

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou



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

Mémoire de Fin d'Etudes
MASTER ACADEMIQUE
Spécialité : **Réseaux Electriques**

Présenté par

Samir AIT HADI

Thème

**Effet de la contrainte thermique sur les
propriétés diélectriques de la résine
époxyde utilisée dans l'isolation des
machines électriques**

Mémoire soutenu publiquement le 29 septembre 2014 devant le jury composé de :

M. Boukhalfa AIT MENGUELLET

Maitre assistant classe A, UMMTO, Président

M. Mohand Amokrane HANDALA

Maitre de conférences classe A, UMMTO, Rapporteur

Mlle. Nora KIRECHE

Maitre assistante classe A, Université de Bouira, Examineur

M. El Hadi BELHITECHE

Doctorant, UMMTO, Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur M.A. Handala Maître de conférences classe A U.M.M.T.O pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant de m'encadrer pour ses conseils tant au niveau scientifique et technique, je le remercie chaleureusement.

Je remercie particulièrement Monsieur E. Belhiteche pour sa motivation et pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de ce travail pour sa gentillesse aussi.

De même je tiens à remercier le directeur de l'entreprise Electroindustries, qui m'a donné son accord et permis de réaliser les essais en rapport avec ma présente étude au sein de ses laboratoires, ainsi à tout les travailleurs que j'y ai connus Madame T.A.B.E.T, Monsieur Djidja et ui m'ont à leurs tour fait bénéficier de leurs expérience professionnelle.

Que les membres de jury trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A la mémoire de mon cher père, ma chère mère à
qui je souhaite une longue vie.*

A mon cher frère Nafaa.

A ma chère sœur Lynda son mari et ses enfants

*A ma tante Horia et à toute ma famille, cousins
cousines, oncles et tantes.*

*A mes ami(e)s sur tout à T.hakim, A.ghiles
, H.amar, H.samir, M.mh said.*

Samir

Sommaire

Introduction générale1

Chapitre I : Généralités sur les isolants

I.1.introduction2

I.2. Définition d'un isolant2

I.3. types d'isolants utilisés dans l'industrie électrique3

I.4.types d'isolants.....3

I.4.1.Isolants liquides3

I.4.2. Isolants gazeux4

I.4.2.1.Critères primaires de sélection5

I.4.3. Isolants solides5

I.4.4. Classifications thermiques des isolants7

I.4.5.1 Les polymère8

I.4.5.2. Polymérisation.....8

I.4.5.3. Les principaux polymères9

I.4.5.4. Classification10

I.4.5.5. Propriétés des polymères thermodurcissables.....11

I.4.5.6. Influence de la température sur les isolants17

I.4.5.7.Principe de la détermination de l'endurance thermique des isolants solides17

I.5.Conclusion19

Chapitre II : Notions sur la dégradation des isolants solides

II.1.Introduction	20
II.2. Vieillissements	20
I.2.1. Vieillissement physique	20
II.2.1.1. Avec transfert de masse	21
II.2.1.2. Sans transfert de masse.....	21
II.2.2. Vieillissement chimique	21
II.2.2.1. Vieillissement électrique	22
II.2.2.2. Vieillissement climatique	22
II.2.2.3. Vieillissement thermique en présence d'oxygène.....	22
II.2.2.4. Vieillissement par hydrolyse	23
II.2.2.5. Vieillissement radiochimique	23
II.2.2.6. Vieillissement biochimique	24
II.2.2.7. Vieillissement mécano chimique	24
II.3. Méthodes d'étude et lois de vieillissement	24
II.3.1 Méthodes d'étude de vieillissement électrothermique	24
II.3.2 .Lois de vieillissement thermique et électrique	26
II.3.2.1.Vitesse de dégradation.....	29
II.4.Conclusion.....	29

Chapitre III : matériaux et dispositifs expérimentaux

III.1.Définition	30
III.2. Constituants des polymères époxydes	31
III.3. La réticulation.....	33
III.4.Mise en œuvre du thermodurcissable	33
III.5. Propriétés de la résine époxyde	33
III.6.Utilisation des résines	34
III.7.Dispositifs expérimentaux	36
III.7.1.Etude de vieillissement thermique	36
III.7.2. Mesure des paramètres diélectriques	36
III.7.3.Etude des courants de décharge	37
III .7.4. Analyse optique	39
III.7.5.Mesure de perte de masse	39
III.8.Conclusion	40

