut décomposer le vecteur de Burgers b (quelconque) en une composante b_{vis} parallèle à la ligne de dislocation L et une composante b_{coin} perpendiculaire à L [48]. (Figure II.14)

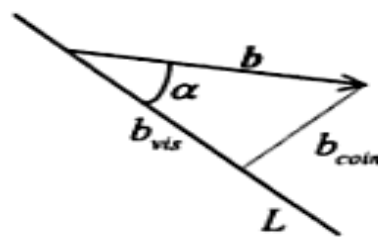


Figure II.14. Décomposition du vecteur de Burgers d'une dislocation mixte.

2.4. Mouvement des dislocations

2.4.1. Le glissement

Le déplacement des dislocations est appelé glissement. Peu d'atomes sont impliqués et peu de liaisons sont rompues simultanément.

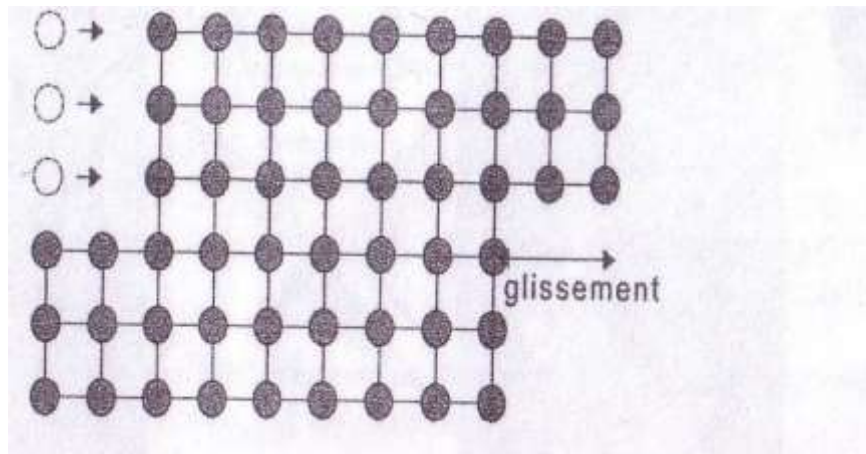


Figure II.15. Déformation plastique par glissement des plans atomiques [47].

2.5. Quelques propriétés des dislocations

2.5.1. Interaction entre dislocation et défauts ponctuels

On conçoit aisément qu'un atome d'impureté interstitielle qui dilate fortement dans le réseau, aura tendance à diffuser préférentiellement vers la zone en tension dans le cœur d'une dislocation coin. En règle générale les dislocations coins, par leurs contraintes hydrostatiques, devraient interagir plus fortement que les dislocations vis avec les défauts ponctuels, l'interaction courte distance met en jeu des effets électrostatiques, surtout dans les solides ioniques. L'énergie de liaison entre une dislocation et un défaut ponctuel est de 0,5 eV pour des interstitiels tels que C ou N dans le fer [49].

3. Défauts à deux dimensions surfaciques

3.1. Joints de grains

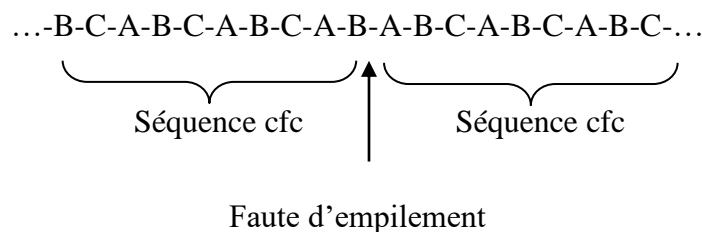
La matière est, en général, composée de plusieurs cristaux, elle est dite « polycristalline ». Dans le cas où le matériau est homogène, deux cristaux voisins ont le même réseau cristallin, mais orienté différemment. La frontière de désorientation entre les cristaux est appelée « joint de grain » (*grain boundary*). C'est une surface donc un défaut de dimension deux [50]. Divers phénomènes peuvent se produire dans les joints de grains. Ils influencent les propriétés des matériaux polycristallins. On mentionnera en particulier [47] :

- La ségrégation d'impureté, c'est à dire l'accumulation de celle-ci dans les joints de grains. La ségrégation se produit dans un intervalle de températures déterminé. Si la température est trop élevée, les impuretés demeurent en solution solide, si au contraire la température trop basse, la mobilité des impuretés est insuffisante pour leur permettre d'atteindre le joint de grains. Les ségrégations produisent des effets de fragilité et de corrosion intergranulaires.

- La nucléation, c'est à dire l'apparition d'une nouvelle phase se produit généralement dans les joints de grains.
- La diffusion d'atomes à partir de la surface de l'échantillon est plus rapide dans les joints de grains qu'ailleurs. Cette diffusion peut également être responsable de la fragilité et de corrosion intergranulaires.
- La fracture par glissement relatif de deux faces d'un joint de grains.
- Le blocage des dislocations qui ne peuvent pas traverser un joint de grains en raison du désalignement des vecteurs fondamentaux des deux grains voisins [47].

3.2. Faute d'empilement

Il s'agit d'une erreur dans la séquence d'empilement des plans atomiques de certaines familles, par exemple, dans un réseau cubique à faces centrées



3.3. Paroi d'antiphase

Dans un cristal ordonné, c'est une surface (en général parallèle à un plan atomique) le long de laquelle existe un décalage qui détruit l'ordre à courte distance dans le cristal (figure II.16) [41].

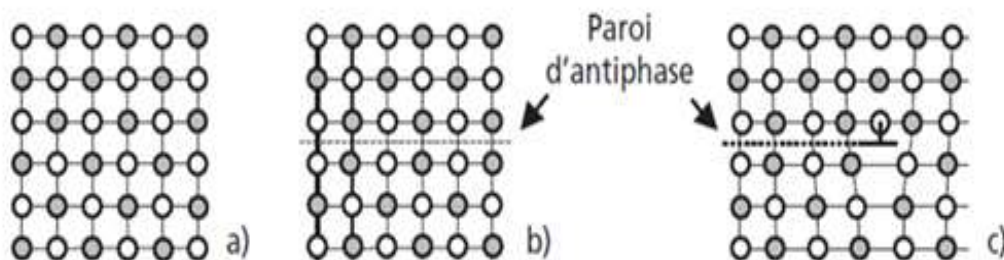


Figure II.16. Schématisation à deux dimensions d'une paroi d'antiphase dans un alliage ordonné. a) Cristal parfaitement ordonné. b) Cristal traversé par une paroi d'antiphase. c) Paroi d'antiphase bordée par une dislocation partielle.

3.4. Macle

Il peut exister des plans cristallographiques particuliers autorisant le cristal à se disposer indifféremment dans le prolongement de son orientation initiale (« cristal-mère ») ou en position symétrique par rapport à ce plan particulier (« cristal maclé ») ceci suppose que les niveaux

d'énergie des atomes en position initiale et en position symétrique soient identiques. Les joints de macle sont aisément reconnaissables à leur tracé rectiligne (figure II.17) [51].

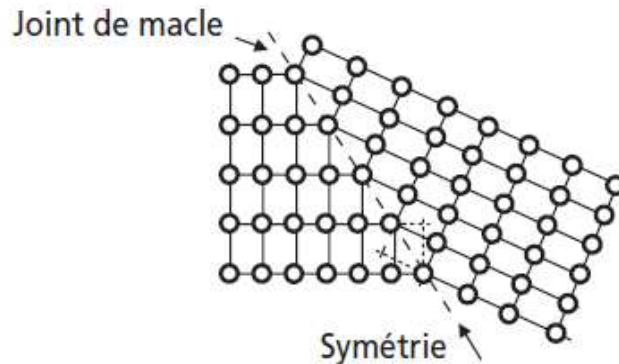


Figure II.17. Joint de macle

4. Défauts dans les polymères

4.1. Cavités gazeuses

Elles peuvent avoir deux origines :

4.1.1. Microcavités préexistant au sein du matériau

Deux cas sont à envisager en fonction de la nature réticulée ou non réticulée de la structure du matériau. La réticulation s'accompagne d'un dégagement de gaz qui a tendance à former des bulles si la technologie de fabrication n'est pas bien adaptée : pression ou longueur de refroidissement insuffisante. Dans le cas d'un matériau réticulé, c'est le procédé de réticulation qui est responsable de la formation de cavités. Dans le cas d'un semi-cristallin non réticulé, c'est la cristallisation qui pourrait donner naissance à des cavités de dimensions beaucoup plus petites [52].

4.1.1.1. Cavités d'eau

Elles se forment dans le matériau lorsque la réticulation est réalisée par voie humide. Dans le polyéthylène, à la température de fusion, l'eau est plus soluble dans le matériau qu'à température normale et se mélange au polymère. Au refroidissement, les phases se séparent et il y a formation de gouttelettes d'eau qui se diffusent au bout d'un certain temps, laissant des cavités [52].

4.1.1.2. Cavités de gaz

L'agent de réticulation le plus couramment utilisé est le dicumyle peroxyde (DCP). Certains produits de décomposition de cet agent sont gazeux (méthane). Ils restent piégés dans le matériau au cours de la cristallisation, puis diffusent laissant ainsi des microcavités localisées. La

densité et les dimensions des microcavités dépendent du mode de réticulation. Les différents font état de 10^3 à 10^5 cavités/m³ de dimensions comprises entre 1 et 10 μm [53].

4.1.2. Cavités créées au cours de la mise en œuvre ou du fonctionnement du système

Des décollements peuvent être créés entre partie isolante et conductrice, suite à des défauts de fabrication ou l'existence de contraintes mécaniques consécutives au fonctionnement du système.

4.2. Hétérogénéités

Elles peuvent conduire à des concentrations locales du champ électrique. Dans le cas des inhomogénéités de forme sphérique de constante diélectrique ϵ , noyé dans l'isolant sous champ uniforme, le facteur multiplicatif du champ n'excède pas un facteur de 3 [52]. Si l'inhomogénéité est de forme ellipsoïdale, le facteur multiplicatif peut être beaucoup plus important [52].

4.3. Pore

C'est une cavité fermée à l'intérieur d'un cristal ou d'un polycristal (figure II.18).

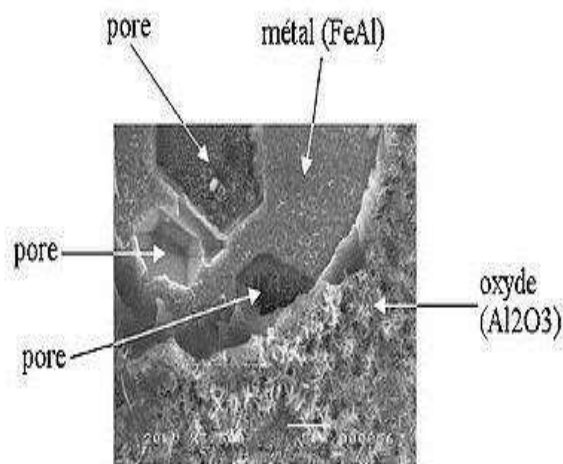


Figure II.18. Micrographie électronique montrant la présence de pores sous une couche d'oxyde écaillée [33].

4.4. Les impuretés

Il est connu que les impuretés jouent un rôle majeur dans l'initiation et la propagation des arborescences d'eau et électrique dans les câbles isolés au PRC [25]. La présence de ces impuretés au sein de l'isolant avec de grandes quantités intervient dans la diminution de la durée de vie des câbles [25]. La connaissance de l'origine des impuretés, leurs mécanismes de diffusion et leurs relations avec les propriétés électriques de l'isolant a fait l'objet de plusieurs

travaux de recherche. J.P. Crine et al. [54-56] et S. Péliou et al. [57,58] ont étudié la présence des impuretés dans les câbles isolés au PRC. Ils ont conclu que :

- L'origine des impuretés est généralement la forte contamination des écrans semi-conducteurs.
- Le processus de fabrication des câbles (à la vapeur d'eau ou en gaz inerte) joue un rôle prépondérant dans la contamination de l'isolant.
- Les propriétés électriques telles que la rigidité diélectrique, le facteur de pertes diélectriques et la résistivité sont fortement influencées par la présence des impuretés au sein de l'isolant.
- Le vieillissement électrique n'a pratiquement aucune influence sur le processus de diffusion des impuretés dans l'isolant.

4.5. Inclusion

C'est une particule d'un solide de nature différente enrobée dans le solide principal ou matrice.

4.6. Précipité

C'est une particule solide de petite taille entièrement enrobée à l'intérieur d'un grain qui constitue sa matrice. En général, les précipités apparaissent dans un cristal à l'issue de réactions à l'état solide. Selon les caractéristiques des deux réseaux cristallins, les joints de phases entre précipités et matrice peuvent avoir différentes structures : interface cohérente, semi-cohérente, incohérente (figure II.19) [51].

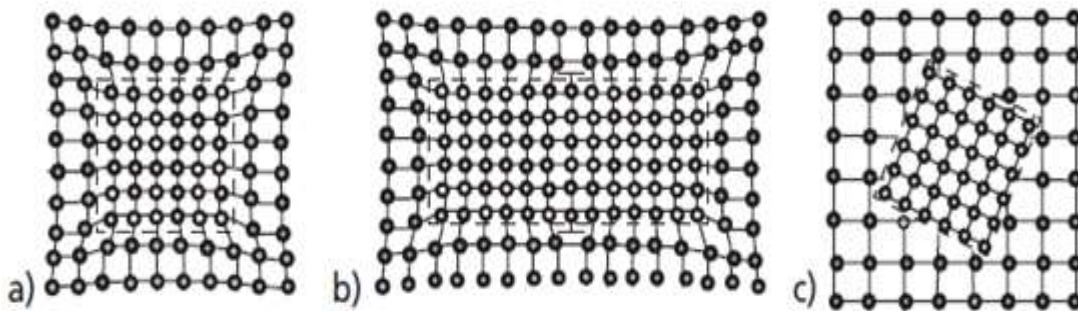


Figure II.19. Précipité cohérent : continuité de certains plans cristallins entre le précipité et la matrice. b) Précipité semi-cohérent : les déformations sont relaxées par la présence de dislocations aux interfaces. c) Précipité incohérent.

5. Défauts amorphes

5.1. Défauts quasi-ponctuels

On appelle "défauts quasi-ponctuels", ou site formé d'une unité structurale et de ses premières voisines (la cage mentionnée ci-dessous) dont le niveau de l'enthalpie est supérieur à

la valeur moyenne de l'ensemble des unités structurales. La représentation de ces matériaux en termes d'arrangement désordonné d'unités structurales, chacune étant dans une cage formée par les voisines ; une telle cage peut être décrite par un polyèdre de Voronoi ou bien encore cellule de Wigner Seitz (figure II.20.a).

L'enthalpie H de cette unité structurale peut être représentée en fonction de la dimension Φ de la cage par une courbe qui, qualitativement, a nécessairement la forme indiquée à la figure II.20.b. On peut difficilement aller au-delà d'une représentation qualitative : en effet, la fonction $H(\Phi)$ comprend l'interaction intermoléculaire que l'on pourrait approcher par un potentiel de Lennard-Jones mais aussi l'interaction intramoléculaire avec les deux unités structurales voisines et faisant partie de la même chaîne [59].

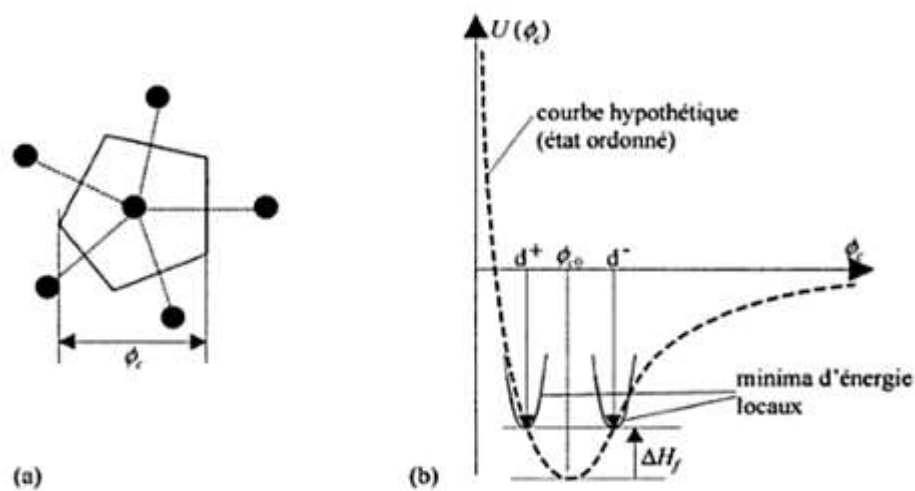


Figure II.20. (a) Arrangement d'une unité structurale et de ses premières voisines et formation d'un polyèdre de Voronoi de dimension ϕ_c : (b) Variation de l'enthalpie d'interaction concernant les unités propres au polyèdre en fonction de ϕ_c .

Afin de calculer la concentration de ces défauts, on considère, d'une part le système en équilibre thermodynamique (liquide surfondu) et, d'autre part, distinguer deux types d'unités structurales :

- Celles en nombre N_A-N_d , se présentant au niveau d'enthalpie le plus faible (au minimum de la courbe $H(\Phi_c)$ ou à proximité).
- Celles, en nombre N_d , formant avec leurs voisines un défaut quasi-ponctuel et auxquelles il faut attacher le surcroît d'enthalpie libre :

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T.\Delta S_f \quad (\text{II.3})$$

ΔG_f : Incrément d'enthalpie est dû aux liaisons de Van de Waals rompues ou perturbées à la sollicitation des liaisons intermoléculaires.

ΔS_f : Incrément à l'entropie lié à la formation de défaut.

T : Température absolue.

5.2. Dislocations dans les solides amorphes

Les solides amorphes sont souvent fragiles à basse température mais présentent une plasticité limitée avec des surfaces de glissement bien définies. Cela conduit à s'interroger sur l'existence possible de dislocations. En l'absence de plans cristallographiques, les surfaces de coupures dans des processus Volterra et les plans de glissement doivent présenter une rugosité à l'échelle atomique [49].

6. Défauts d'extrusion

Les défauts d'extrusion sont des déformations d'extrudat souvent observées pendant l'extrusion à grande vitesse de matériaux thermoplastiques. La terminologie défauts d'extrusion est employée de manière imprécise pour se rapporter à n'importe quelle forme de déformation d'extrudat. Deux types distinctifs de défauts d'extrusion sont identifiés : déformations de surface et de volume [60].

6.1. Classification des instabilités d'extrusion

6.1.1. Les défauts d'extrusion de polymères linéaires

6.1.1.1. Le défaut de peau de requin

On distingue diverses morphologies d'instabilités. On rencontre d'abord des instabilités affectant principalement la surface de l'extrudat. Il s'agit du défaut de « peau de requin », présentant des craquelures régulières à la périphérie de l'extrudat (figure II.21).

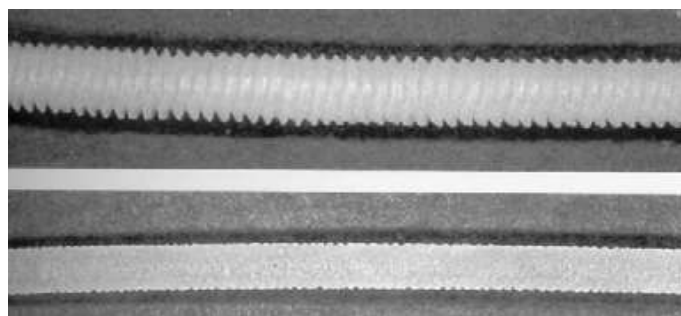


Figure II.21. Apparence d'un extrudat affecté du défaut de « peau de requin » [61].

6.1.1.2. Défauts oscillant

Le défaut « oscillant » se caractérise par une alternance de zones de morphologies différentes. Il s'agit le plus souvent de zones affectées d'un défaut « peau de requin » et de zones lisses (figure II.22).

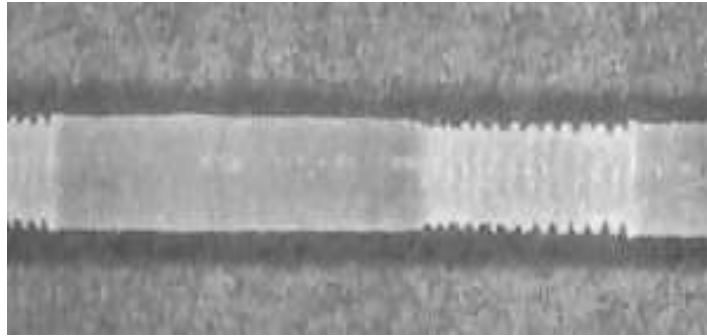


Figure II.22. Apparence d'un extrudat affecté du défaut oscillant [61].

6.1.2. Les défauts d'extrusion des polymères ramifiés

6.1.2.1. Le défaut hélicoïdal

Des instabilités hélicoïdales peuvent aussi affecter le volume de l'extrudat, de façon organisée (figure II.23).