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction	41
IV.2. Mesure des propriétés diélectriques	41
IV.2.1.La permittivité relative.....	41
IV .2.2. Facteur de pertes diélectriques	43

IV.2.3 Résistivité transversale	44
IV.3. Etudes de courant de décharge	46
IV.4. Analyse microscopique	47
IV.5. Essai de perte de masse	50
Conclusion	51
Conclusion générale	53

Bibliographie

Introduction générale

Introduction générale

Dans le domaine du génie électrique, les matériaux isolants sont utilisés pour assurer une fonctionnalité optimale des équipements tout en garantissant la sécurité des biens et des personnes. Généralement, la durée de vie des isolants conditionne la durée de vie de l'appareillage. Ceci explique les nombreuses études consacrées aux effets des contraintes électriques et thermiques sur les isolants en général et les polymères en particulier. Ces matériaux qui, actuellement, prennent une place de plus en plus importante dans l'isolation, tendent à s'imposer dans l'industrie électrotechnique. Parmi les nombreuses familles qui constituent ce type de matériaux on trouve les résines époxydes qui feront l'objet de cette étude. Ce sont des polymères thermodurcissables, résultant d'une réaction de polyaddition entre une résine époxydique et un durcisseur de type anhydride d'acide ou amine.

Les résines époxydes sont des matériaux utilisés depuis plusieurs dizaines d'années en électrotechnique. Elles sont largement employées dans la constitution des supports de circuits imprimés et l'isolation de certains transformateurs. Elles sont intégrées dans les dispositifs en moyenne et haute tension, dans lesquels elles assurent un double rôle de support mécanique et isolation électrique. Elles sont connues pour leurs caractéristiques mécaniques élevées, leur facilité de mise en œuvre et leur excellente stabilité aux ultra- violets. Cependant, quand elles sont soumises à une contrainte thermique (échauffement), elles présentent des défaillances à long terme.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de la contrainte thermique sur les propriétés diélectriques de la résine époxyde. Les essais ont été réalisés au Laboratoire de Physique de l'Entreprise Electro-Industrie d'Azazga et au Laboratoire de Haute Tension du Département Electrotechnique. Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques généralités sur les isolants et polymères thermodurcissables en général, et quelques aspects fondamentaux concernant leurs propriétés structurales, optiques, électriques et mécaniques.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les différents types et notions de vieillissement et de dégradation de l'isolant solide, ainsi que les différentes lois et méthodes de vieillissement.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les dispositifs expérimentaux et les essais effectués sur le matériau utilisé.

Nous présenterons dans le dernier chapitre les différents résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les isolants

I.1. introduction

La conception et le fonctionnement d'un équipement électrique dépend des matériaux disponibles. Les propriétés des isolants jouent un rôle crucial dans la construction des appareils électriques.

Avant, l'isolation utilisée dans les machines électriques était souvent assurée par du coton ou du papier imprégné de vernis spécial. Aujourd'hui, on utilise de plus en plus des isolants synthétiques pour les machines de moyenne et grande puissance.

Les isolants utilisés par la distribution de l'électricité sont des isolants souples (caoutchouc, papier et produits thermoplastiques). Ces isolants doivent être utilisés à des températures élevées afin de leur assurer une durée de vie très longue.

Dans ce chapitre, nous examinerons les propriétés des isolants solides.

I.2. Définition d'un isolant

Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée : (10^8 à 10^{16}) $\Omega \cdot m$, car ils contiennent très peu d'électrons libres. Un isolant est caractérisé par ses propriétés électriques, mécaniques, chimiques et thermiques. Un bon isolant ne devrait pas laisser passer le courant lorsqu'il est soumis à une tension continue. Autrement dit, sa résistance en CC doit être infiniment grande. Cependant, en pratique, un courant de fuite très faible circule dans tous les matériaux isolants utilisés en HT continue. Le courant passant à travers un isolant en HT continue est également constant et est appelé courant résiduel. En HT alternative, n'importe quel matériau isolant laisserait passer un courant capacitif.