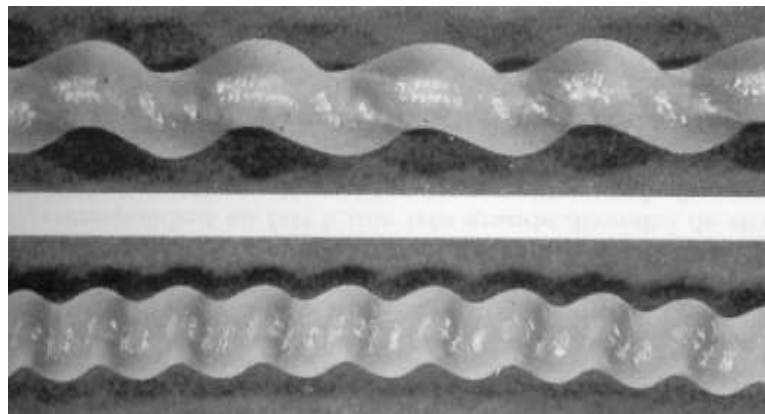


Figure II.23. Apparence d'un extrudat affecté du défaut hélicoïdal [61].

6.1.2.2. Le défaut chaotique

Enfin, le défaut chaotique présente des irrégularités aléatoires dans le volume de l'extrudat (figure II.24).



Figure II.24. Apparence d'un extrudat affecté du défaut chaotique [61].

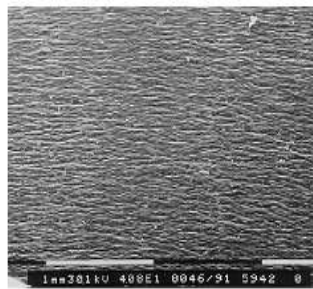
7. Exemple extrusion de câblerie

L'extrusion de câblerie exige des écoulements stables à des débits très élevés. Le principe consiste à revêtir un fil, un câble ou une fibre optique, par un polymère à des vitesses supérieures ou égales à 2500 m/min. On s'attend à ce que la finition extérieure des fils soit lisse et glacée. Le polymère peut présenter une variété de défauts selon sa nature ou son degré de réticulation. Une opération de réticulation pour transformer le thermoplastique en thermodurcissable est habituellement nécessaire pour augmenter les performances des fils enduits. Des agents de réticulation sont ajoutés pendant l'extrusion. Des déformations de surface peuvent :

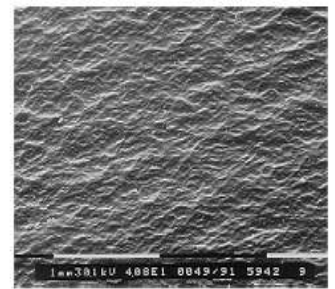
- être induites par des variations de la cinétique de réaction de réticulation ;
- correspondre à des raies de filière localisées, à un extrudat mat et à des rugosités de surface de haute fréquence et de basse amplitude. Le degré de rugosité de surface change selon le débit, le type de refroidissement (par exemple à l'eau, à l'air) et la nature du polymère (par exemple élastomères, thermoplastiques) et son degré de réticulation (figure II.25).



a) refroidissement à l'air à bas débit. Aspect macroscopique lisse



b) refroidissement à l'eau à bas débit. Aspect macroscopique mat



c) refroidissement à l'air à un débit supérieur. Aspect macroscopique rugueux

Figure II.25. Déformation de surface d'un câble en PEBD [60].

Parfois, le revêtement du câble est lisse et glacé mais onduleux, ce qui a pour conséquence une variation périodique d'épaisseur sur la longueur du fil. Ce phénomène est à rapprocher de la déformation de volume mais n'est pas toujours facile à maîtriser pendant l'extrusion du fait des phénomènes d'étirage. Quelques gaines de fils et câbles peuvent présenter des déformations d'extrudat dues à des cristallisations non homogènes ou à la relaxation des contraintes résiduelles [60].

7.1. Examen microscopique de matériaux

Il est important de connaître les éléments structuraux et les défauts qui déterminent les propriétés des matériaux, non seulement pour s'assurer dans le premier temps que l'on comprend bien les relations entre les propriétés, la structure et les défauts dans les matériaux, mais aussi pour être en mesure ensuite de prévoir leur comportement.

Un grand intérêt de la microscopie électronique est également la réalisation d'expériences in situ. Il a été possible de [32] :

- Voir la création et le déplacement des dislocations responsables des déformations plastiques des matériaux cristallins, à basse (10 K) ou haute température (jusqu'à 2300 K) et même récemment dans les quasi-cristaux.
- Observer : la création de défauts produits sous irradiation d'électrons et d'ions [32]. Ils existent d'autres types de microscopies. On peut citer microscopie optique, microscopie électronique à transmission, microscopie électronique à balayage...etc.

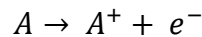
CHAPITRE III

INFLUENCE DES DEFAUTS SUR LES PROPRIETES DES MATERIAUX

1. Influence de défauts sur les propriétés électriques de matériaux

1.1. Permittivité et pertes diélectriques

Comme tout isolant, un polymère peut être conducteur très faiblement de l'électricité. Cette conductivité est liée à la présence d'impuretés qui s'ionisent au sein du polymère. Celles-ci proviennent des traces de catalyseurs utilisés lors de la polymérisation. Les électrons venant de ces impuretés sont localisés autour de ces défauts, mais certains d'entre eux peuvent être délocalisés par ionisation, et ainsi contribuer à la conduction suivant le schéma [62,63]:



1.1.1. Influence des additifs

a) Impuretés

Les impuretés, peuvent notablement, augmenter les pertes diélectriques dans les très bons isolants. C'est l'effet de groupement carbonyle dans le polyéthylène ou plastifiant polaire [64]. L'enlèvement des traces catalyseurs dans le polyéthylène haute densité réduit au maximum $\tan \delta$ [62].

Les impuretés électrolytiques et l'eau accroissent également les pertes à basse fréquence par augmentation de la conductivité et par effet Maxwell-Wagner-Sillars [64]. Le mouvement des ions d'impuretés affecte les propriétés électriques du polymère solide. Les ions se déplacent à travers les espaces libres qui existent dans la phase non cristalline entre cristallites polymères formés pendant le procédé de refroidissement à partir d'une masse fondue à une température ambiante, bien que certains polymères sont difficiles à se cristalliser [65]. Les espaces libres ont une inhomogène distribution de taille en fonction d'une propriété de polymère ou des conditions de cristallisation. L'homogénéité ou l'hétérogénéité de la taille de l'espace libre affecte le mouvement ionique, et par conséquent elle affecte également les propriétés électriques des polymères solides. En effet, une existence de plusieurs types de mouvements des ions d'impuretés est reconnue à partir du modèle électrique en fonction de la fréquence en basse gamme de fréquences en dessous d'environ 10 Hz pour une faible densité le polyéthylène qui se cristallise à partir d'une masse fondue [66,67]. En outre, un résultat similaire a été observé également dans la région des basses fréquences pour les mélanges de polychlorure de vinyle-polybutadiène (PVC-PBD), si elle a une autre cause du manque d'homogénéité des polymères cristallins [68].

b) Charges

L'effet des charges est très complexe et conduit généralement à une augmentation des pertes diélectriques à basse fréquence par introduction de la polarisation interfaciale sauf les

rappports de la permittivité à la conduction en courant continu pour la charge et le polymère sont identiques [64].

c) Plastifiants

L'adjonction des plastifiants va se traduire par un déplacement de la relaxation α des polymères amorphes vers les basses températures (ceci est dû à une diminution de $\tan\delta$) [69,70]. Les plastifiants provoquent un effet contraire à la réticulation, c'est à dire qu'ils libèrent les mouvements de chaînes des polymères et abaissent la fréquence des pics de pertes (figure III.1) [71]. Dans le cas des polymères non polaires (polyéthylène par exemple) l'adjonction de plastifiant va entraîner une augmentation de pertes diélectriques [69].

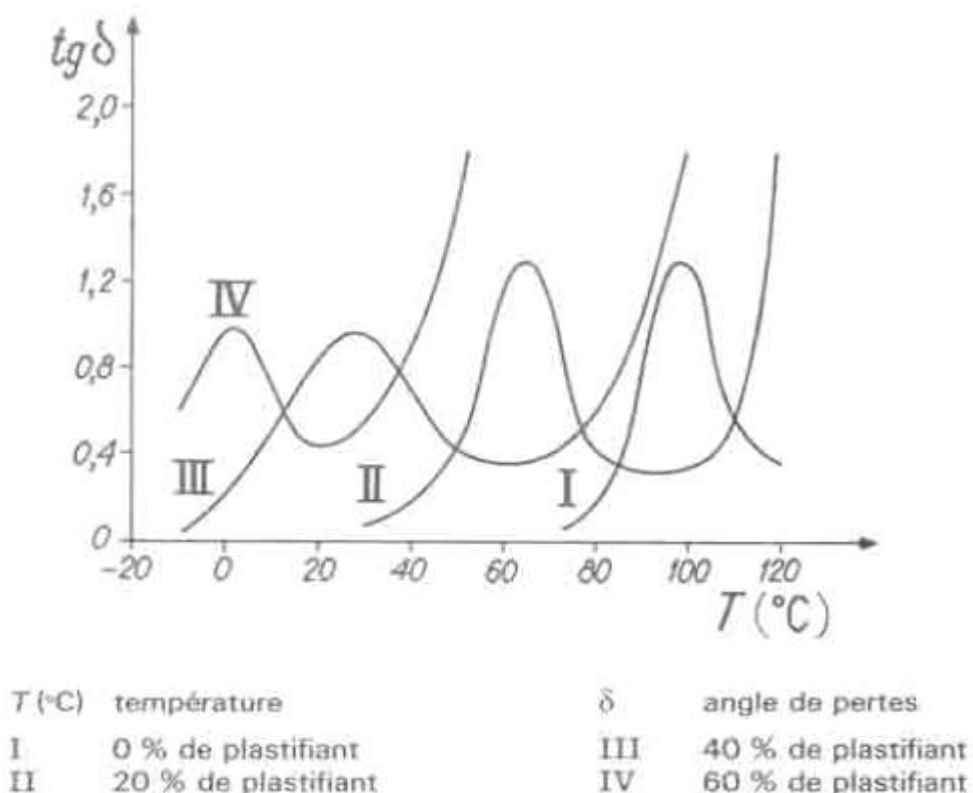


Figure III.1. Effet de la teneur en plastifiant (tricrésylphosphate) dans polychlorure de vinyle (PVC) sur la variation de la tangente de l'angle de pertes avec la température [71].

1.1.2. Porosités

D'un point de vu diélectrique, la porosité s'appelle une vacuole. La permittivité électrique relative ϵ de l'air étant environ 3 fois plus faible que celle de l'isolant polymère, les vacuoles sont des lieux privilégiés, au sein du matériau, où le champ électrique devient localement supérieur au champ appliqué. L'hétérogénéité du matériau peut constituer une amorce d'endommagement conduisant à la rupture diélectrique [72].

1.2. Influence des impuretés sur la résistivité diélectrique

Des travaux ont montré que la résistivité électrique augmente avec la teneur en impuretés, et ce linéairement pour les très faibles teneurs jusqu'à 0,2%, comme l'illustre la figure III.2 [73].

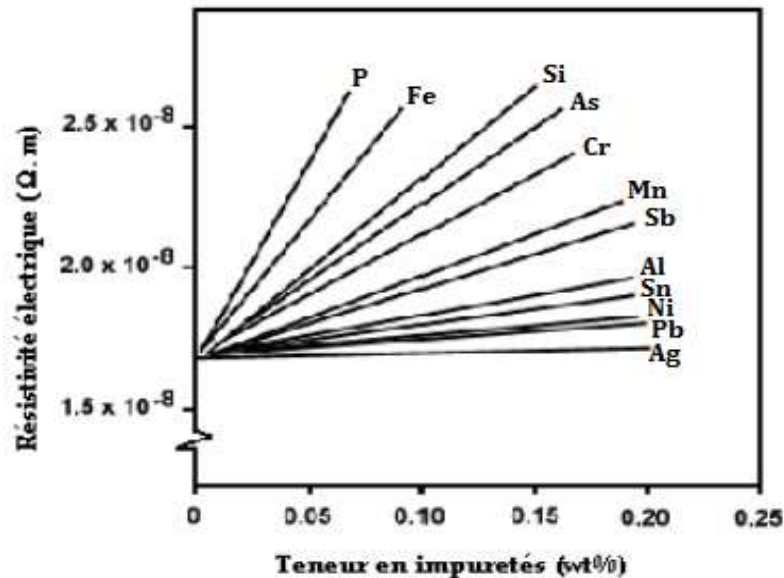


Figure III.2. Variation de la résistivité électrique en fonction du taux d'impuretés [73].

Les données sur les effets des adjuvants sont généralement limitées. Les impuretés ioniques, en particulier les sels de métaux alcalins, ont un effet marqué sur la résistivité des polymères. Par exemple, la réduction du taux de cendres du polyéthylène de 0,3 à 0,03 % traduisant une plus grande pureté ionique va de pair avec une augmentation de la résistivité d'un ordre de grandeur. L'addition de plastifiants polaires diminue la résistivité (figure III.3) [74].

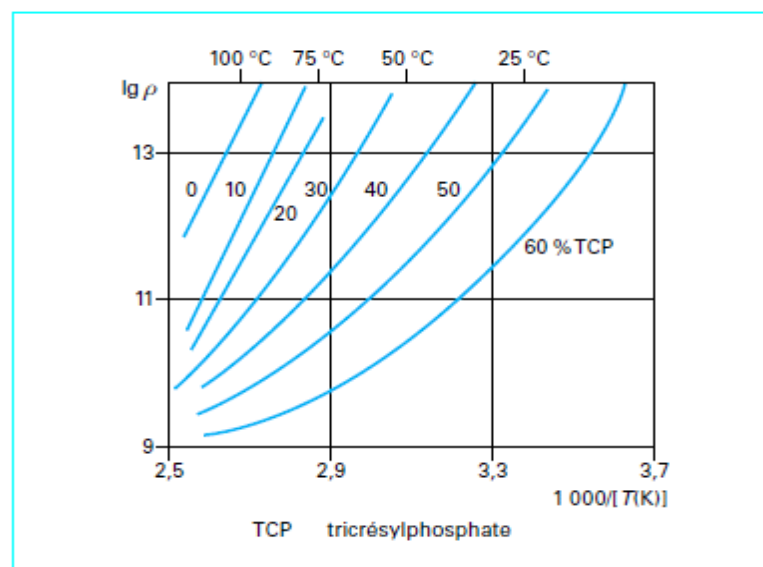


Figure III.3. Variation de la résistivité transversale avec la température pour différentes teneurs en plastifiant (tricrésylphosphate) dans le polychlorure de vinyle (PVC) [75].

1.3. Effet des défauts ponctuels

1.3.1. Conductivité électrique des cristaux ioniques

Les cristaux ioniques, isolants électroniques par excellence, ont une conductivité électrique non nulle. Il existe de nombreuses preuves que la conduction ionique dépend du mouvement des lacunes. On observe que la conductivité croît exponentiellement en $1/T$ avec la température, ce qui reflète la dépendance en température de la concentration des lacunes à l'équilibre thermique. De plus à basse température, la conductivité d'un cristal ionique monovalent dopé avec des impuretés divalentes est proportionnelle à la concentration de ces impuretés.

Exemple : Ca dans NaCl comme nous montre la figure III.4

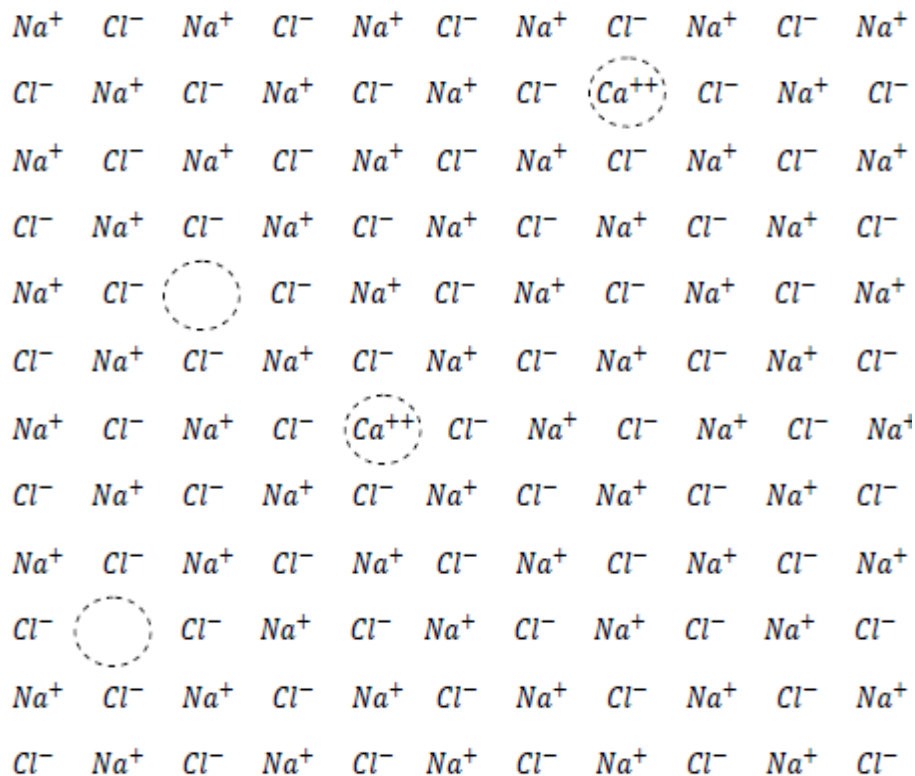


Figure III.4. L'introduction de n ions Ca^{++} dans NaCl a pour conséquence le remplacement de n ions Na^+ par Ca^{++} et la création de n lacunes additionnelles de Na^+ pour préserver la neutralité de la charge [76].

La fonction la plus importante de l'impureté est de forcer, à travers la neutralité de la charge, la création de lacune Na^+ pour chaque ion Ca^{++} incorporé dans un site de substitution dans le réseau, en un site Na^+ . Ainsi, plus on introduit de Ca, plus élevé est le nombre de lacunes Na^+ , et plus grande est la conduction [76].

1.4. Influence des défauts sur les propriétés optoélectroniques

On considère, maintenant, un monocristal réel, c'est à dire un monocristal possédant des défauts non intentionnellement introduits. Ces défauts peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité tels que des atomes interstitiels, des lacunes, des défauts entendus comme les dislocations, ou encore des molécules absorbées à la surface qui agiront de la même façon qu'un défaut de surface. Quels qu'ils soient, ces défauts vont considérablement influencer sur les propriétés électroniques du monocristal [77].

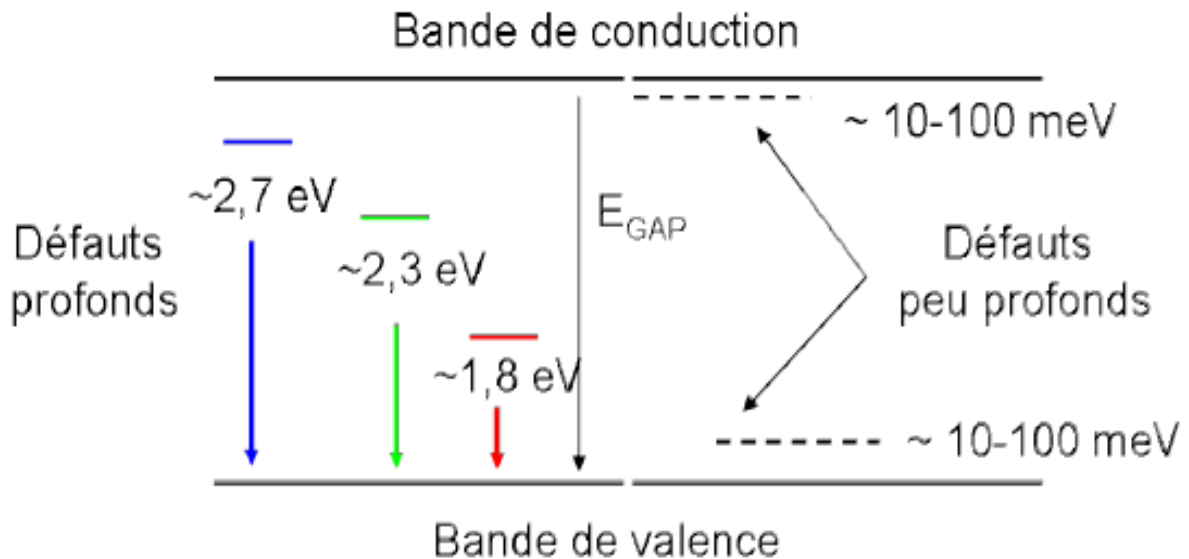


Figure III.5. Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds. L'émission due aux défauts profonds dépend de leurs niveaux au sein de la bande interdite et peut donc avoir lieu à des différentes longueurs d'onde. L'énergie de piégeage des excitons aux défauts peu profonds étant très faible, l'émission caractéristique de ces défauts est très proche énergétiquement de celle des excitons libres et n'est visible qu'à basse température [77].

2. Influence des défauts sur les propriétés mécaniques

La présence de défauts, de trous, de fissures apparues pendant la mise en œuvre, le transport, le stockage ou la consommation peuvent provoquer des dommages imprévus. Ainsi, il est indispensable de comprendre le comportement à rupture des films polymères et l'influence de la microstructure sur le comportement à rupture pour permettre d'approcher au mieux le problème du risque d'amorçage d'endommagement de polymères [78].

2.1. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques

2.1.1. Influence de porosités sur les propriétés mécaniques

D'un point de vue mécanique, le champ de contraintes réellement appliqué aux isolants solides peut être modifié par la présence de défauts [79]. Les résultats de tests de fatigue (essais cycliques) et de rupture sont particulièrement affectés par la présence de vide. Les porosités peuvent amorcer l'endommagement et donc fortement influencer la résistance à la rupture des isolants solides.

2.2. Déformation plastique

La déformation plastique, ou précisément la ductilité apparente, est accessible par l'amorçage local dans l'amorphe, des micro-domaines déformés qui autorisent, suivant les matériaux des processus élémentaires de types craquelure, bande de cisaillement ou plus complexe de type de cavitation [80].

2.2.1. Déformation plastique des polymères cristallins

2.2.1.1. Défauts cristallins - porteurs de plasticité

Lorsqu'un matériau cristallin est soumis à l'action d'une sollicitation mécanique, il se déforme d'abord élastiquement, c'est-à-dire qu'il retrouve sa configuration d'origine si les forces appliquées sont supprimées, puis entre dans le domaine de la plasticité dans lequel il va subir des déformations irréversibles, et ce jusqu'à la rupture. La frontière entre ces deux domaines est la limite d'élasticité. Il s'agit de la contrainte la plus faible nécessaire pour obtenir la déformation plastique la plus petite possible. La limite élastique théorique a été estimée par Frenkel [81] dans un monocristal parfait. Considérant que la déformation plastique correspond au glissement de plans cristallins les uns par rapport aux autres, il a déterminé la contrainte de cisaillement maximale τ_{max} qui induit une déformation élémentaire, c'est-à-dire le déplacement d'une partie du cristal d'une distance interatomique par rapport à l'autre partie. Il a alors montré que cette contrainte est de l'ordre de [81]:

$$\tau_{max} = \mu / 2\pi$$

μ étant le module de cisaillement.

Lorsque la valeur obtenue grâce à cette expression théorique est comparée à des valeurs expérimentales de la contrainte, on s'aperçoit qu'elle est largement surestimée. Le mécanisme réel est donc différent du mécanisme idéalisé énoncé ci-dessus, puisqu'il ne prend pas en compte la présence des défauts, notamment des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, atomes étrangers en insertion ou substitution), linéaires (les dislocations) et plans (les joints de grains, les joints de macles). Le rôle des défauts ponctuels n'est relativement important que pour une température

assez élevée. La plasticité des matériaux cristallins est, en effet, un phénomène dynamique résultant pour l'essentiel du mouvement et de la multiplication des dislocations, sous l'action de champs de contraintes. Dans les matériaux à la structure cristallographique anisotrope (tels que les matériaux hexagonaux) ou à basse température, le maclage joue également un rôle important. Cette première partie s'attache donc à définir les caractéristiques des dislocations, porteuses de plasticité, la façon dont elles sont générées et organisées lors de la déformation plastique, ainsi que les conditions dans lesquelles se forment les macles.

2.2.1.2. Effet des dislocations

Ce sont les dislocations qui permettent la déformation plastique. Sans ces glissements progressifs et localisés, il serait impossible de cisailer un cristal sans le rompre. La déformation plastique se fait donc systématiquement par cisaillement d'un cristal [82].

La déformation plastique des corps cristallins peut se produire grâce aux mouvements de défauts topologiques à une dimension, les dislocations. Ces perturbations unidimensionnelles de l'arrangement des atomes permettent le glissement de plans cristallins : à l'image d'un tapis qu'on déplace par création puis propagation d'un pli (Figure.III.6), il est énergétiquement plus favorable pour un cristal de se déformer en créant puis en propageant des dislocations en son sein. Un tel déplacement n'implique, en effet à chaque étape, que peu de liaisons interatomiques et nécessite donc moins d'effort qu'un glissement instantané et rigide d'une moitié du cristal sur l'autre.

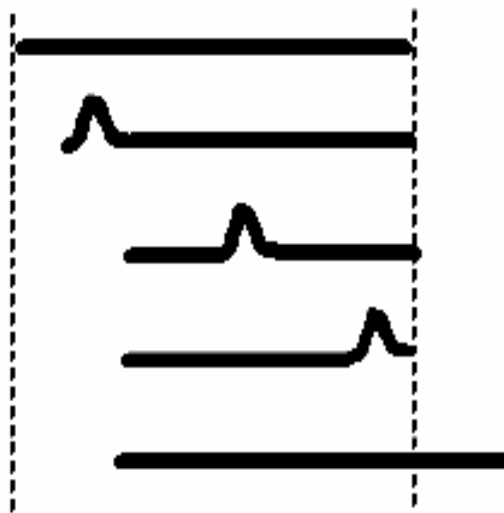


Figure III.6. Propagation d'un pli le long d'un tapis, analogue au mouvement d'une dislocation coin [82].

Les dislocations constituent, en quelque sorte, des vecteurs de la déformation plastique : lorsqu'elles se déplacent, le cristal se déforme par cisaillement. La déformation élémentaire propagée lors du déplacement d'une dislocation peut être représentée par un vecteur b . La figure III.7 schématise le déplacement d'une dislocation coin dans un cristal. Lorsque la dislocation traverse le cristal de part en part, la partie inférieure de celui-ci glisse de la distance b par rapport à la partie supérieure. Ainsi, lorsqu'une dislocation traverse le cristal jusqu'à sa surface, elle y laisse une marche de hauteur b . La contrainte macroscopique nécessaire pour amorcer le mouvement général des dislocations est la limite d'élasticité. Cependant, le déplacement d'une dislocation dépend directement de la contrainte locale (résultat de la contrainte externe appliquée et des contraintes internes dues aux autres défauts du matériau) ainsi que de l'agitation thermique [83].

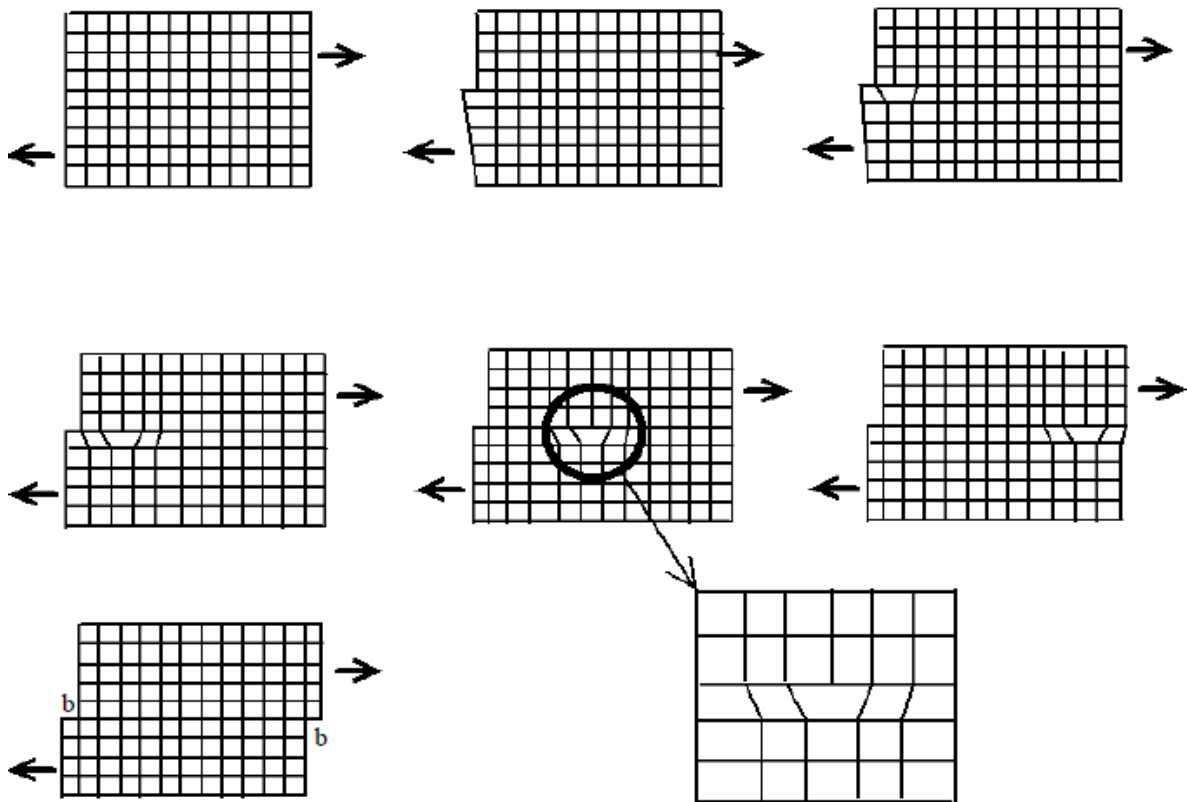


Figure III.7. Déplacement d'une dislocation coin dans un cristal [83].

2.2.1.3. Maclage

Parfois, les matériaux cristallins réagissent au cisaillement auquel ils sont soumis par un mécanisme particulier, différent du glissement des dislocations : le mâclage. Le mâclage est l'opération qui amène une partie du cristal à être cisailée entre deux plans (qui vont former les interfaces avec la partie non déformée, (Figure. III.8). Il s'agit d'une opération qui requiert

d'importantes concentrations de contrainte. Le glissement et le mâclage sont les deux principaux mécanismes permettant d'accommoder la déformation plastique, mais alors que le glissement produit des déplacements qui sont des multiples entiers de la distance interatomique. Lors du mâclage, les atomes se déplacent de moins d'une distance interatomique. De plus, ce déplacement coordonné des atomes induit une désorientation cristallographique de la région mâclée par rapport au reste du cristal. Toutefois, les mécanismes de mâclage peuvent aussi s'interpréter à partir du mouvement des dislocations, en considérant le déplacement de dislocations partielles. En changeant localement l'orientation du cristal, le mâclage est susceptible d'autoriser l'activation de nouveaux systèmes de glissement. Par conséquent, l'importance du mâclage sur la déformation totale particulièrement marquée dans les matériaux où le nombre de systèmes de glissement est réduit, comme ceux de structure hexagonale compacte [84].

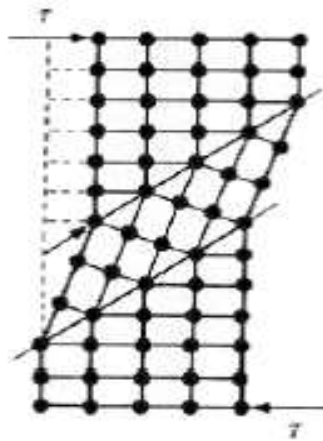


Figure III.8. Système de maclage [84].

2.2.1.4. Effet d'hétérogénéités

Le plus souvent, les matériaux sont polycristallins, c'est à dire constitués d'agrégats de grains. Les grains d'un polycristal s'ajustent exactement mais leurs orientations cristallines diffèrent. D'après la loi de Schmid, chaque grain subit donc une déformation différente de ses voisins. Il se crée ainsi des incompatibilités de déformation entre grains. Par ailleurs, comme les systèmes de glissement entre grains adjacents ne concordent pas entre eux, le mouvement des dislocations est le plus souvent bloqué aux joints de grains. Par conséquent, les matériaux polycristallins vont le plus souvent s'écrouir : l'effort à appliquer pour obtenir une déformation donnée augmente. D'une manière plus générale, les dislocations vont interagir avec tous les défauts présents au sein du cristal, contribuant par la sorte à l'écrouissage du matériau. Ces défauts ou obstacles peuvent être des atomes de solutés, d'autres dislocations (notamment les dislocations immobiles intersectant les plans de glissement, appelées « dislocations de la forêt ») ou encore des joints de grains, voire des joints de mâcles [85].

2.2.1.5. Effet des joints de grains sur la résistance mécanique

Lorsque le nombre de dislocations est faible, elles interagissent peu entre elles, la déformation plastique est seulement facilitée. Si le nombre de dislocations augmente, des mouvements vont être bloqués, il y a alors durcissement par écrouissage. Les joints de grains empêchent les plans préférentiels de glissement de se prolonger d'un grain à l'autre car l'orientation des plans cristallins est différente d'un grain à un autre. La taille de grain influe donc sur les propriétés mécaniques des polycristaux : plus les grains sont petits, plus il y a de joints de grains, et donc plus le mouvement des dislocations est entravé (Loi de Hall-Petch). Ce phénomène rend les matériaux polycristallins plus résistants à la traction que les monocristaux à composition chimique égale [86].

2.2.1.6. Effet des défauts volumiques

Les défauts volumiques n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques, en particulier, le module de Young, que le reste du matériau. Il s'ensuit des concentrations de contrainte et donc un amorçage de rupture possible. Ils n'ont pas non plus les mêmes propriétés chimiques. Il peut donc se produire des piles de corrosion localisées, produisant de la piqûration. Enfin, ce sont des obstacles aux dislocations. Dans les matériaux ductiles, la présence de précipités entraîne donc une élévation de la limite élastique R_e . Ce mécanisme est appelé « durcissement structural » [87].

2.2.1.7. Effet de glissement

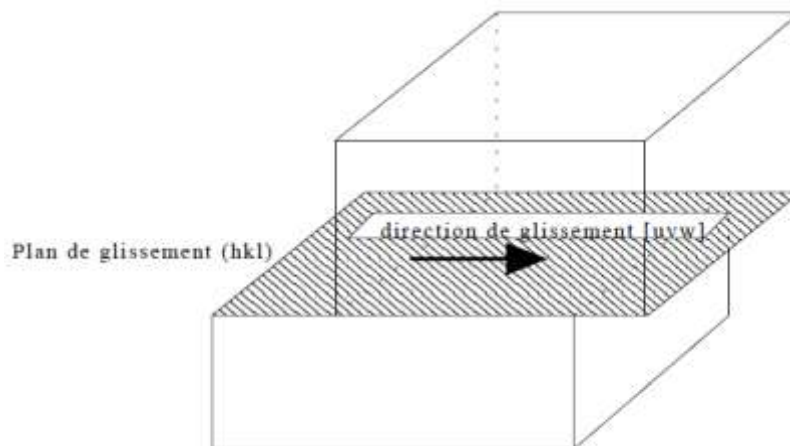


Figure III.9. Illustration du mécanisme de glissement cristallographique [88].

Le mécanisme le plus important pour la déformation plastique de cristaux polymères est le glissement cristallographique puisqu'il est capable de produire des déformations plastiques plus grandes que les autres mécanismes. Le glissement cristallographique est caractérisé par un plan (hkl) et une direction [uvw], qui identifient le "système de glissement" (Figure III.9) [88].

2.2.2. Déformation plastique dans les polymères semi-cristallins

2.2.2.1. Déformation de la phase cristalline

Les lamelles cristallines constituent l'élément de base de la structure des polymères semi-cristallins qui leur confère leur rigidité. La déformation plastique de ces matériaux dans le domaine de température considéré (au-dessus de la transition vitreuse) de ces matériaux se situe essentiellement dans ces lamelles. Le cristal polymère constitué de ces lamelles, se déforme par des mécanismes cristallographiques tels que le glissement, le maclage (rotation du réseau cristallin par rapport à l'axe des chaînes) ou la transformation martensitique [89-91]. Ces mécanismes, observables pour de petites déformations, ne détruisent pas l'ordre cristallin. Par contre, pour des fortes déformations, les cristaux lamellaires se détruisent en se fragmentant en blocs cristallins plus petits qui sont reliés à la phase amorphe par des macromolécules étirées : c'est la structure fibrillaire.

Les études expérimentales des polymères semi-cristallins, ont montré que les glissements dans les cristaux de ces matériaux dépendent des liaisons de van der Waals entre les chaînes macromoléculaires [92] et que le plan de glissement dans ces cristaux doit contenir la direction des macromolécules [90]. Deux types de glissement sont alors possibles dans ce plan (figure.III.10) :

- Un glissement dans la direction des chaînes des lamelles cristallines (chain slip).
- Un glissement perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines (transvers slip).

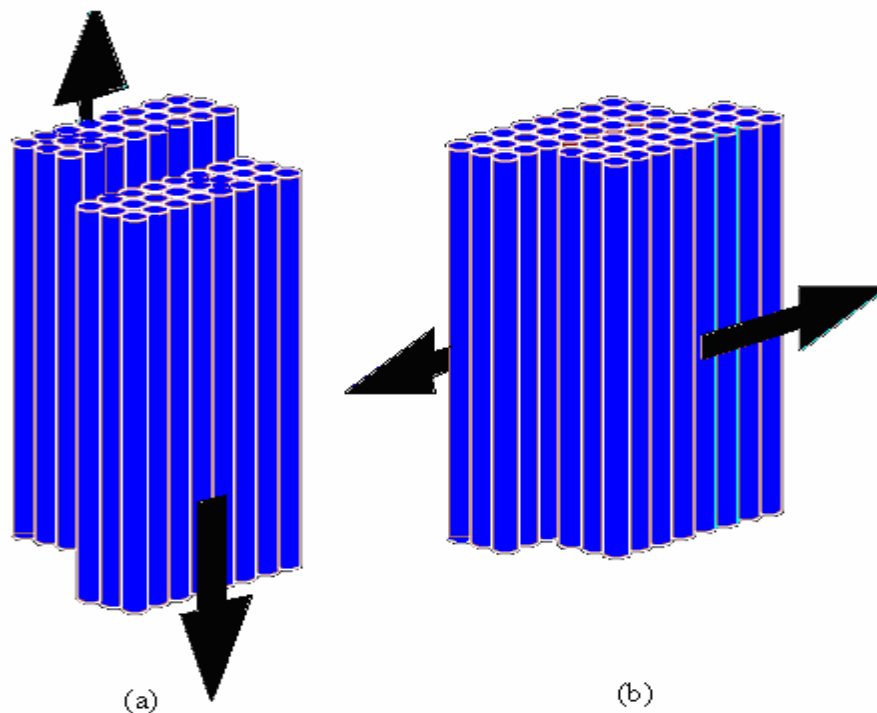


Figure III.10. Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines [93,94].

2.2.2.2. Déformation de la phase amorphe

Ils existent deux modes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules de lien et des empilements de lamelles : le glissement interlamellaire et séparation interlamellaire. Le glissement interlamellaire correspond au cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte de cisaillement (figure III.11.b) [95]. La séparation interlamellaire se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à ces lamelles (figure III.11.c) [96-98]. Cette déformation a, pour conséquence, une diminution de la densité de la phase amorphe et une création de microcavités. Ces deux mécanismes provoquent uniquement la déformation de la phase amorphe.

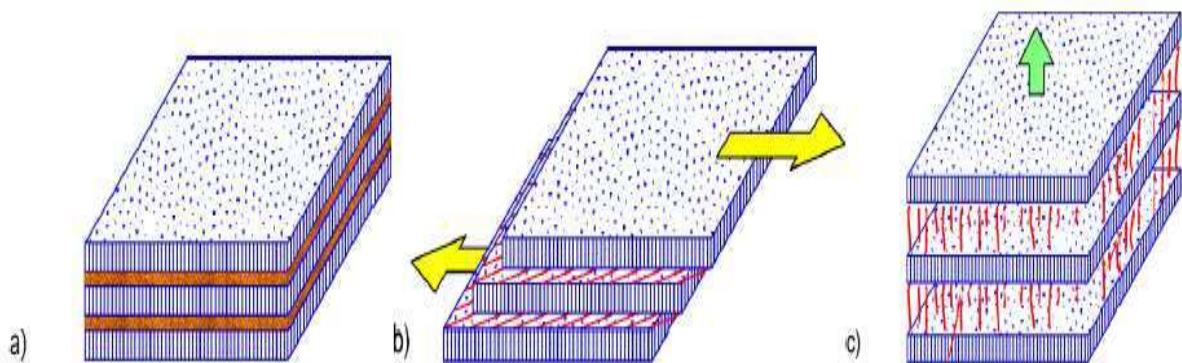


Figure.III.11. Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a) État non déformé, b) Glissement interlamellaire, c) Séparation interlamellaire [89].