Les isolants sont utilisés pour :

- assurer une séparation électrique entre des conducteurs portés à des potentiels différents afin de diriger l'écoulement du courant dans les conducteurs désirés → protection des personnes et des équipements ;
- supporter les éléments d'un réseau électrique et les isoler les uns par rapport aux autres et par rapport

À la terre ;

- remplir les fonctions de diélectrique d'un condensateur. [1]

I.3. Types d'isolants utilisés dans l'industrie électrique

a) Isolants naturels :

-minéraux.

-organiques.

b) Isolants synthétiques :

-matières plastiques

-élastomères.

-composites.

I.4. Types isolants

- liquides

- gazeux.

- solides.

I.4.1. Isolants liquides

Les isolants liquides présentent l'avantage de se régénérer après un claquage ; ils servent aussi au refroidissement par convection ou par évaporation (les isolants liquides ont généralement une bonne

Conductivité thermique). Ils sont utilisés seuls ou bien ils imbibent un isolant solide dont ils remplissent les vides.

● Huiles minérales

Dérives du pétrole, utilisées dans les transformateurs, les disjoncteurs, les condensateurs et les câbles.

Propriétés :

- rigidité diélectrique : $G \approx 9$ à 10 kV/mm
- facteur de dissipation : $\tan\delta = 4.10^{-4}$
- permittivité relative : $\epsilon_r = 4$ à 6 . [2]

● Huiles synthétique

Huiles chlorées : ininflammables (pas de risque d'incendies), utilisées pour les transformateurs, les disjoncteurs, les condensateurs.

Huiles silicones : résistent a des températures élevées, prix élevés.

Huiles végétales (ricin) : plastifiant dans la fabrication des vernis et des résines.

● Vernis

Ce sont des associations résine + solvant + siccatif. Utilises pour l'imprégnation des bobinages

I.4.2. Isolants gazeux

Le gaz le plus abondant et le plus utilisé dans l'isolation électrique (postes classiques, lignes aériennes, électrostatiques,...) est l'air. Cependant, d'autres gaz tels que l'azote (N_2), le dioxyde de carbone (CO_2) et sur tout l'hexafluorure de soufre (SF_6) connaissent un succès grandissant dans le domaine des systèmes haute tension (postes blindés, câbles a isolation gazeuse, etc.). Leur utilisation a permis d'améliorer la fiabilité des systèmes et d'en réduire leurs poids et dimensions et diminuant la distance entre les conducteurs, et par conséquent, l'espace occupé par ces systèmes .cela est comparable en comparant un poste classique (isolé a l'air) a un poste blindé (isolé au gaz SF_6).[1]

I.4.2.1. Critères primaires de sélection

Il s'agit entre autre de :

- _ Non toxicité
- _ Température de liquéfaction
- _ Stabilité chimique

I.4.3. Isolants solides :

Le rôle principal des isolants solides est de s'opposer au passage du courant électrique, mais ils servent aussi à maintenir mécaniquement les conducteurs dans des conditions bien déterminées (isolateurs de ligne).

Le taux d'utilisation de ces isolants varie selon le besoin. Dans certains cas la quantité d'isolants solide utilisée est très réduite (ligne aériennes en conducteurs nus). Mais la préoccupation de réduire l'encombrement des systèmes électriques, conduit à rapprocher les conducteurs, et par conséquent à augmenter leur isolation et les maintenir rigidement en place pour éviter qu'il se mettent en contact sous l'effet de leurs propres poids, des déformations, ou des forces extérieures. Les isolants solides peuvent être employés seuls (câble à isolation synthétique extrudée), en association de plusieurs solides (bobinage réalisé en fil émaillé imprégné de résine thermodurcissable) ou en association d'un solide et d'un liquide (isolation en papier imprégné d'huile minérale pour les transformateurs hautes tensions)

Afin d'assurer l'isolation des différents systèmes électriques, divers isolants solides sont utilisés :

● Isolants naturels :

a) Minéraux :

- Verres : sable siliceux + chaux + soude. Utilisés pour les isolateurs. Résistent à la chaleur et aux agents chimiques.