2.2.3. Déformation plastique de polymères amorphes

2.2.3.1. Mécanismes de déformation

Les mécanismes de déformation de polymères en tant que réponse aux contraintes élevées auxquelles ils sont soumis, peuvent être à grande ou à petite échelle. Les mécanismes à grande échelle ou macroscopiques engendrent une déformation initialement homogène de la zone impliquée dans les déformations. Une fois, initiés, certains mécanismes de plasticité peuvent conduire à une instabilité plastique, comme par exemple la striction des certains matériaux observés sous déformation de traction. Ils sont, en général, très dissipatifs et conduisent à une modification de la géométrie aisément observable de la structure déformée. Il s'agit, généralement, de déformation en cisaillement. Les mécanismes à petite échelle, en revanche, résultent de la déformation qui n'implique pas la contribution de l'ensemble du volume soumis à la contrainte, mais de zones microscopiques où les mécanismes de déformation plastique et hétérogène sont confinés. Les craquelures, les bandes de cisaillement localisées sont de ce type, et sont fréquemment rencontrées dans les polymères.

2.2.3.1.1. La formation de craquelures (ou craze en anglais)

Parmi les mécanismes de déformation observés à l'échelle microscopique, la formation de craquelures (crazing) est certainement celui le plus rencontré dans les polymères amorphes. Les craquelures s'amorcent au voisinage de défauts concentrateurs de contraintes et elles s'apparentent à des fissures orientées perpendiculairement à l'axe de sollicitation [99], mais en raison de la structure macromoléculaire enchevêtrée, les deux surfaces libres de la pseudo-fissure sont liées entre elles par une succession de fibrilles séparées par des microvides comme illustré sur la figure III.12. Döll et Könzöl [100], ainsi que Schirrer [101] ont évalué leurs principales dimensions caractéristiques dans des matériaux amorphes tels que le polystyrène et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Elles sont précisées à la figure III.12.

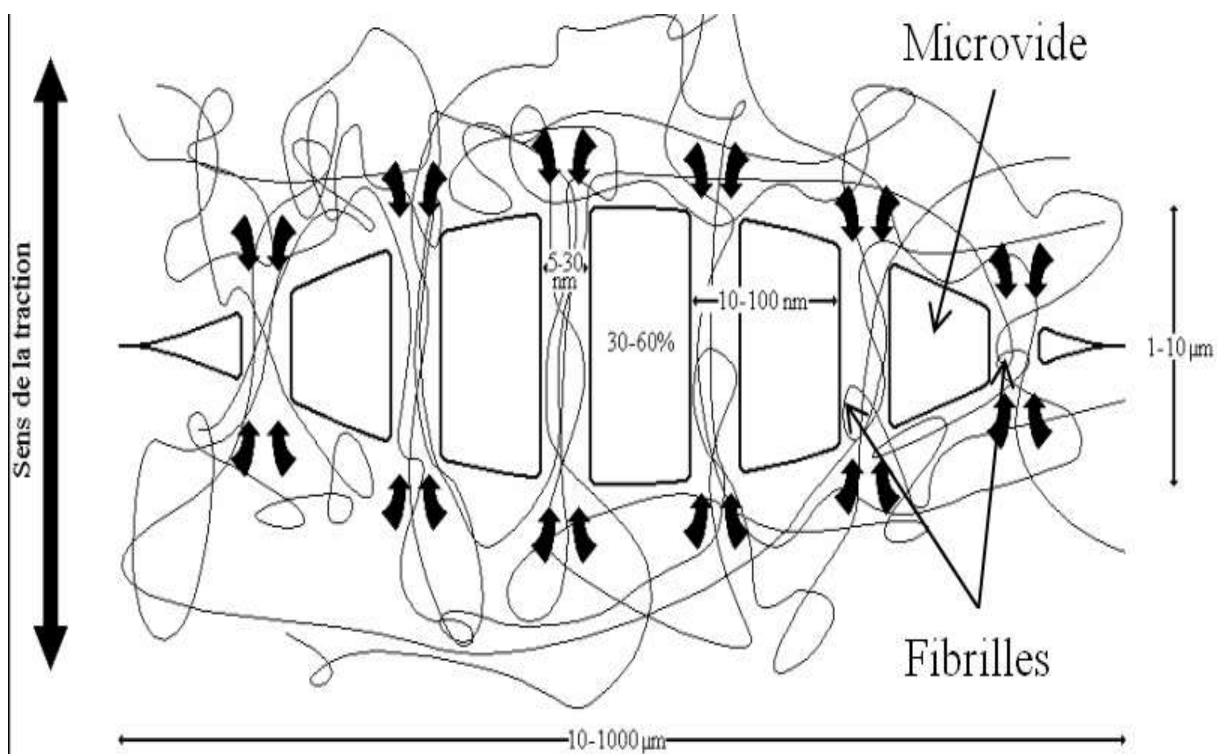


Figure III.12. Structure schématisée d'une craquelure et dimensions caractéristiques [102].

De nombreux travaux [99,102,103] ont été consacrés à l'étude de l'amorçage, de la propagation et de la structure même des craquelures et ont permis une meilleure compréhension de ce mécanisme. Dès lors que les craquelures sont amorcées, elles se propagent ensuite perpendiculairement à l'axe de la contrainte principale de traction [99]. (Notons que ce mécanisme, pour être activé, nécessite la présence d'une contrainte dilatationnelle). Le développement de l'alternance de microvides et de fibrilles à la pointe du craquelure induit l'extension latérale par un mécanisme de type instabilité de ménisque [104]. L'allongement des fibrilles va engendrer un épaissement de la craquelure dans la direction de la contrainte de traction. Généralement, dans le cas des polymères vitreux [105], les fibrilles s'allongent suivant

un mécanisme de plasticité par extraction de matière dans la zone interfaciale entre la craquelure et la matrice en conservant leur diamètre constant. La croissance des fibrilles et de la cavitation s'accompagne d'une baisse du taux d'enchevêtrements. Puis, lorsque les fibrilles atteignent des taux de déformation très élevés, elles vont se rompre et la craquelure va se transformer en fissure dont la propagation engendre la rupture du matériau comme illustré sur la Figure III.13.

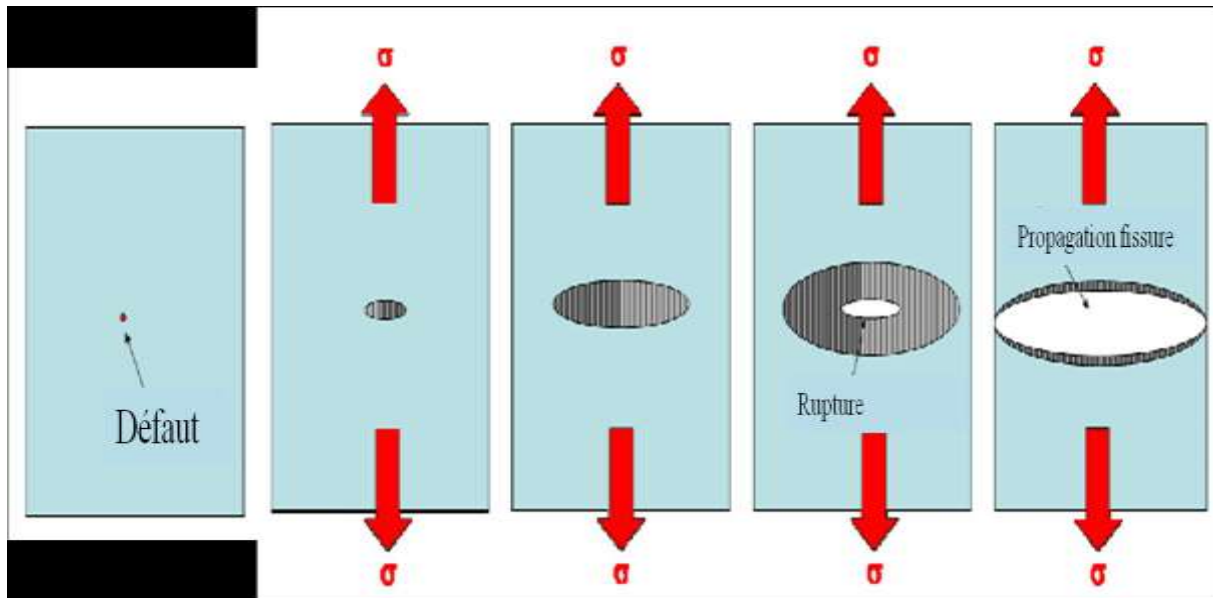


Figure III.13. Schématisation de l'amorçage, de la croissance et de la rupture d'une craquelure [106].

Le taux d'enchevêtrement constitue donc un paramètre clé du mécanisme de développement des craquelures [99,107]. Le matériau sera d'autant plus fragile que la densité d'enchevêtrement sera faible [107]. Ce type de mécanisme de déformation est facilement observable en microscopie optique, l'analyse fine de la nanostructure de la craquelure nécessitant quant à elle le recours à la microscopie électronique en transmission avec des méthodes de préparation délicates.

2.2.3.1.2. Bandes de cisaillement

Le second mécanisme de déformation plastique rencontré est la formation de bandes de cisaillement. La localisation de la plasticité, telle que l'on a définie, entraîne couramment l'apparition de bandes de cisaillement qui s'amorcent sur des défauts à l'origine d'une concentration des contraintes : zone de déformation plastique localisée causée par une impureté, fluctuation locale de densité, etc. Ces défauts sont évoqués dans la théorie des défauts quasi ponctuels (DQP) de Perez [108,109], qui permet la description, par des paramètres ayant un sens physique, de l'évolution de la microstructure et de la mobilité des chaînes dans les matériaux amorphes de part et d'autre de la température de transition vitreuse (T_g).

Ce mécanisme résulte d'un écoulement macromoléculaire localisé dans des bandes de glissement (shear bands en anglais). L'observation en lumière polarisée des bandes de cisaillement dans les polymères amorphes montre une inclinaison de ces bandes de l'ordre de 45° par rapport à la direction de la contrainte principale aussi bien en traction qu'en compression. Ce type de mécanisme est analogue au mécanisme de plasticité des matériaux cristallins, céramiques, minéraux ou métaux. En comparaison des craquelures, les bandes de cisaillement ne génèrent pas de cavitation et constituent donc un mode de plasticité moins endommageant.

Wu et Li [110,111] ont mis en évidence l'existence de deux types de cisaillement :

- Le cisaillement dit localisé : lorsque la déformation est confinée dans un domaine bien délimité. Ce type de cisaillement est matérialisé par des bandes de 0,3 à 3 μm de largeur, où le taux de déformation des macromolécules est très élevé. En sollicitation uniaxiale, les bandes se croisent (figure.III.14.a). La propagation de ces bandes s'effectue rapidement et induit une faible déformation plastique, ce qui conduit généralement à une rupture fragile du matériau ;
- Le cisaillement dit diffus : correspondant à la juxtaposition de bandes fines et courtes constituant un réseau où les bandes se croisent à approximativement 90° (Figure III.14.b). Les bandes se propagent beaucoup moins rapidement que dans le cas du cisaillement localisé et développent davantage de déformations plastiques.

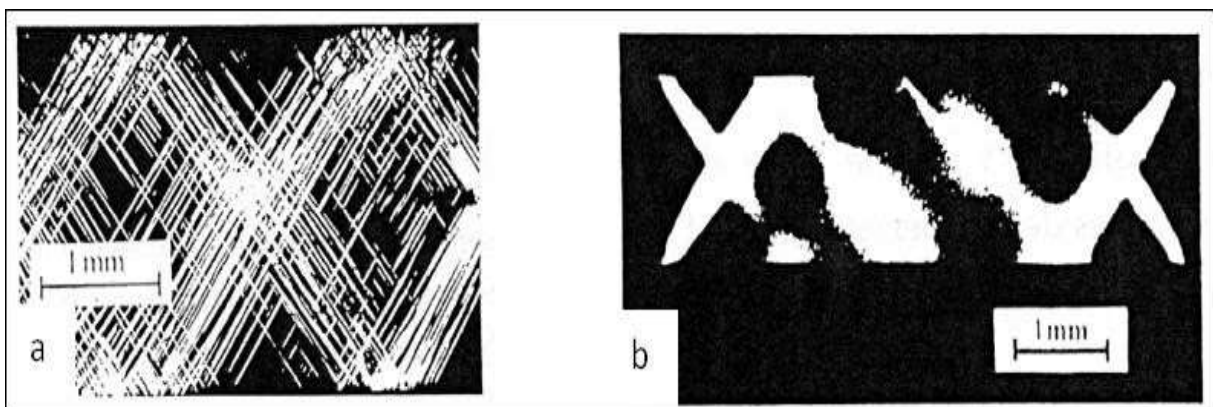


Figure III.14. Micrographies illustrant a) le cisaillement localisé et b) le cisaillement diffus.

2.2.3.1.3. La nucléation

L'approche de la nucléation des craquelures est problématique. En effet, sur le plan physique, on constate une discontinuité des propriétés mécaniques, ce qui pose problème. Il s'agit néanmoins d'un mécanisme de cavitation. La nucléation a toujours lieu dans une zone affaiblie, c'est-à-dire où il y a des impuretés, une densité d'enchevêtrements plus faible ou un défaut géométrique (fissure). Il s'agit donc souvent d'une zone de concentration de contraintes [112,113].

2.3. L'endommagement

L'endommagement sous contrainte peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau. Le craquelage concerne les zones constituées de vide et de fibrilles très orientés, dans le polymère (figure III.15.a). La fissuration est issue de craquelure qui peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure (figure III.15.b) [114]. Étant donné que l'endommagement est dû à la formation d'un certain nombre de microvides dans le matériau, il s'accompagne d'une variation de volume [115].

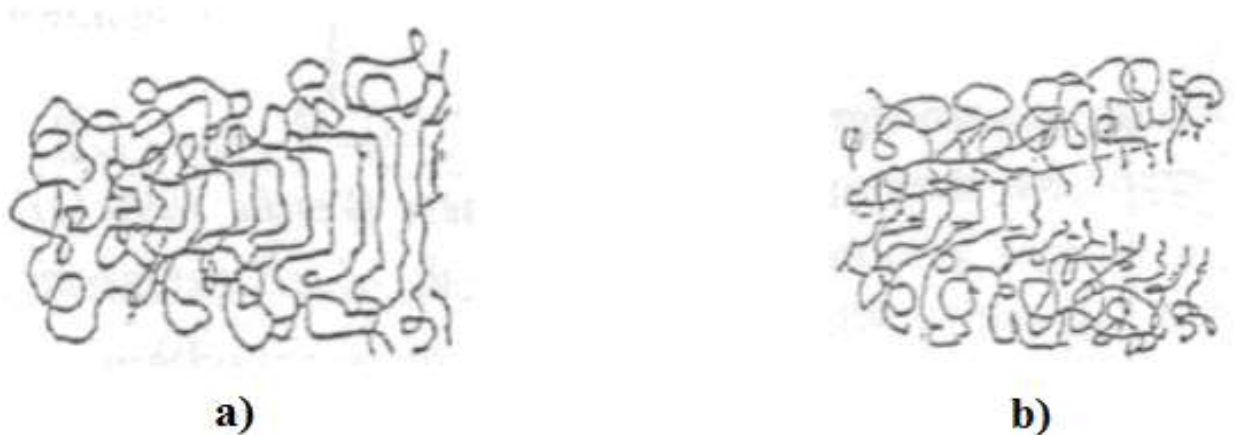


Figure III.15. Les types d'endommagement [116].

2.4. Effets des additifs

2.4.1. Effet des plastifiants

L'ajout de plastifiants à un polymère augmente la mobilité moléculaire, par la suite la contrainte de rupture σ_f augmente légèrement tandis que le seuil de déformation plastique σ_y s'abaissent beaucoup [117]. L'incorporation de plastifiants est souvent utilisée pour accroître la ténacité des polymères, comme, le polychlorure de vinyle (PVC) qui serait plutôt fragile à la température ordinaire [63].

2.4.1.1. Influence du plastifiant sur la résistance à la traction et l'allongement à la rupture

2.4.1.1.1. Contrainte de traction

La résistance à la traction est l'indicateur le plus fréquemment utilisé des changements provoqués par plastification. Puisqu'un plastifiant doit plastifier un polymère, l'espérance typique est que la résistance à la traction du matériau plastifié diminue avec des plus grandes quantités du plastifiant. La figure III.16 montre un tel effet typique d'augmentation de la concentration du plastifiant. De bons rapports linéaires sont enregistrés pour l'effet que le plastifiant a sur la résistance à la traction [118].

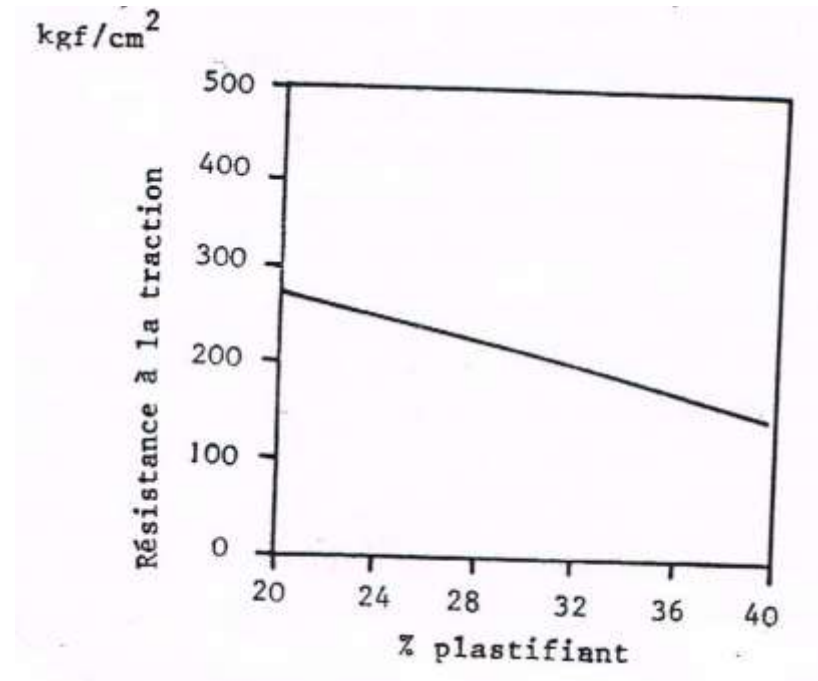


Figure III.16. Variation de la résistance à la traction du PVC en fonction du taux de plastifiant (phtalate de dioctyle) [9].

2.4.1.1.2. Allongement à la rupture

Par définition de la plastification, l'allongement devrait augmenter avec l'augmentation de la concentration du plastifiant. La figure.III.17 montre que les gains d'allongement à la rupture peuvent être importants [119].

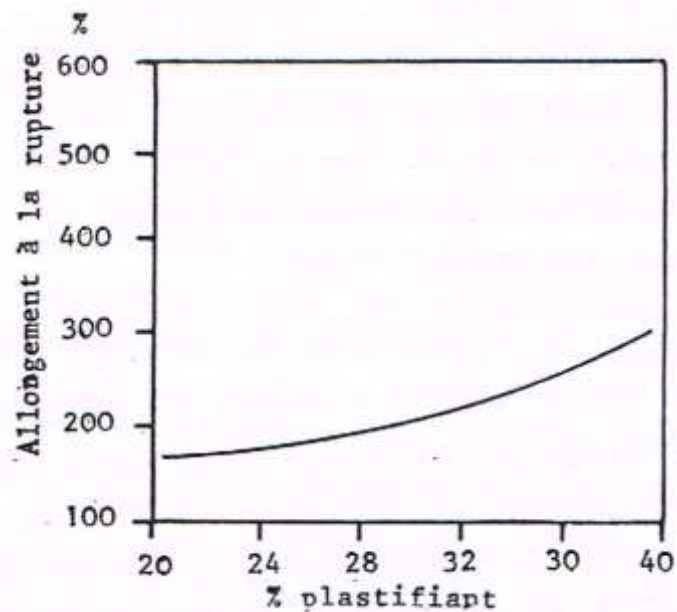


Figure III.17. Variation de l'allongement à la rupture du PVC en fonction du taux de plastifiant (phtalate de dioctyle) [9].

D'autre part, les plastifiants sont fréquemment capables de dissoudre les structures cristallines de polymères ou les éléments séparés de la réticulation physique, donc l'excès du plastifiant peut affecter le réseau et causer la diminution de l'allongement. Enfin l'adjonction des plastifiants permet d'obtenir des câbles allant du rigide au souple suivant le pourcentage utilisé [9].

2.4.1.1.3. Dureté Shore A

Ils existent des excellents rapports linéaires entre la quantité du plastifiant et la valeur de la dureté. La tendance globale prouve que la dureté augmente avec l'augmentation du poids moléculaire du plastifiant. C'est en conformité avec l'efficacité de plastifiant qui dépend de la concentration molaire [120]. La dureté diminue avec l'augmentation de la quantité du plastifiant (figure III-18) [118].