Propriétés : $T_{max} = 400 \text{ à } 500 \text{ } ^\circ\text{C}$; $G \approx 7 \text{ kV/mm}$; $\tan\delta = 0,02 \text{ à } 0,04$; $\epsilon_r = 7$.

- Céramiques : argile + quartz + fondants + oxydes métalliques. Utilisées dans les isolateurs de lignes aériennes et d'antennes, les supports d'inductances HF et UHF, les condensateurs HF, les composants piézo-électriques.

Propriétés : $T_{max} = 200$ a 500 °C ; $G \approx 10$ a 20 kV/mm ; $\tan\delta = 5.10^{-4}$ a $1,2.10^{-2}$; $\epsilon_r = 10$ a 3000 . [2]

- Mica et produits micacés : silicates hydrates de métaux alcalins. Utilisés pour l'isolation à haute température des radiateurs de composants de puissance (feuilles de mica).

Propriétés: $T_{max} = 500$ a 1000 °C; $G \approx 210$ a 240 kV/mm; $\tan\delta = 3.10^{-4}$ a 26.10^{-4} ; $\epsilon_r = 6$ a 7 . [2]

b) Organiques :

- Papiers : cellulose extraite du bois ou de l'alfa. Imprégnés de diélectrique liquide pour éviter l'absorption d'eau, ils sont utilisés dans les transformateurs secs et les condensateurs.

Propriétés :

$T_{max} = 105$ °C ; $G \approx 50$ a 80 kV/mm (papier sec) ; 100 kV/mm (papier imprégné d'huile)
 $\tan\delta = 2.10^{-3}$ a 4.10^{-3} ; $\epsilon_r = 4$ a 6 .

- Textiles : coton, soie naturelle, fibres artificielles. Rubans, toiles pour l'isolation, de conducteurs de faible diamètre, bobines.

Propriétés : $T_{max} = 90$ a 120 °C ; $G \approx 5$ a 10 kV/mm ; $\epsilon_r = 3$.

- Caoutchouc : résine naturelle, latex de l'hévéa. Isolation de conducteurs et de câbles.

Propriétés: $T_{max} = 60$ °C; $G \approx 20$ a 30 kV/mm; $\epsilon_r = 3$. [2]

● Isolants synthétiques : matières plastiques

Une matière plastique est le résultat d'un mélange qui comprend :

- une résine de base ou polymère, obtenue à partir de réactions chimiques complexes de

Polymérisation effectuées sur des matières de base :

- dérivés du pétrole ou du charbon ;

- calcaires, sable, fluorures, sels marins ;

- bois.

Les procédés de fabrication des matières plastiques sont principalement basés sur des traitements à

Haute température, sous des pressions élevées.

a) Caractéristiques des matières plastiques :

- très bonne rigidité diélectrique : toujours ≥ 10 kV/mm;
- résistivité élevée : $10^8 \leq \rho \leq 10^{17} \Omega\text{m}$;
- faibles pertes diélectriques ;
- propriétés mécaniques inférieures à celles des métaux mais pouvant être améliorées par les procédés de fabrication (charges).

b) Matières plastiques utilisées en électrotechnique

Bakélite, Epoxydes, PVC, Polyéthylène, Téflon.

I.4.4. Classifications thermiques des isolants

Les isolants sont classés suivant la température maximale en dessous de laquelle ils ont une durée de vie d'une dizaine d'années. [2]

Classe	Température max. (°C)
Y	90
A	105
E	120
B	130
F	155
H	180
C	>180

Tab 1 : classifications thermiques des isolants [15]

I.4.5.1 Les polymères

Définition

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelées motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère.

Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) représente le degré de polymérisation. Si ce degré est élevé, on parle de hauts polymères par contre s'il est faible, le composé est une oligomère.