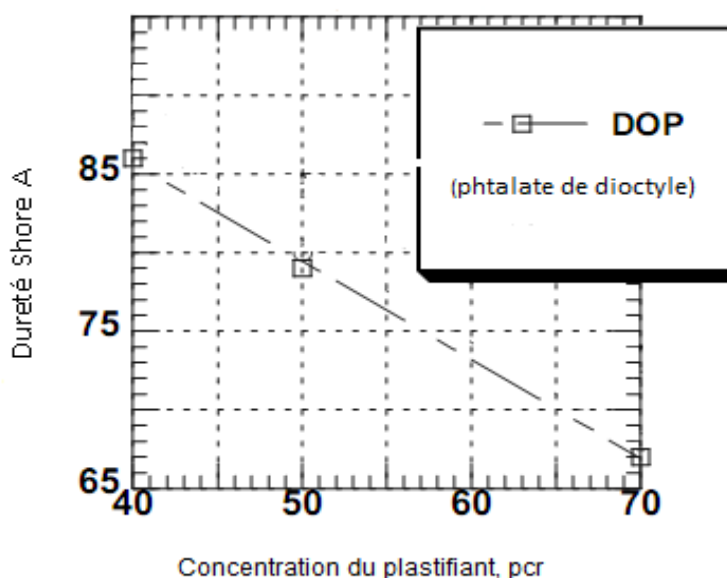


Figure III.18. Variation de la dureté Shore A en fonction de la nature et du taux de plastifiants.

3. Dégradation et stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC)

3.1. Défauts de structure dans le PVC

Le polychlorure de vinyle est un polymère qui devrait être, en théorie, particulièrement résistant à la dégradation thermique du fait de la forte énergie de la liaison carbone-chlore. De nombreux chercheurs ont mis à jour la raison principale de l'instabilité du PVC et il est maintenant bien reconnu par tous qu'elle est due à la présence de défauts de structure [121-123] qui vont se former principalement pendant l'étape de polymérisation (figure III.19). Dans la plupart des cas, les défauts de structure amènent l'un des chlores de la chaîne carbonée à se retrouver en position labile, prompt à être arraché de la chaîne.

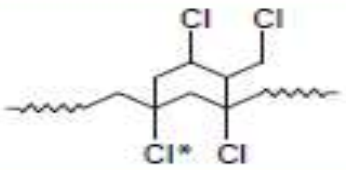
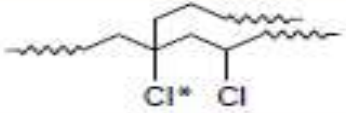
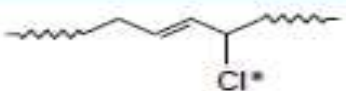
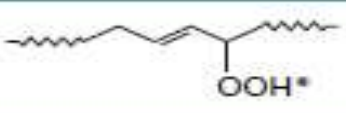
Défauts de structure	Structures chimiques	Concentration
Résidus d'initiateur de polymérisation	Peroxydes organiques ROOR	Variable (dépend du type de polymérisation)
2,4-dichlorobutyl		< 1/1 000 carbones
Longues branches		< 0,2/1 000 carbones
Structures α -chloroallyliques		< 0,2/1 000 carbones
Groupeement peroxy		Variable (dépend de la concentration en O ₂ pendant la polymérisation)
<p>— Cl* : chlore labile — OOH* : hydroperoxydes instables</p>		

Figure III.19. Défauts de structure dans le PVC

CHAPITRE IV
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre décrit les différents essais réalisés au laboratoire de contrôle et qualité de l'entreprise CABEL (Câblerie Electrique d'Alger). Avant de décrire en détails le travail expérimental, il nous semble impératif de présenter les dispositifs expérimentaux utilisés, ainsi qu'une description du procédé de la mise en œuvre du matériau c'est-à-dire le polychlorure de vinyle (PVC), ses différents adjuvants et les impuretés.

1. Réalisation des éprouvettes

1.1. Plaques

Le matériau utilisé est le polychlorure de vinyle connu sous le nom PVC/B décrit dans la norme CEI 60502-2 [124]. Il est destiné à la fabrication de câbles électriques moyenne tension (6/10 kV).

Les plaques utilisées pendant nos expériences ont été réalisées au laboratoire de chimie de l'entreprise CABEL. La mise en œuvre d'une plaque se fait selon les étapes suivantes :

1.1.1. Résine

La résine de base utilisée est commercialisée par la société américaine INC USA est de type SHEINTECH SE 1200 ITOCHU PVC-S-70. Le document définit les spécifications d'achat pour la résine PVC .S (suspension) en forme de poudre avec une structure fortement poreuse. La matière est destinée pour la préparation sur mélangeurs rapides de mélanges d'isolation et de gainage pour câbles électriques.

a) Caractéristiques

Les caractéristiques sont [125] :

- K-value désignant le poids moléculaire de la résine. Ce paramètre est spécifique pour chaque application. Dans le domaine de l'industrie des câbles électriques, sa valeur est comprise entre 70,2 et 72,0 ;
- La masse volumique de la résine varie entre 0,451 à 0,601 g/cm³ ;
- La viscosité est de l'ordre de 0,900 à 1,030.

b) Conditionnement d'emballage

- En sacs multipliés de 25 kg ou en big bags de 1 tonne ;
- Les sacs ou big bags doivent être montés sur palettes ;
- Le produit doit être bien protégé contre les infiltrations des eaux de pluie et l'humidité.

1.1.2. Additifs

Les additifs utilisés sont:

a) Plastifiant

Le plastifiant utilisé est le di-iso décyle phtalate DIDP produit par la société générale des plastifiants (SPG SARL de Radés, Tunisie), il est commercialisé sous forme d'huiles. Les caractéristiques du DIDP utilisé sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1. Caractéristiques du DIDP

Propriétés	Valeurs
Aspect	Liquide
Masse volumique à 20°C	0.965-0.975g/cm ³
Indice de réfraction à n _D à 20°C	1.474-1.494
Viscosité dynamique à 20°C	120-130mPa.s
Teneur en eau	≤0.05%
Point de solidification	<-50°C

b) Charge CaCO₃

La charge utilisée est le carbonate de calcium (craie) en forme de poudre avec une granulométrie très fine sans traitement de surface. Le produit est utilisé comme matière de charge. Elle augmente les propriétés mécaniques en offrant une très bonne résistance au choc d'impact.

Tableau IV.2. Caractéristiques de CaCO₃

Caractéristiques	Unité	Spécification
Eau de constitution	%	< 2
Densité	g/cm ³	2.6 à 2.75
Indice de réfraction	-	1.49
Couleur	-	blanc
Taux d'humidité	%	<0.2
Taux d'incorporation	%	5 à 33

c) Lubrifiants

Le lubrifiant est l'acide stérique dont la formule semi chimique est CH₃-[CH₂]₁₆-COOH importé d'Espagne. Le lubrifiant est utilisé pour faciliter la déformation des grains de PVC lors de sa mise en œuvre.

Tableau.IV.3. Caractéristiques du lubrifiant acide stérique

Acidity index	unity	Min	Max
Colourgardner	-	198	208
Saponification index	-	-	2
Iodine Index	-	199	209
Title	C°	58	61
Humidity	%	-	0,1
Insaponicable	%	-	0,5

d) Stabilisants

Le calcium zinc (Ca/Zn) est un stabilisant complexe non toxique avec une bonne rétention de la couleur, une excellente résistance à la lumière et de bonnes propriétés diélectriques et mécaniques. Ces caractéristiques sont exposées dans le tableau IV.4:

Tableau IV.4. Caractéristiques du stabilisant Ca/Zn

Physical properties	unity	Min	Average value	Max
Apparent density	g/cm ³	0,34	0,37	0,40
Zn content	%	1,75	2,25	2,75

1.1.3. Mélangeage

La première étape consiste en la pesée, à chaque fois, la résine de PVC et les différents additifs ainsi que la poudre de cuivre et d'aluminium. Les trois mélanges sont présentés à la figure IV.1 (a, b, c).

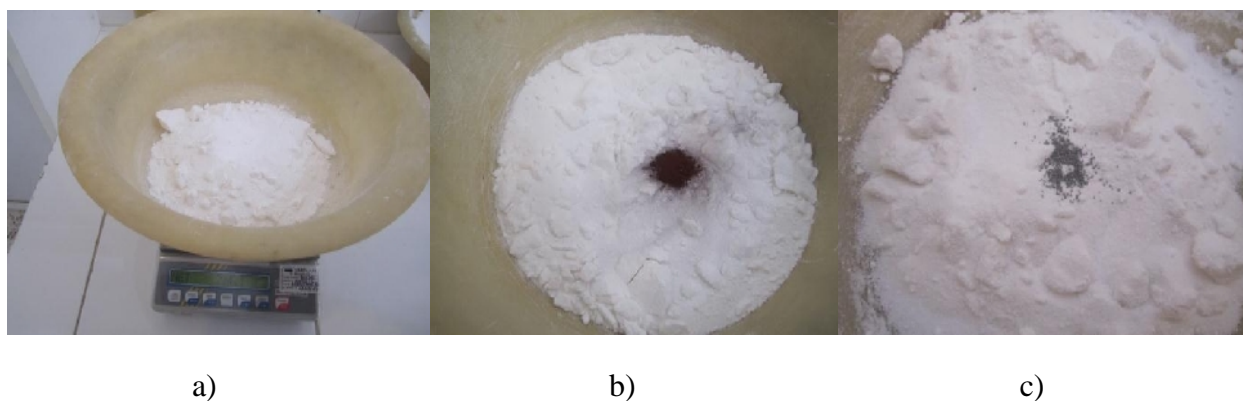


Figure IV.1. a) Mélanges de PVC et additifs. b) Mélanges PVC, additifs et cuivre. c) Mélanges PVC, additifs et aluminium.

L'ensemble composé de résine, stabilisants et charge, a été introduit dans la cuve du mélangeur interne présenté à la figure IV.2, ensuite on ajoute des quantités variables de cuivre

pour cela on a effectué six concentrations de cuivre (0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3% en poids de mélange). Les mêmes procédures ont été faites pour l'aluminium et aussi pour le mélange mais cette fois-ci sans introduire les deux métaux c'est à dire PVC et les additifs seulement.

Après 5 minutes de mélangeage, nous avons ajouté le plastifiant Di-Iso Decyl Phtalate (DIDP). C'est un liquide huileux limpide stabilisé au Bio-Phénol (BPA) [126]. Ce dernier est résistant à la chaleur, il est introduit à raison de 0,05% dans le plastifiant. Lorsque la température à l'intérieur du dispositif a atteint 80 à 100 °C et que le mélange paraît sec, la trappe de vidange a été ouverte. Ensuite le mélange a été prélevé.



Figure IV.2. Mélangeur interne.

1.1.4. Gélification

Le mélange sous forme de poudre sèche (dry blend) a été introduit dans un mélangeur à cylindres de type F-H.PAPENNIER tournant à 20 tr/min et présenté à la figure IV.3. L'écartement entre les deux cylindres a été réglé selon le produit à mettre en œuvre et l'épaisseur de la plaque désirée (2 mm dans notre cas). Il est chauffé jusqu'à 140°C pendant environ 4 min afin de permettre une bonne liaison entre la résine et les additifs. Ce processus a été suivi jusqu'à l'obtention d'un bourrelet. Ainsi, nous avons obtenu des plaques ayant une épaisseur supérieure à celle désirée. Cette opération est connue sous le nom de gélification.

1.1.5. Plastification

L'ensemble est retiré du mélangeur sous forme de lambeaux puis découpé en plaques dont les épaisseurs sont supérieures à celle souhaitée qui est de 2 mm. Après avoir chauffé le moule de la presse de type Foutline à la température de plastification (170°C) pendant 20 min,

les plaques obtenues ont été placées entre les armatures métalliques pendant environ 5 min. Cette presse exerce sur la plaque une force de compression de 250 à 350 kN.



Figure IV.3. Mélangeur à deux cylindres de type P-H PAPENNIER.



Figure IV.4. Presse de type Fontline.

La figure IV.4 présente le moule utilisé. A la fin de cette opération, nous obtenons une plaque sous forme de carré ayant environ 25 cm de côté et 2 mm d'épaisseur (figure IV.5). Cette phase est désignée sous le nom de plastification.



a) Plaque réalisée en PVC, additifs, et aluminium b) Plaque réalisée en PVC, additifs, et cuivre
Figure IV.5. Plaques sous forme de carré ayant environ 25 cm de côté et 2 mm d'épaisseur.

1.2. Découpage des éprouvettes

Les plaques obtenues sont découpées en éprouvettes de formes différentes selon l'essai à effectuer. Pour les essais électriques, on utilise des éprouvettes de forme circulaire de 75 mm de diamètre. Les essais de traction uniaxiale sont réalisés sur des éprouvettes découpées à l'aide d'un emporte-pièce de dimensions normalisées sous forme d'haltère conformément à la norme CEI 540 [127]. La figure IV.6 montre les échantillons réalisés. La photo de l'emporte-pièce ainsi que les dimensions de l'éprouvette sont présentées dans les figures IV.7 et IV.8.



Figure IV.6. Différentes éprouvettes réalisées.



Figure IV.7. Emporte-pièce pour découper les différentes éprouvettes.

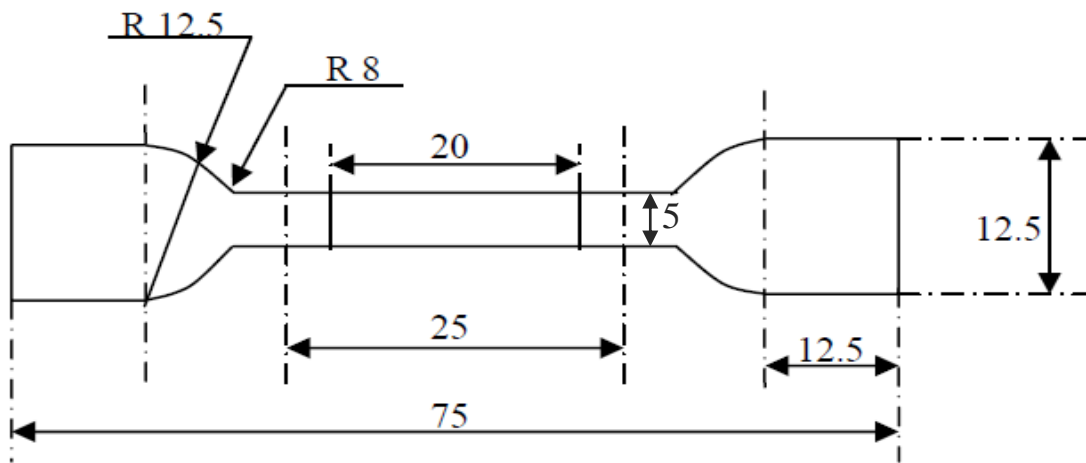


Figure IV.8. Éprouvette en forme d'haltère (échelle 2) d'après [127] Dimensions en millimètres.

1.3. Conditionnement des échantillons

Conformément aux recommandations de la norme NF EN 60317-0-1 [128], avant les essais (électrique, mécanique) les éprouvettes ont été conditionnées dans un dessiccateur contenant du gel de silicone régénéré à neuf, pendant au moins 24 h afin d'éliminer toute présence d'humidité.

La figure IV.9 montre des échantillons au cours de conditionnement.



Figure IV.9. Dessiccateur et échantillons durant le conditionnement.

2. Dispositifs expérimentaux

Lors de nos expériences sur l'effet des impuretés métalliques sur les propriétés du polychlorure de vinyle, notre attention a été portée essentiellement sur les modifications pouvant affecter les caractéristiques électriques et mécaniques du matériau. Des dispositifs expérimentaux ont donc été conçus pour apprécier ces différents paramètres. Nous les décrivons dans ce qui suit.

2.1. Essai électriques

2.1.1. Pont de Schering

La mesure du facteur de pertes diélectriques ($\tan \delta$), la permittivité relative et de la résistivité est conforme à la norme EN 60247. Le pont Tettex 2830/2831 est le résultat d'une recherche approfondie et d'années d'expérience en testant les propriétés diélectriques des isolants liquides et solides. Il intègre une procédure rapide et très avancée pour mesurer la capacitance, la $\tan \delta$, la résistivité et la permittivité relative (constante diélectrique) des matériaux isolants liquides ou solides. Un système simple de raccordement unique ainsi qu'une mesure de résistance selon les normes pré-sélectionnées réduisent considérablement le temps de mesure (figure IV.10). Le pont Tettex 2830 mesure la capacité (C) et $\tan \delta$ qui fonctionne sur le principe du pont vecteur AC combiné. Le dispositif comprend également un régulateur de température, les sources de tension alternative (AC) et continue (DC). Une alimentation électrique à haute tension

est reliée au système d'électrodes d'essai de sorte que le courant circule à travers un échantillon qui est mesuré par un pico-ampèremètre intégré dans le pont Tettex 2831. Le schéma électrique du pont de Schering de type TETEX 2830/2831 est présenté à la figure IV.11. Le dispositif de mesure est entièrement contrôlé par un ordinateur intégré. Le système fonctionne sous Windows Embedded Standard 7 qui est un programme spécial avec une interface graphique pour l'utilisateur (Figure IV.12). Il est intuitif et offre à l'utilisateur un choix entre le mode automatique et manuel. Les données mesurées sont enregistrés par défaut au format .xml. C'est un excellent outil d'une mesure de ces quantités et toutes les valeurs mesurées sont de haute précision [129].



Figure IV.10. Analyseur de liquide et de diélectriques solides Tettex 2830.

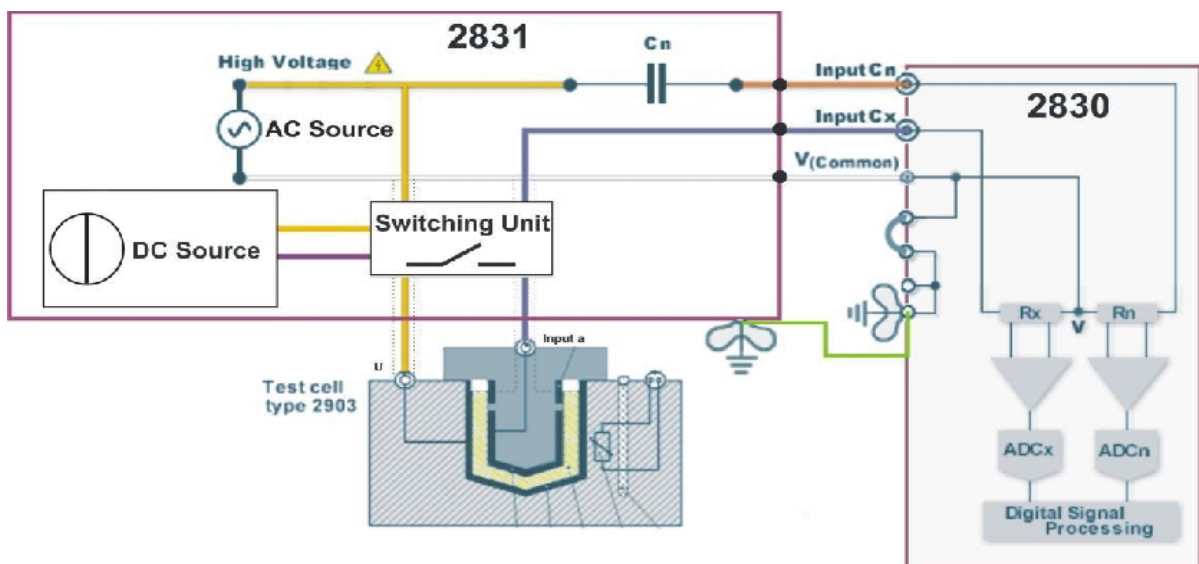


Figure IV.11. Schéma électrique du pont de Schering de type TETEX 2830/2831 [129].

avec

$C_X = C$ (capacité à mesurer) ;

C_N : Capacité étalon, sans pertes ;

R_X : Mesure du shunt pour I_X , C_X ;

R_N : Mesure du shunt pour I_N , C_N ;

I_X : Courant à travers le composant sous test C_X ;

I_N : Courant à travers le composant sous test C_N ;

$V_{(Common)}$: Connexion à la terre ;

V : Point basse tension de l'alimentation HV et point de référence de la mesure ;

ADC : Convertisseur analogique / numérique.