Le nom des polymères est généralement dérivé de celui du monomère en ajoutant le préfixe poly Exemple : polyéthylène, poly (acide glycolique), polytétrafluoroéthylène, polyimideetc. Une macromolécule est caractérisée par sa masse molaire M qui est en rapport avec le degré de polymérisation x représentant le nombre d'unités de la répétition dans la macromolécule par la relation suivante :

$$M = x M_0$$

Où M_0 est la masse molaire de l'unité de la répétition [3]

I.4.5.2. Polymérisation

Procédé de transformation d'un monomère en un polymère (polymérisation) ou d'un mélange de deux (ou plus) monomères en un copolymère (copolymérisation).

La réaction qui conduit à la formation des polymères est la polymérisation. Il existe de multiples types de polymérisation. Nous nous contenterons d'expliquer deux sortes importantes.

a) Polymérisation en chaîne: Les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie: le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes :

-l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère);

- la propagation (croissance des chaînes de polymère par additions successives);
- la terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes).

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active.

b) Polymérisation par condensation : au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. [3]

I.4.5.3. Les principaux polymères

Le nombre de polymères que l'on peut fabriquer est très important. Il est habituel de les classer en thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères. Cette distinction des matières plastiques se base sur la structure moléculaire des composés et sur leur comportement vis-à-vis de la chaleur lors de leur utilisation.

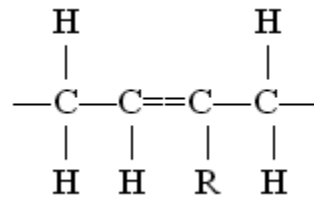
Les thermoplastiques sont pour la plupart constitués d'enchaînement unidimensionnel résultant de l'association de motifs simples. A chaud, les matières thermoplastiques peuvent être moulées et en refroidissement elles conservent la forme donnée. Elles gardent toujours et d'une façon réversible leur thermoplasticité initiale. Nous pouvons citer comme exemple : le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC).

Dans le cas des thermodurcissables, sous l'action combinée ou non de la température, de la pression, de catalyseurs et de réactifs, la réaction conduit à un réseau tridimensionnel résultant du pontage des chaînes (opération appelée réticulation).

Cette opération consiste à lier les chaînes de molécules par des liaisons radiales (pontage des chaînes moléculaires) et à les transformer en un réseau tridimensionnel qui permet d'éviter le glissement de toutes les chaînes moléculaires les unes par rapport aux autres. La réticulation peut être schématisée comme indiqué sur la figure I.1.

Nous pouvons citer comme exemple : le polyuréthane réticulé (PUR), le polyimide (PI).

Les élastomères, ou caoutchoucs, sont des polymères quasiment linéaires, avec des ponts occasionnels, dans lesquels les liaisons secondaires ont déjà fondu à température ambiante. Les ponts fournissent au matériau une mémoire de sa forme initiale, qu'il retrouve lorsqu'on le décharge. Les caoutchoucs courants sont tous issus de la structure :



Où le radical R est H, CH₃ ou Cl.

Nous pouvons citer comme exemple : le polyisoprène, le polybutadiène et l'EPDM (l'éthylène propylène diène monomère) qui sont tous des caoutchoucs. [4]

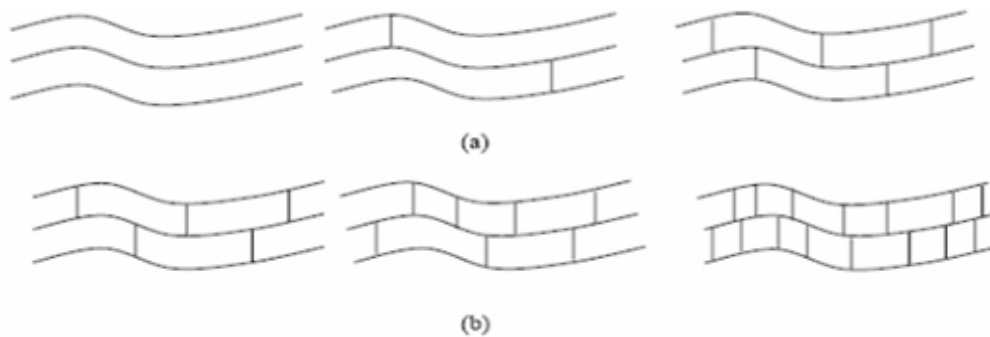


Fig. I.1 : processus de réticulation : (a) polymère linéaire (b) polymère tridimensionnel

I.4.5.4. Classification

Du point de vue évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence, on peut classer les polymères en polymères apolaires et en polymères polaires.

Les polymères apolaires sont généralement de très bons isolants, avec un indice de pertes faible, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} et une permittivité quasi constante (2,5 à 3). Les polymères polaires possèdent au contraire dans leurs molécules des atomes (généralement électronégatifs tels que F, Cl, O, N) qui fournissent des dipôles.

Ils ont à un degré plus ou moins grand, une permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de pertes élevé de 10^{-2} à 10

I.4.5.5. Propriétés des polymères thermodurcissables [2]

● Propriétés thermiques

L'analyse thermique des polymères fait appel à toute une série de techniques de caractérisation des matériaux, fondées sur l'étude de la variation d'une propriété physique en fonction de la température. Il s'agit donc essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, qui font intervenir des considérations de thermodynamique associées aux changements d'états (phénomènes de transition) et aux phénomènes de relaxations qui peuvent les accompagner. Dans le cas spécifique des polymères, l'analyse de la réponse thermique permet de mettre en évidence et de donner une interprétation microscopique de phénomènes tels que la transition vitreuse, la fusion/cristallisation, le vieillissement physique et chimique, la ségrégation de phases ...selon le système considéré. Le phénomène de transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant dans les polymères thermodurcissables. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux lors du refroidissement dans la région de la température de transition vitreuse T_g . Bien que ce phénomène ne corresponde pas à une transition de phase au sens thermodynamique du terme, il se manifeste par une variation importante des propriétés dimensionnelles, mécaniques, thermiques...

Pour des mesures rigoureuses, il est nécessaire de préciser, non seulement la méthode utilisée pour déterminer T_g , mais également la vitesse de balayage en température et, plus généralement, l'histoire thermomécanique de l'échantillon. Par exemple, T_g est sensible à l'orientation mécanique subie par l'échantillon, ainsi qu'à la vitesse de refroidissement lors du passage à T_g , préalablement à la mesure. Si cette vitesse augmente, la structure est figée avec une densité moindre et un volume libre supérieur, de sorte que la température de transition vitreuse mesurée au cours de la remontée en température augmente.

Dans le tableau 2 nous donnons quelques valeurs de T_g pour des polymères thermodurcissables.

Polymères amorphes	T_g (°C)
Polyester	45
Résine époxy novolaque (Tactix 742)	46
Epoxyde	110
Poplyimides	280

Tab 2 : quelques valeurs de T_g pour des polymères thermodurcissables [2]

- Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un polymère découlent souvent de l'agencement des molécules qui le composent et de leurs interactions. Les polymères thermodurcissables sont amorphes mais leurs molécules peuvent parfois être orientées, naturellement ou sous l'effet d'une contrainte, selon une direction privilégiée. Des mesures optiques et spectroscopiques, réalisées sur un large domaine spectral, peuvent alors être effectuées afin de caractériser ces zones « d'ordre local ».

- Propriétés mécaniques

Les matières thermorigides, dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes, ont des propriétés mécaniques qui sont peu affectées par la température : elles ne fondent pas, ne possèdent pas d'état caoutchouteux ; elles sont insolubles dans les solvants ; leurs coefficients de dilatation linéique sont plus faibles que ceux des matières thermoplastiques, et peuvent être encore abaissés par l'adjonction de charges minérales.

Quelques propriétés mécaniques des polymères époxydes sont présentées dans le tableau :

Caractéristiques	Valeur moyenne
Contrainte à la rupture en traction	70 à 80 N/mm ² ou MPa
Allongement à la rupture en traction	1 à 1.5 %
Contrainte à la rupture en compression	140 à 150 N/mm ² ou MPa
Contrainte à la rupture en flexion	110 à 130 N/mm ² ou MPa
Allongement maximal à la rupture en flexion	1.2 à 1.7 %
Module d'Young	2 à 5 GPa
Coefficient de Poisson	≈ 0.35

Tab 3 : propriétés mécaniques des polymères époxyde [2]

● Propriétés diélectriques

Les polymères thermodurcissables sont des matériaux isolants polarisables. La polarisation est la résultante des mécanismes de répartition des charges sous l'influence d'un champ électrique. Il existe différents types de polarisation suivant le caractère polaire ou apolaire du matériau et suivant la fréquence de sollicitation du champ électrique appliqué. La polarisation totale peut habituellement être décomposée en trois parties : électronique, ionique et orientationnelle (ou dipolaire).