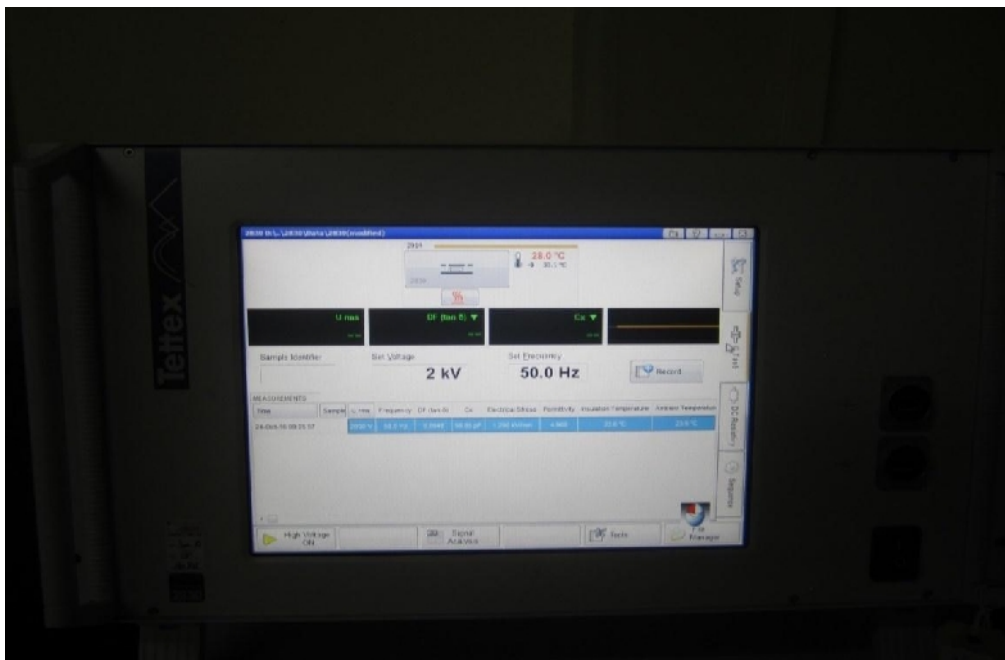


Figure IV.12. Interface utilisateur analyseur Tettex 2830.

La mesure de la résistivité électrique est basée sur un pico-ampèremètre intégré dans le pont Tettex 2831 qui mesure le courant à travers la cellule de test liquide ou solide. La source de courant continu haute tension (CCHT) intégrée au pont Tettex 2831 alimente la cellule d'essai de sorte qu'un courant puisse circuler à travers l'échantillon solide ou liquide et le pico-ampèremètre. La tension appliquée et le courant mesuré sont convertis en valeurs numériques pour d'autres calculs dans le pont Tettex 2830.

Pour calculer la résistivité transversale, quatre paramètres doivent être connus: I_x à travers l'échantillon solide ou liquide, la tension appliquée U_{test} , la surface de l'électrode de mesure A et l'épaisseur de l'échantillon d'essai l (Figure IV.13) [129].

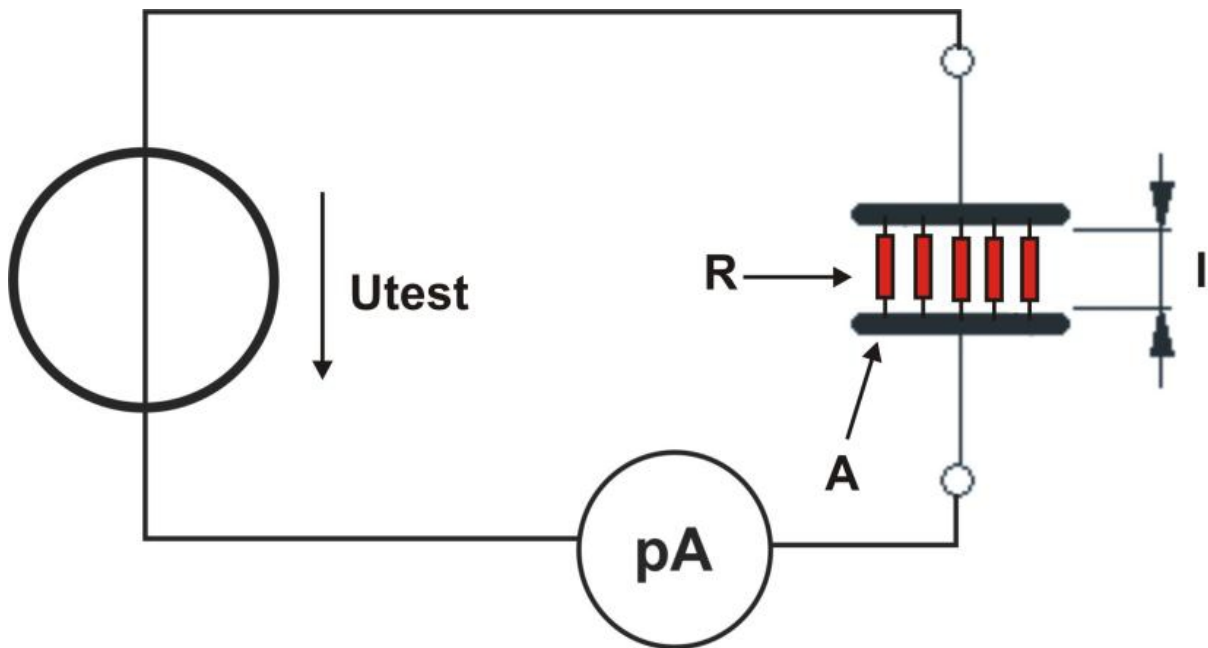


Figure IV.13. Schéma électrique montrant la tension d'essai U_{test} , la surface de l'électrode de mesure A et l'épaisseur de l'échantillon d'essai l [129].

Calcul de la résistivité transversale en ohmmètre pour cellule d'essai solide 2914 par [129] :

$$\rho = \frac{A}{l} \cdot \frac{U}{I} \quad (\Omega m)$$

U : Tension d'essai ;

I : Courant d'essai ;

l : Distance entre les électrodes (Tettex cellule d'essai 2903 environ 0,002 m/2914 dépend de l'épaisseur de l'échantillon) ;

A : Surface de l'électrode de mesure (Tettex Cellule d'essai 2903 environ 0,0134 m²/2914 environ. 0,002 m²).

2.1.1.1. Appareil de test diélectrique pour matériaux isolants 2914

L'appareil de test diélectrique pour matériaux isolants est équipé d'un condensateur à anneau de garde qui sont des cellules de mesure destiné à effectuer des mesures diélectriques sur des éprouvettes de matière isolante, en particulier la détermination du facteur de pertes diélectriques $\tan \delta$, capacité (C) et de la permittivité diélectrique relative ϵ_r .



Figure IV.14. Appareil de test diélectrique pour matériaux isolants de type 2914.

L'appareil de test diélectrique pour matériaux isolants de type 2914, exposé à la figure IV.14, permet d'effectuer des mesures diélectriques sur des matières isolantes solides. La cellule est équipée de :

- Deux plaques chauffantes, la température est réglable jusqu'à 250°C ;
- Deux électrodes en acier inoxydable de forme circulaire avec une surface de 20 cm². La cellule d'essai est équipée d'une électrode de mesure protégée qui élimine des capacités partielles qui peuvent influencer sur les résultats d'essai ;
- Tension : 2 kV, 50/60 Hz ;
- La cellule d'essai est protégée par cloche en verre ;
- D'un jeu de poids qui exerce une pression de 750 g/cm² sur l'ensemble permettant d'éviter toute présence d'air entre la surface des électrodes et l'éprouvette soumise à l'essai.

2.1.2. Mesure de la rigidité diélectrique

La tension de claquage a été mesurée conformément à la norme CEI 60243-1 [130] avec un générateur d'essai de claquage (spintermètre automatique du type Baur Olprufgerat PGO, 90 A (figure IV.15)) qui délivre une tension alternative. La vitesse de montée de la rampe est de 2 kV/s.



Figure IV.15. Spintermètre automatique du type Baur Olprüfgerät PGO, 90 A.

Le système d'électrodes utilisé est un système plan-plan conformément aux recommandations de la norme VDE 0303 [131]. Ce système est représenté schématiquement à la figure IV.16. La tension maximale délivrée est de 90 kV. La montée en tension se fait grâce à une carte métallique perforée par pas de 2 kV/s, jusqu'au claquage du diélectrique en essai. Toutefois, il est possible de stopper la montée en tension à un niveau voulu, en actionnant la marche semi-automatique de l'appareil.

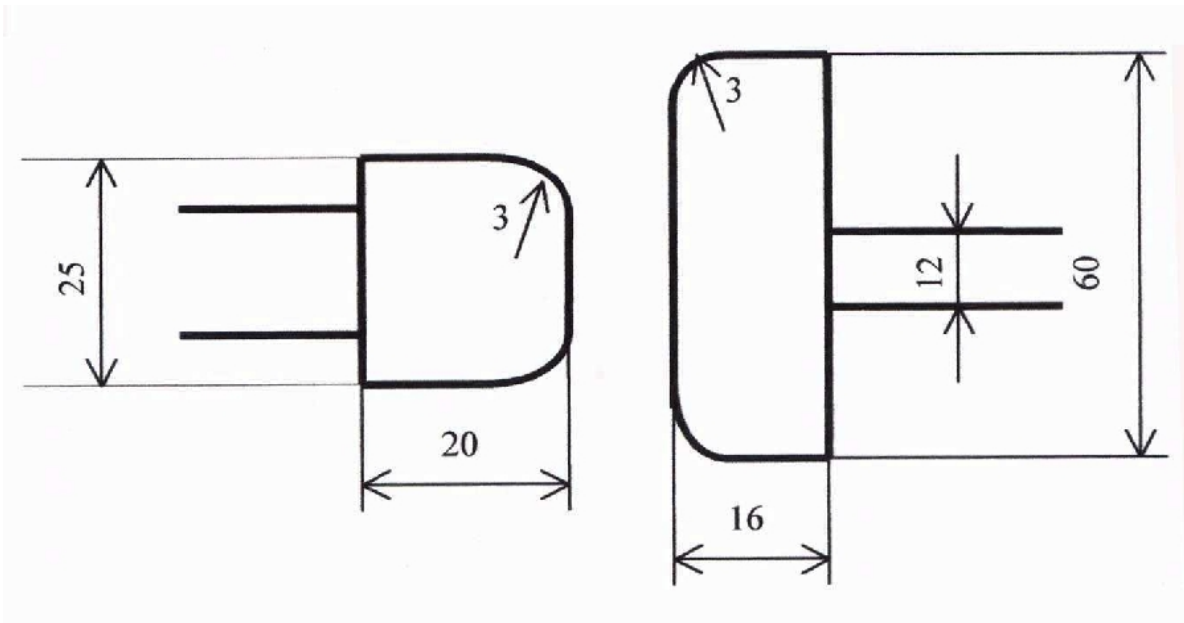


Figure IV.16. Système plan-plan avec électrodes différentes [131].

Un couvercle en plexiglas permet, en premier lieu, de protéger le manipulateur des risques de chocs électriques lors de la mise sous tension de l'appareil, en deuxième lieu de le laisser observer le système d'électrodes et le diélectrique. Le bac, dans lequel se trouve l'huile, est aussi transparent (en verre) (figure IV.17).

Après avoir introduit l'éprouvette dans la cellule de mesure, on applique une tension croissante par piliers jusqu'au claquage. Le rapport de la tension mesurée à l'épaisseur de l'éprouvette perforée représente la rigidité diélectrique de l'isolant.



Figure IV.17. Eprouvette de l'isolant introduite entre les deux électrodes de haute tension.

2.2. Essais mécaniques

2.2.1. Essai de traction

Un appareil, de marque MTS Criterion model 42 de capacité de force nominale 5 kN, est utilisé pour les essais de traction. Il comprend un dynamomètre muni de deux mâchoires exerçant un effort de traction croissant. L'une des mâchoires est fixe et l'autre se déplace à une vitesse constante réglée à 200 mm/min (figure IV.18). Le dispositif de mesure est entièrement contrôlé par un ordinateur. Le logiciel utilisé est MTS testsuite . On mesure simultanément l'allongement à la rupture et la résistance à la traction sur une même éprouvette. (figure IV.19)



Figure IV.18. Machine à traction de marque MTS Criterion model 42 de capacité de force nominale 5 kN.

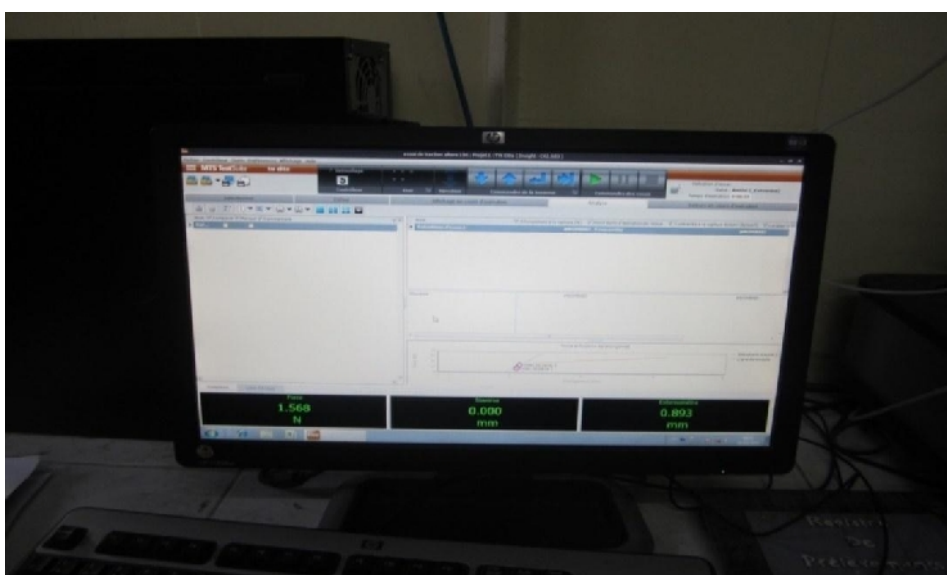


Figure IV.19. Interface utilisateur MTS testsuite.

2.3. Mesure de l'épaisseur des éprouvettes

Les épaisseurs des éprouvettes sont mesurées à l'aide de différents appareils de mesures : micromètre et palmer (figure IV.20). Trois mesures d'épaisseurs sont prises pour chaque éprouvette afin de calculer la moyenne.



Figure IV.20. Appareils pour mesurer les épaisseurs de différentes éprouvettes

CHAPITRE V
RESULTATS ET DISCUSSION

1. Effet du taux d'impuretés sur les propriétés électriques

a) Rigidité diélectrique

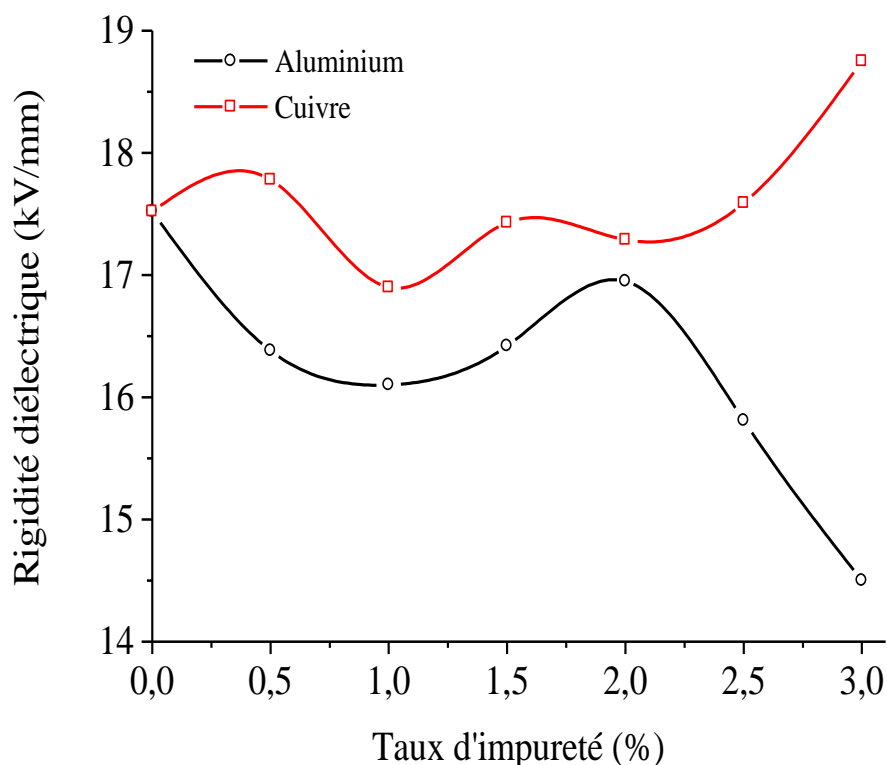


Figure V.1 : Variation de la rigidité diélectrique en fonction du taux d'impureté.

La figure V.1 représente les variations de la rigidité diélectrique du polymère en fonction du taux d'impuretés de cuivre et d'aluminium. Ses variations peuvent être décrites comme suit :

- Dans le cas de l'aluminium, la courbe décroît, d'abord, de 17,52 kV/mm à 16,10 kV/mm correspondant à un taux d'impuretés de 1%. Ensuite, elle croît jusqu'à 16,95 kV/mm pour un taux de défauts de 2% puis décroît rapidement jusqu'à 14,5 kV/mm.
- Dans le cas du cuivre, la rigidité diélectrique du polymère augmente de 17,52 kV/mm à 17,86 kV/mm puis diminue et atteint un minimum de 16,90 kV/mm correspondant à un taux d'impuretés de 1%. Ensuite, elle augmente jusqu'à 17,43 kV/mm puis diminue de nouveau à 17,27 kV/mm. Au-delà de ce point, la rigidité diélectrique augmente jusqu'à 18,75 kV/mm correspondant à un taux de cuivre de 3%.

b) Facteur de pertes diélectriques

La figure V.2 donne les variations du facteur de pertes diélectriques en fonction du taux d'impuretés d'aluminium et de cuivre. Ces variations peuvent être résumées comme suit :

- Dans le cas des impuretés d'aluminium, le facteur de pertes diélectriques augmente, d'abord, de $11,93 \cdot 10^{-2}$ à $23,63 \cdot 10^{-2}$ pour un taux de 0,5% puis devient constant. Ensuite diminue de $8,57 \cdot 10^{-2}$ à $6,96 \cdot 10^{-2}$ puis augmente jusqu'à $12,93 \cdot 10^{-2}$ pour un taux d'aluminium de 3%.
- Dans le cas du cuivre, le facteur de pertes diélectriques augmente de $11,93 \cdot 10^{-2}$ à $22,59 \cdot 10^{-2}$ pour un taux de défauts de 2,59% puis se stabilise.

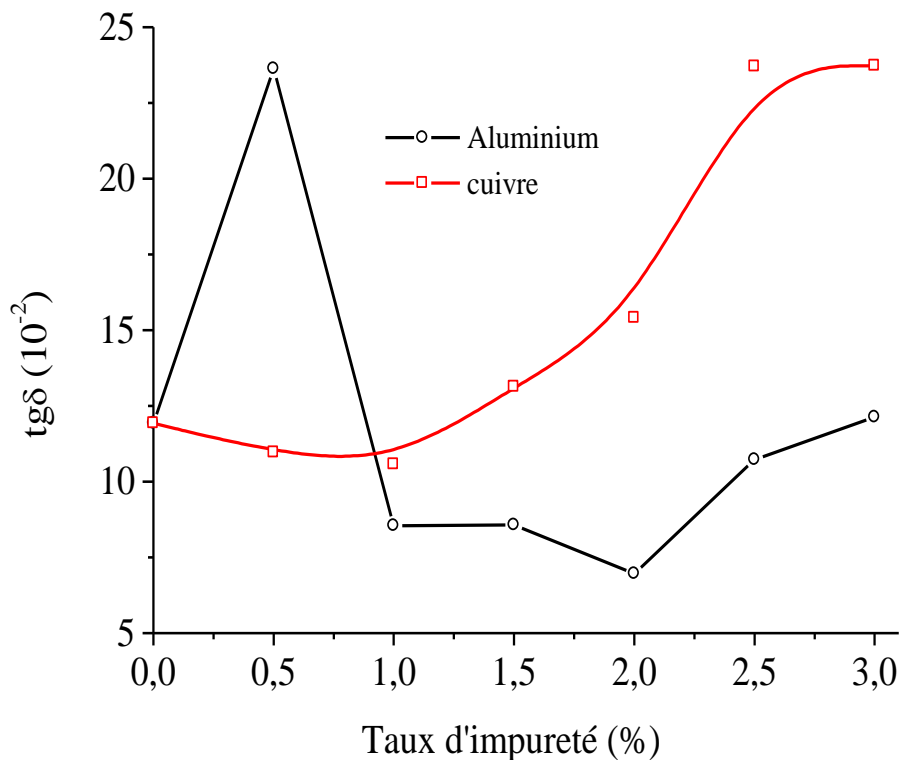


Figure V.2 : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du taux d'impureté.

c) Permittivité

Les variations de la permittivité en fonction du taux de défauts, pour l'aluminium et le cuivre, sont exposées à la figure V.3. Ces variations peuvent être résumées comme suit :

- Dans le cas des impuretés d'aluminium, la permittivité augmente de 7,781 à 7,994 à un taux de défauts de 0,5% puis diminue brusquement jusqu'à 7,159, ensuite augmente rapidement à 8,062 puis diminue de nouveau jusqu'à 7,996 correspondant à 3% d'impuretés.
- Dans ce cas des impuretés en cuivre, la permittivité est pratiquement invariable en fonction du taux d'impuretés.

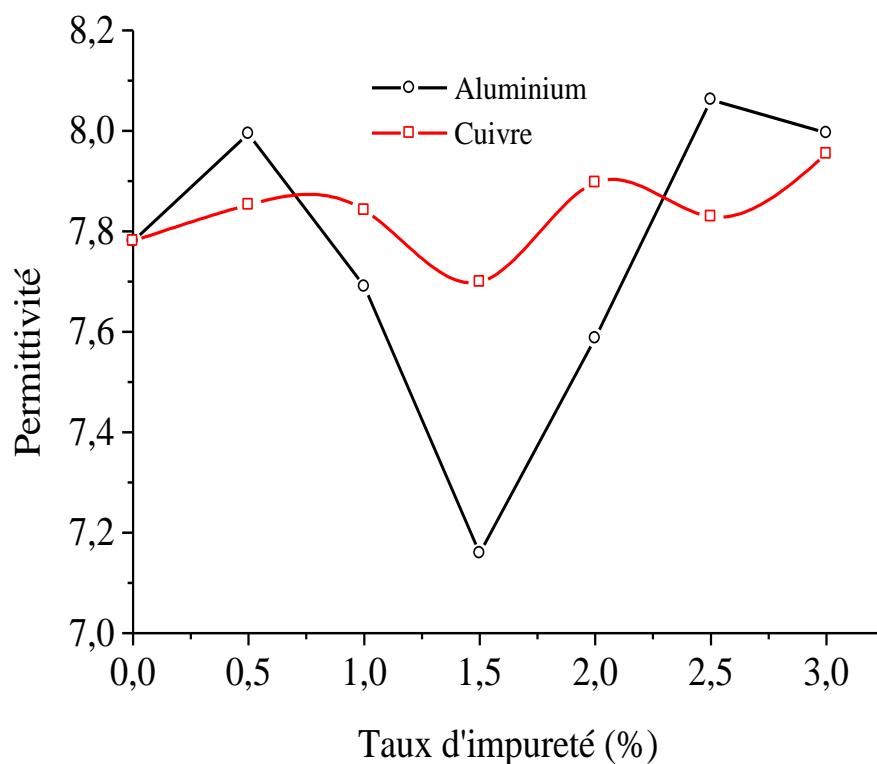


Figure V.3 : Variation de la permittivité en fonction du taux d'impureté.

d) Résistivité transversale

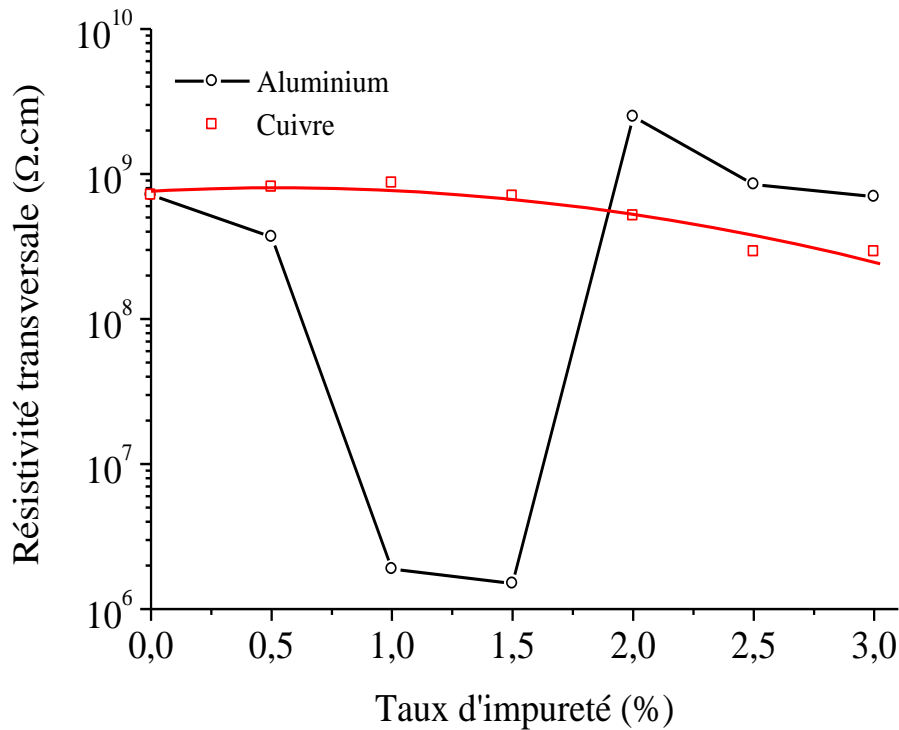


Figure V.4 : Variation de la résistivité transversale en fonction du taux d'impureté.

L'évolution de la résistivité transversale en fonction du taux d'impureté est présentée à la figure V.4. Cette évolution peut être décrite comme suit :

- Dans le cas des défauts en aluminium, la résistivité transversale diminue de $3,68.10^8 \Omega.cm$ à $1,89.10^6 \Omega.cm$ puis reste pratiquement constante. Ensuite, elle augmente jusqu'à $2,49.10^9 \Omega.cm$ puis diminue lentement jusqu'à $6,98.10^8 \Omega.cm$.
- Dans le cas du cuivre, la résistivité transversale décroît lentement de $7,14.10^9 \Omega.cm$ à $2,48.10^8 \Omega.cm$.

2. Effet du taux d'impuretés sur les propriétés mécaniques

a) Allongement à la rupture

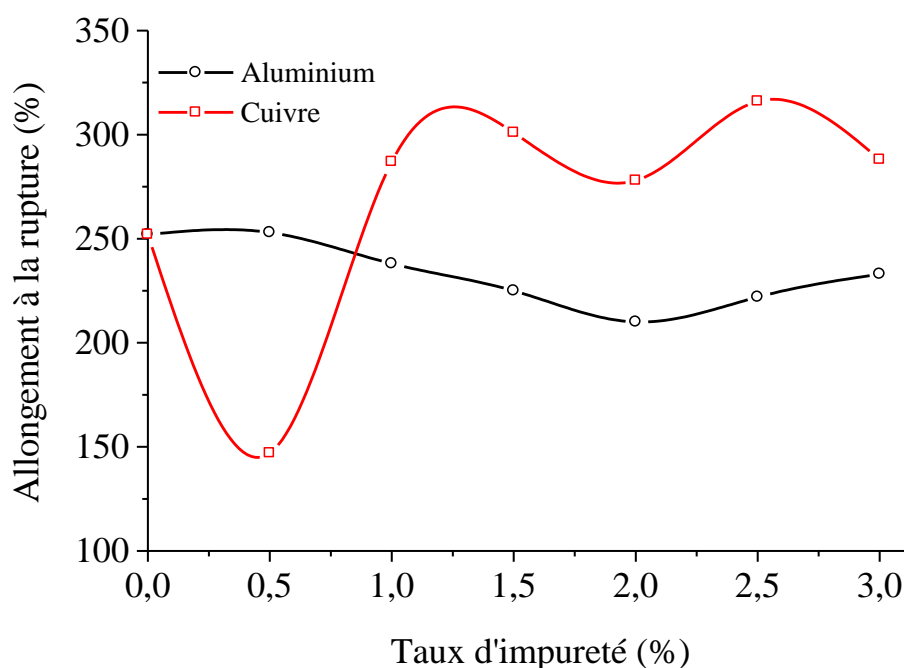


Figure V. 5 : Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux d'impureté.

La figure V.5 représente la variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux d'impuretés d'aluminium et de cuivre. Cette variation peut être décrite comme suit :

- Dans le cas des impuretés en aluminium, pour les taux variant de 0 à 1%, l'allongement à la rupture est constant (252%). A partir de ce taux, l'allongement diminue lentement jusqu'à 210% puis augmente jusqu'à 233% correspondant à un taux de défaut de 3%.
- Dans le cas du cuivre, l'allongement à la rupture diminue d'abord de 252% à 147% puis augmente rapidement et atteint 312% pour un taux d'impuretés de 1,2%. Au-delà de ce point, l'allongement diminue jusqu'à 278% puis augmente de nouveau et atteint 316% pour un taux de 2,5%. Ensuite, il diminue jusqu'à 288% correspondant à un taux de défauts de 3%.

b) Résistance à la traction

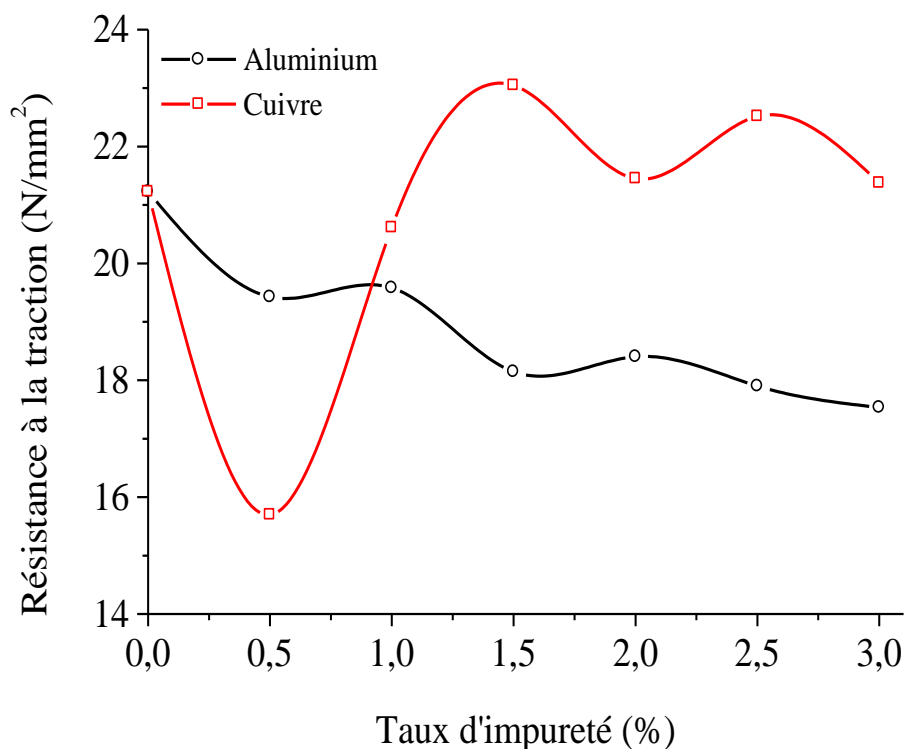


Figure V.6 : Variation de la résistance à la traction en fonction du taux d'impureté.

La variation de la résistance à la traction en fonction du taux de défauts est exposée à la figure V.6 pour l'aluminium et pour le cuivre. Cette variation peut être résumée comme suit :

- Dans le cas de l'aluminium, la résistance à la traction diminue de 21,23 N/mm² à 19,43 N/mm² pour un taux de 0,5% d'impuretés, puis devient pratiquement constante. Ensuite, elle diminue jusqu'à 18,15 N/mm² puis augmente à 18,40 N/mm² puis décroît rapidement jusqu'à 17,53 N/mm² correspondant à un taux de défauts de 3%.
- Dans le cas du cuivre, la résistance à la traction diminue brusquement de 21,23 N/mm² à 15,70 N/mm² puis augmente rapidement jusqu'à 23,07 N/mm² puis diminue à 21,45 N/mm² pour un taux d'impuretés de 2%. Ensuite elle augmente à 22,52 N/mm² puis diminue lentement à 21,38 N/mm² pour un taux de défauts de 3%.
- Nous remarquons de la caractéristique de la résistance à la traction a la même allure de celle de l'allongement à la rupture.

3. Variations des propriétés électriques du polymère en fonction de la température

a) Facteur de pertes diélectriques

La figure V.7 représente la variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température. Ces variations peuvent être résumées comme suit :

- Dans le cas du polymère sans impureté, le facteur de pertes diélectriques augmente de $4,28.10^{-2}$ à 20°C jusqu'à $66,75.10^{-2}$ correspondant à une température de 130°C .
- Dans le cas de l'aluminium, le facteur de pertes diélectriques augmente de $4,61.10^{-2}$ à 20°C jusqu'à $57,64.10^{-2}$ pour une température de 130°C .
- Dans le cas du cuivre, le facteur de pertes diélectriques augmente rapidement de $6,16.10^{-2}$ à 20°C jusqu'à $171,33.10^{-2}$ pour une température de 130°C .

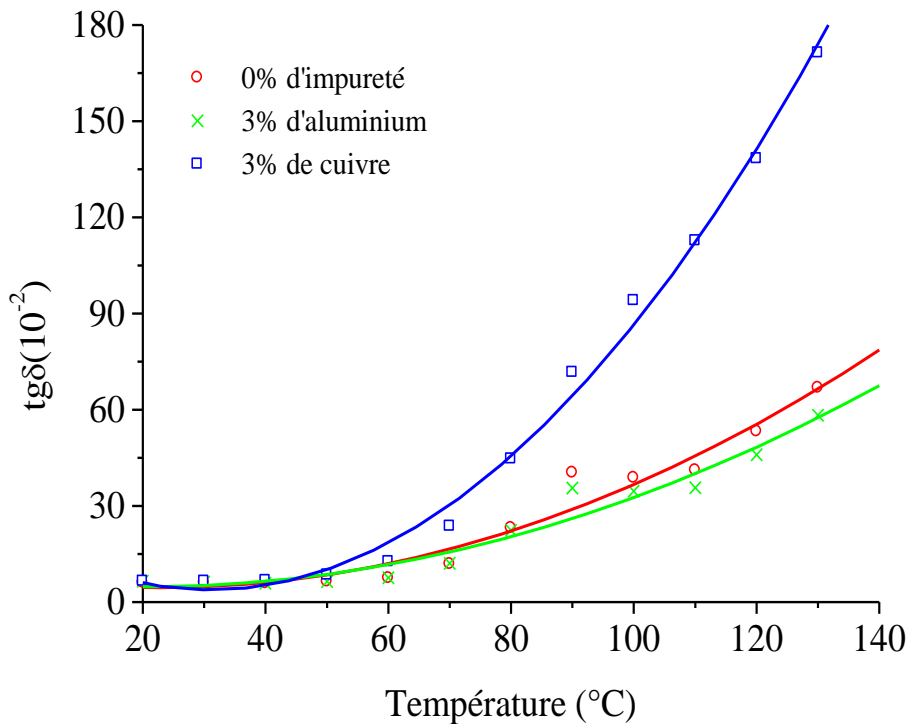


Figure V.7 : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température pour différents impuretés.

b) Permittivité

Les courbes de la figure V.8 représentent les variations de la permittivité en fonction de la température. Ces variations peuvent être expliquées comme suit :

- Dans le cas du matériau sans impureté, la permittivité augmente linéairement de 5,05 à 20°C jusqu'à 7,82 correspondant à une température de 69°C . Ensuite, elle augmente et atteint 8,62 à 100°C puis devient pratiquement constante.
- Dans le cas de l'aluminium, la permittivité augmente de 4,4 à 20°C jusqu'à 8,59 correspondant à 110°C , puis reste pratiquement constante.
- Dans le cas du cuivre, la permittivité augmente linéairement de 5,05 à 20°C jusqu'à 10,98 pour une température de 130°C .

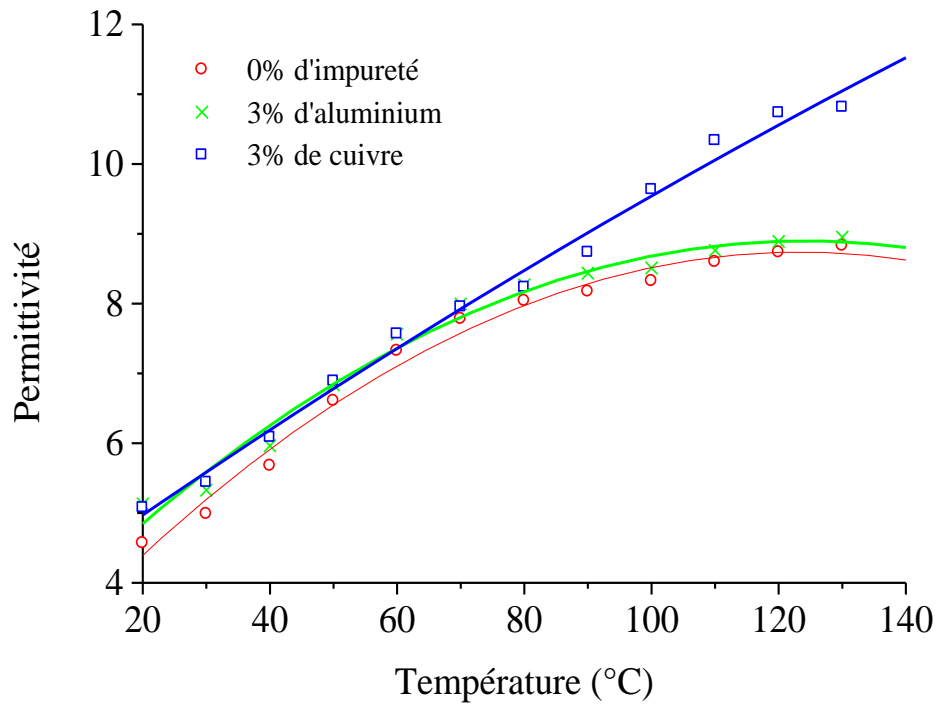


Figure V.8 : Variation de la permittivité en fonction de la température pour différentes impuretés.

c) Résistivité transversale

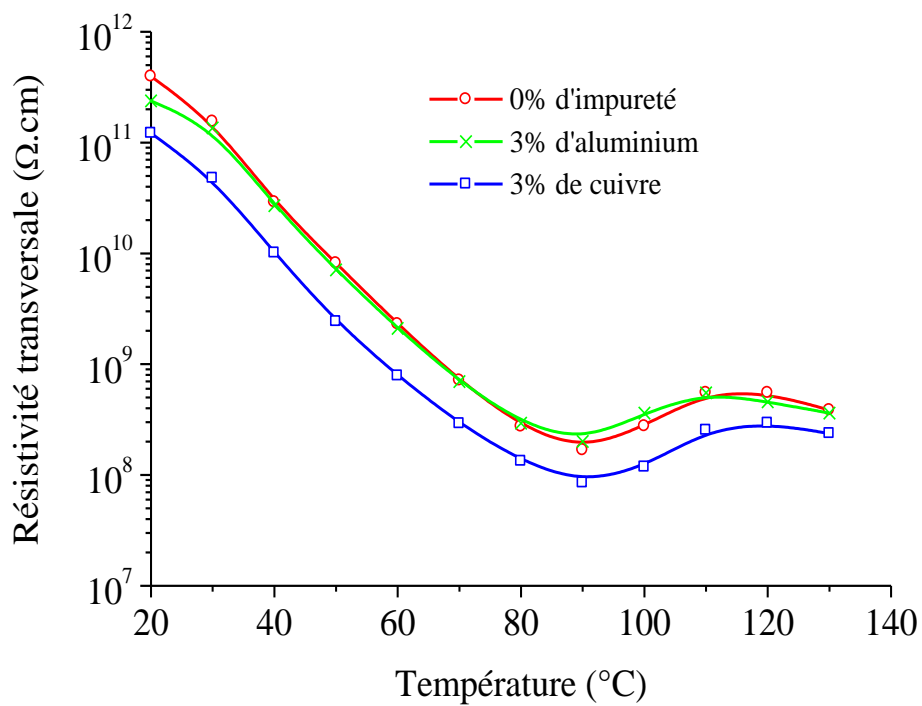


Figure V.9 : Variation de la résistivité transversale en fonction de la température pour différentes impuretés.

A la figure V.9 est exposée la variation de la résistivité transversale en fonction de la température. Ces variations peuvent être résumées comme suit :

- Dans le cas du PVC sans addition d'impuretés, la résistivité transversale diminue de $3,96.10^{11} \Omega.cm$ à $20^{\circ}C$ à $1,67.10^9 \Omega.cm$ correspondant à $90^{\circ}C$ puis augmente à $5,52.10^8 \Omega.cm$, ensuite diminue jusqu'à $3,62.10^8 \Omega.cm$ correspondant à une température de $130^{\circ}C$.
- Dans le cas de l'addition de 3% d'aluminium, la résistivité transversale diminue de $2,38.10^{11} \Omega.cm$ à $2,34.10^8 \Omega.cm$ correspondant à $90^{\circ}C$, ensuite augmente jusqu'à $5,15.10^8 \Omega.cm$, puis diminue jusqu'à $3,56.10^8 \Omega.cm$ pour une température de $130^{\circ}C$.
- Dans le cas d'ajout de 3% de cuivre, la résistivité transversale diminue rapidement de $1,22.10^{11} \Omega.cm$ à $8,5.10^7 \Omega.cm$ correspondant à $90^{\circ}C$ puis augmente à $2,54.10^8 \Omega.cm$ puis diminue légèrement à $2,36.10^8 \Omega.cm$ pour une température de $130^{\circ}C$.

4. Discussion

- Les impuretés ont un effet sur la rigidité diélectrique de l'isolant. Cette dernière dépend du taux et du type d'impureté. Dans certains cas, comme on peut le constater, l'addition d'impuretés conduit à une augmentation de la tenue diélectrique du polymère.
- Le facteur de pertes diélectriques dépend du taux et du type de défauts. Les valeurs obtenues sont très différentes pour l'aluminium et le cuivre.
- La permittivité varie en fonction du taux d'aluminium avec la présence d'un minimum très prononcé de 7,159. Elle est pratiquement constante dans le cas du cuivre.
- Les propriétés mécaniques dépendent du taux d'impuretés en cuivre. Elles sont pratiquement inchangées dans le cas de l'aluminium.
- Le facteur de pertes diélectriques augmente, en général, en fonction de la température et dépend du type d'impuretés.
- La permittivité augmente en fonction de la température. Pour les températures élevées, dans le cas du polymère sans addition d'impureté et avec 3% d'aluminium, on assiste à une saturation de la caractéristique traduisant une mobilité des porteurs de charge constante.

CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des défauts métalliques sur les propriétés du polychlorure de vinyle utilisé comme isolant dans les câbles de haute tension. Dans le mélange de polychlorure de vinyle et de ses différents adjuvants, des impuretés de cuivre et d'aluminium sous forme de poudre, ont été introduites avec différents taux. L'étude montre que l'addition de défauts influe sur les propriétés électriques et mécaniques du polymère. On assiste à une variation des propriétés électriques tels que la rigidité diélectrique, le facteur de pertes diélectriques, la permittivité, la résistivité transversale en fonction du taux de défauts. Ces propriétés électriques dépendent du type de défauts (cuivre ou aluminium). Les propriétés mécaniques tels que l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction dépendent du taux de cuivre. Leurs variations sont insignifiantes dans le cas des impuretés en aluminium. Le facteur de pertes diélectriques, la permittivité et la résistivité transversale varient de la température et dépendent du taux et du type d'impuretés.

Comme perspectives, on envisage de compléter ce travail par :

- La simulation pour faire une éventuelle comparaison entre les résultats obtenus dans cette dernière et ceux obtenus expérimentalement;
- Approfondir les résultats par une analyse physico chimique par la méthode d'analyse par spectrométrie infrarouge FTIR (un suivi par spectroscopie FTIR, des différents changements de structure des mélanges (la résine PVC, additifs et impuretés)), diffraction X, analyse thermique et microscope électronique à balayage (MEB), ...etc.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Asseur, « Polychlorure de vinyle », Techniques de l'Ingénieur, Am 3325, 1999.
- [2] J. Bost, « Matières plastiques », Collection Technique et Documentation, 1982.
- [3] C. Geigy, « Manuel des additifs du PVC », Heidelberg, Paris, 1971.
- [4] A. Chabloz, « Technologie des matériaux à l'usage des professions de l'électricité », édition Delta Spes, 1963.
- [5] S. Patrick, « PVC compounds and processing volume 15 », Rapra Technology Limited, 2004.
- [6] J. P. Arlie, « Les thermoplastiques de grand tonnage », édition Technip, 2000.
- [7] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, « Matériaux polymères (structure et application) », Hermes Science Publication, Paris, 2000.
- [8] Plastiques et élastomères de synthèse, rapport Plastmer, 1966.
- [9] Plastifiants et autres produits auxiliaires pour chlorure de vinyle, rapport Bayer, 1963.
- [10] J. Gossot, « Les matières plastiques, fabrication et technologie », édition Dunod Technique, 1977.
- [11] Matières plastiques, rapport Hoechst, Hostalit, 1972.
- [12] J. P. Trotignon, J. Verdu, « Matières plastiques : Structures, propriétés, mise en oeuvre et normalisation », Nathan, Paris, 1988.
- [13] ISO 472, plastiques, vocabulaire, 1988.
- [14] L. Garrido, L. M. Ibarra, C. Marco, « Ciencia y tecnología de materiales poliméricos », Edición Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Vol. 2, Madrid, 2004.
- [15] P. Verrier, « Plastifiants », Techniques de l'Ingénieur A 3231, 1992.
- [16] J. T. Van Oosterhout, M. Gilbert, « Interactions between PVC and binary or ternary blends of plasticizers. Part I PVC/plasticizer compatibility », Polymer, Elsevier, 2003.
- [17] L. R. Devalle and M. Gilbert, « PVC/plasticizer compatibility : Evaluation and its relation to processing », Journal of Vinyl Technology, pp. 222-225, 1990.
- [18] L. Carette, « Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs », Techniques de l'Ingénieur, A 3236, Paris, 1993.

- [19] M. L. Augier, « Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/Bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité », Thèse de Doctorat, INP Toulouse, 2007.
- [20] B. Rico, M. M. Gomis, « Tecnología de polímeros », Edición Universidad de Alicante, 2012.
- [21] J. Pereira, R. Deanin, « Fillers for vinyl plastisols », Proceedings of the 46th Annual Technical Conf. Atlanta, 1988
- [22] W. Titow, « PVC Technology, properties, processing and application », Elsevier Applied Science, 1985.
- [23] Chlorure de vinyle, rapport AFOVYL, OVC, 1959.
- [24] J. Verdu, « Adjuvants, stabilisants », Techniques de l'Ingénieur A 3232. AS.I, 1976.
- [25] L. Boukezzi, « Influence de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », Thèse de Doctorat, ENP, 2007.
- [26] Y. T. Soheir, N. A. Jeannette, W. S. Magdy, « Thermal and mechanical behaviour of flexible Poly (vinyl chloride) mixed with some saturated Polyesters », Polymer Degradation and Stability, Vol.91 pp. 385-392, 2006.
- [27] N. Leonard, « Encyclopedia of PVC », Edition Marcel Dekker, New York, 1998.
- [28] M. Nedjar, A. Beroual, A. Boubakeur, « Influence of thermal aging on the electrical properties of poly (vinyl chloride) », J. Appl. Polymer Science, Vol. 102, pp. 4728-4733, 2006.
- [29] J. Dupuy, « Synthèse de nouveaux matériaux catalyseurs pour polymérisation de l'éthylène », Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 1994.
- [30] M. Soustelle, « Cinétique chimique : Eléments fondamentaux », Lavoisier, Paris, 2001
- [31] C. Bonnelle, G. Blaiz, L. Gressus, D. Tréheux, « Les isolants », Lavoisier, Paris, 2010.
- [32] D. William, J. Callister, « Science et génie des matériaux », édition Dunod, Québec, 2001.
- [33] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, « Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse, 1999.
- [34] Y. Quéré, « Physique des matériaux », édition Ellipses Marketing, Paris, 1997.

- [35] N. Millot, J. C. Niepce, « Cristallographie géométrique », Lavoisier, Paris, 2014.
- [36] A. Cornet, F. Hlawka, « Propriétés et comportements des matériaux : Science des matériaux », édition Ellipses Marketing, Paris, 2010.
- [37] A. K. Anthony, M. K. Kevin, « Crystallography and crystal defects », 2nd Edition, John Wiley and Sons, 2012.
- [38] A. Sekkal, « Etude AB INITIO des propriétés physiques et les effets des défauts dans les composés intermétalliques à base de terre rare », Thèse de Doctorat, Université Abou Belkaid, Tlemcen, 2014.
- [39] B. B. Patra, B. Samantray, « Engineering chemistry I », Dorling Kibdersky, India, 2011.
- [40] P. Darpan, « Compétition science vision », Edition Mahendra Jain, 1999.
- [41] M. Gerl, J. P. Issi, « Traité des matériaux. Physique des matériaux », édition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [42] R. O. Simmon, R. W. Ballufi, International conference on lattice defects. Kyoto, 1962.
- [43] H. L. Bhat, « Introduction to crystal growth : Principles and practice », Taylor and Francis Groupe, 2014.
- [44] C. Kittel, « Physique de l'état de solide », Dunod, Paris, 1998.
- [45] G. Pacchioini, C. Skuja, « Defects in SiO₂ and related dielectrics : Science and technology », Springer Science and Business Media, BV, 2000.
- [46] H. Meher, « Diffusion in solids: Fundamentals methods, Materials, Diffusion-Controlled processes », Springer Science et Business Media, 2007.
- [47] P. Robert, « Matériaux de l'électrotechnique », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1979.
- [48] J. L. Martin, « Dislocation et plasticité des cristaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2000.
- [49] L. Kubin, « Imperfections cristallines hors surface ». Techniques de l'Ingénieur, 1987.
- [50] C. Lemaitre, « Joint de grain : Les propriétés physico-chimiques des matériaux de construction », Eyrolles, 2012.
- [51] M. Dupeux, « Aide-mémoire Science des matériaux », Dunod, Paris, 2004.

- [52] M. Nedjar, « Evaluation de la tenue diélectrique à court et à long termes des polymères utilisés dans des dispositifs haute tension », Thèse de Doctorat d'Etat, UMMTO, 2003.
- [53] N. Yoshimura, M. S. A. A. Hamman, M. Nishida, F. Noto, « Effect of microvoids on V-t characteristics and tree growth in crosslinked polyethylene », IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 342-351, 1978.
- [54] J. P. Crine, « Influence of insulation morphology, impurities and oxidation on cables electric properties », IEEE Proceeding of the 2nd International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, Vol.2, pp. 451-454, 1988.
- [55] J. P. Crine, S. Haridoss, « Impurities in electrical trees grown in field-aged cables », IEEE Annual Report of Conference on the Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 94-100, 1988.
- [56] J. L. Parpal, J.P. Crine, « Study of semiconductor impurity diffusion in XLPE cable insulation under electrical aging », IEEE, Power Cable and Accessories 10 kV-500 kV, pp. 153-156, November 1993.
- [57] S. Péliou, « Impurities in XLPE cables », IEEE Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 339-342, Toronto Canada, June 3-6, 1990.
- [58] S. Péliou, S. St-Antoine, « Influence of cable processing on the insulation impurity content », IEEE Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 97-100, Arlington, Virginia USA, June 7-10 1998.
- [59] J. Perez, L. Monnerie « Physique et mécanique des polymères amorphes », Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1992.
- [60] R. Koopmans, « Défauts d'extrusion », Techniques de l'Ingénieur, am3657, 2002.
- [61] C. Combeaud, « Etude des instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène », Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [62] K. Hans-Henning , N. Heymans, J. G. Plummer et P. Decroly, « Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [63] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères, tome 1. Structure. Fabrication, emploi », Presses Inter Polytechnique, 2005.
- [64] Institut français du pétrole. Colloque, « Les polymères organiques utilisables à températures élevées : Application, durabilité, environnement », édition Technip, 1983.

- [65] N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, « Anelastic and dielectric effects in polymeric solids », Dover Publication Edition, New York, 1991.
- [66] Y. Anada, « Diversity of ion path in low density polyethylene solid », Macromolecular Symposia, pp. 228-231, 2006.
- [67] Y. Anada, « Crystal growth and ion motion in polyethylene », Proceedings of 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium. Chiang Mai, Thailand, 2009.
- [68] Y. Anada, « Direct current conductivity and ion motions in polyvinyl chloride », Journal of Polymers Science Part B : Polymer Physics Vol.40, Issue 2, pp. 226-235, 2002.
- [69] J. G. Drobny, « Polymers for electricity and electronics : Materials, properties, and applications », Edition John Wiley & Sons, 2012.
- [70] C. Souillard, « Impact de la microstructure chimique sur la mobilité moléculaire des élastomères en régime linéaire », Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 2015.
- [71] P. Hedvig, « Dielectric spectroscopy of polymers », Akademiai Kiado, 1977.
- [72] L. A. Dissado, J. C. Fothergill, « Electrical degradation and breakdown in polymers », G. C. Stevens, 1992.
- [73] S. Jakani, « Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé », Thèse de Doctorat, Université Paris Sud-Orsay, 2004.
- [74] J. C. Dubois, « Propriétés diélectriques des plastiques », Techniques de l'Ingénieur, am3140, Paris, 2001.
- [75] M. E. Baird, « Electrical properties of polymeric materials », Edition Plastics Institute of America, 1973.
- [76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, « Physique des solides », EDP Science, Paris, 2002.
- [77] D. Tainoff, « Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 2009.
- [78] D. Godshall, G. Wilkes, R. K. Krishnaswamy and A. M. Sukhadi, « Processing structure – property investigation of blown HDPE films containing both machine and transverse direction oriented lamellar stacks », Polymer, Vol. 44, pp. 5397-5406, 2003.
- [79] Z. P. Bazant, « Scaling of Structural Strength », Edition Elsevier, 2005.

- [80] F. Rabah, « Etude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique », Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2012.
- [81] J. Frenkel, « Zur theorie der elastizitätsgrenze und der festigkeit kristallinischer körper », Zeitschrift für Physik, Vol. 37, Issue 7, pp. 572-609, 1926.
- [82] J. Philibert, V. Alain, B. Yves, P. Combrade, « Métallurgie du minerais au matériau », Edition Masson, 2002.
- [83] P. Hähner, B. Karlheinz, and M. Zaiser, « Fractal dislocation patterning during plastic deformation », European Commission, Joint Research Centre, I-21020 Ispra (Va), Italy Max-Planck-Institut für Metallforschung, Heisenbergstrasse 1, D-70569 Stuttgart, Germany, 1998.
- [84] G. I. Taylor, « The mechanism of plastic deformation of crystals », Part I, Proc. Roy. Soc., pp. 145-362-387, 1934.
- [85] D. Sornette, « Crystals phenomena in natural science : chaos, fractal, selforganization, and disorder : concepts and tools », Springer, 2000.
- [86] J. P. Couzinié, B. Décamps, L. Priester, « Les joints de grains réel-effet mécanique », Techniques de l'Ingénieur, M4013, Paris, 2012.
- [87] L. Priester, « Joint de grains et plasticité cristalline », édition Lavoisier, 2011.
- [88] A. E. Langroudi, « Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1999.
- [89] J. M. Haudin, « Structure et morphologie des polymères semi-cristallins : Introduction à la mécanique des polymères », Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1995.
- [90] A. Peterlin, « Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene », Journal of Material Science, Vol. 6, pp. 490-508, 1971.
- [91] A. Pawlak, « Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene », Polymer, Vol. 48, pp. 1397-1409, 2007.
- [92] L. Lin, A. S. Argon, « Structure and plastic deformation of polyethylene », Journal of Materials Science, Vol. 29, pp. 294-323, 1994.

- [93] A. Dahou, « Comportement plastique et textuel de déformation des polymères semi-cristallins en réaction uniaxiale et en cisaillement », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et Génie des Matériaux, Nancy, 1994.
- [94] C. G'Sell, A. Dahoun, « Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation », *Materials and Engineering*, A175, pp. 183-199, 1994.
- [95] J. M. Haudin, C. G'Sell, « Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins : Introduction à la mécanique des polymères », INPL de Lorraine, Nancy, pp. 251-273, 1995.
- [96] F. J. Balta-Calleja, A. Peterlin, « Plastic deformation of polypropylene. IV. Mechanism and Properties », *Journal of Macromolecular Science-Physic*, B4 (3), pp. 519-540, 1970.
- [97] J. Petermann, J. M. Schuttz, « Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene », *Journal of Materials Science*, Vol. 13, pp. 50-54, 1978.
- [98] P. Béguélin, « Approche expérimentale du comportement mécanique des polymères en sollicitation rapide », Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1996.
- [99] E. Kramer, « Microscopic and molecular fundamentals of crazing », *Crazing in Polymers*, H. H. Kausch, Springer, Berlin/Heidelberg, 1983.
- [100] W. Döll, L. Könczöl, « Micromechanics of fracture under static and fatigue loading : Optical interferometry of crack tip craze zones », *Crazing in Polymers*, Vol.2, H. H. Kausch, Springer, Berlin/Heidelberg, pp. 137-214, 1990.
- [101] R. Schirrer, « Optical interferometry running crack tip morphologies and craze materials properties », *Crazing in Polymers Vol.2*, H. H. Kausch, Springer, Berlin/Heidelberg, pp. 215-261, 1990.
- [102] R. Schirrer, C. Fond, « Quelques aspects de la rupture des polymères : Craquelures, micro-cisaillement et renforcements aux chocs », *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, pp. 1027-1042, 1995.
- [103] A. S. Argon, J. G. Hannoosh, « Initiation of crazes in polystyrene », *Philosophical Magazine*, Vol. 36, pp. 1195-1216, 1977.
- [104] A. S. Argon, M. M. Salama, « Growth of crazes in glassy polymers », *Philosophical Magazine*, Vol. 36, pp. 1217-1234, 1977.
- [105] A. Peterlin, « Polymer fracture », H. H. Kausch, Springer-Verlag, New York, 1978.

- [106] G. Stoclet, « Etude de la structure à différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables : l'Acide poly(lactique) », Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, 2009.
- [107] E. Kramer, L. Berger, « Fundamental processing of craz growth and fracture », *Crazing in Polymers* vol.2, H. Kausch, Springer, Berlin/Heidelberg, pp.1-68, 1990.
- [108] J. Perez, « Defect diffusion model for volume and enthalpy recovery in amorphous polymers », *Polymer Journal*, Vol.29, pp. 483-489, 1998.
- [109] J. Perez, I. Y. Cavaille, « Temperature dependence of molecular dynamics in amorphous polymers through the rubber glass transition », *Journal of Non Crystal Solids*, pp. 1028-1036, 1994.
- [110] J. B. C. Wu, J. C. M. Li, « Slip processes in the deformation of polystyrene », *Journal of Materials Science* 11, pp. 434-444, 1976.
- [111] J. C. M. Li, « Behavior and properties of shear bands », *Polymer Engineering and Science*, Vol. 24, pp. 750-760, 1984.
- [112] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schamachtenberg, « *Plastics materials sciences* », Hanser Verlag, 2002.
- [113] G. W. Ehrenstein, R. P. Theriault, « *Polymeric materials : Structure, properties, applications* », Hanser Gardner Pubns, pp. 67-78, 2001.
- [114] O. Zaki, « Contribution à l'étude et à la modélisation des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2008.
- [115] J. Martin, « Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale », Thèse de Doctorat, Paul-Verlaine de Metz, 2009.
- [116] J. Verdu, « *Traité des matières plastique : Action de l'eau* », Techniques de l'Ingénieur, A3165, 1985.
- [117] J. L. Charvolin, « *Conception des pièces plastiques injectées* », édition Lavoisier, 2013.
- [118] Fiche Technique du Palatinol, 711. BASF, 1996.
- [119] A. Jimenez, J. Lopez, A. Iannoni, J. M. Kenny, « Formulation and mechanical characterization of PVC plastisols based on low-toxicity additives », *Journal of Applied Polymer Science* 81, No.8, pp. 1881-1890, 2001.

- [120] G. Wypych, « Handbook of plasticizers », Edition William Andrew, Toronto Canada, 2004.
- [121] W. H. Starnes and S. Girois, « Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride) : The current statue », chapitre publié dans Polymer Year Book, 1994.
- [122] J. L. Gardette, S. Gaumet et J. Lemaire, « Photooxidation of poly(vinyl chloride) : A reexamination of the mechanism », Macromolecules, Vol. 22, pp. 2576-2581, 1989.
- [123] C. Decker, « Degradation and stabilization of PVC », Edition Elsevier Applied Science, pp. 81-136, 1984.
- [124] CEI 60502-2, câbles d'énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions assignées de 1 kV ($U_m = 1,2$ kV) à 30 kV ($U_m = 36$ kV) – Partie 2 : câbles de tensions assignées de 6 kV ($U_m = 7,2$ kV) à 30 Kv ($U_m = 36$ kV).
- [125] Fiche technique, PVC resin grade SE 1200, Shintech, USA, 2002.
- [126] Fiche technique, Di-Iso Decyl Phtalate stabilisé au Bio-Phénol, Plastimed, Tunisie, 2003.
- [127] C.E.I. 540, « Méthodes d'essais pour les enveloppes isolantes et les gaines des câbles électriques rigides et souples (Mélanges élastomères et thermoplastiques) », Edition 1983.
- [128] Norme NFC EN 60317-0-1, Spécifications pour types particuliers de fils de bobinage. Partie 0 : Prescriptions générales, section, fil de section circulaire en cuivre émaillé, juin 2000.
- [129] 2830/2831 Precision Oil and Solid Dielectric Analyzer : Operating Instructions, 2012.
- [130] Norme CEI 60243-1, « Rigidité diélectrique des matériaux isolants. Méthodes d'essai. Partie 1 : essais aux fréquences industrielles », 1998.
- [131] VDE 0303 –2, « Tension disruptive et rigidité diélectrique », 1974.