La contribution électronique provient du "déplacement" des électrons dans un atome par rapport au noyau, c'est à dire la déformation du nuage électronique autour du noyau. La contribution ionique provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions.

La polarisation dipolaire provient des molécules ayant un moment électrique dipolaire permanent qui peut changer d'orientation dans un champ électrique appliqué. A ces trois mécanismes de polarisation intrinsèques s'ajoute un quatrième dans le cas des diélectriques réels, il s'agit de la polarisation interfaciale, ou polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars, qui est due aux impuretés et aux défauts du réseau cristallin qui introduisent des discontinuités de la polarisation. Ce type de polarisation intervient quand le matériau possède plusieurs phases de permittivités et conductivités différentes. Le matériau va ainsi voir apparaître des charges électriques à ses interfaces quand il est soumis à un champ électrique.

Dans un champ électrique alternatif, la répartition des charges ne pourra pas suivre le champ de manière instantanée. Il s'en suit une relaxation diélectrique qui induit une perte d'énergie.

On définit l'angle de perte d , tel que $\tan \delta$

$\tan \delta$ est un coefficient qui renseigne sur la perte d'énergie et qui dépend étroitement des conditions physiques d'utilisation du matériau isolant. Ainsi, sous une tension élevée, peuvent apparaître des décharges partielles (c'est-à-dire des ruptures diélectriques locales n'affectant que faiblement l'isolation) qui se traduisent par une augmentation des pertes. A titre d'exemple les valeurs expérimentales de $\tan \delta$ sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ (à 1MHz) pour des époxydes.

Les propriétés diélectriques essentielles sont définies par la donnée de grandeurs physiques telles que la permittivité relative, la résistivité et la rigidité diélectrique.

a) La permittivité relative

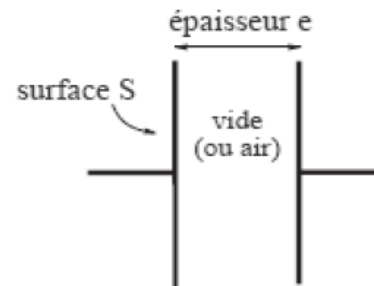
La permittivité relative ϵ_r , aussi appelée constante diélectrique relative, est une grandeur sans dimension qui caractérise la décroissance de l'intensité du champ électrique après l'introduction d'un diélectrique dans ce champ. Elle peut traduire « l'aptitude » d'un matériau à stocker de l'énergie électrique. Des considérations simples de physique des diélectriques montrent qu'en aucun cas ϵ_r ne peuvent être inférieurs à l'unité.

Pour la plupart des polymères, la permittivité relative varie entre 2 et 5. A titre de comparaison, pour le verre elle prend des valeurs de l'ordre de 6, et pour certaines céramiques utilisées dans les condensateurs, elle peut approcher 3000. [2]

Soit un condensateur plan a vide (ou a air) :

Sa capacité est :

$$C_0 = \epsilon_0 \left(\frac{S}{e} \right)$$



Ou $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m est la permittivité absolue du vide (ou de l'air).

Si le même condensateur est rempli par un isolant, sa capacité devient :

$$C_0 = \epsilon_r C_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \left(\frac{S}{e} \right)$$

La permittivité relative est définie par le rapport : $\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$

La permittivité absolue est :

$$\epsilon_0 = \epsilon_r \epsilon_0$$

Pour l'air, les gaz et le vide, $\epsilon_r = 1$. Donc, $\epsilon_0 = \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F / m

Pour tous les autres isolants, $\epsilon_r > 1$.

b) La résistivité

L'aptitude d'une substance à conduire l'électricité se mesure par la résistivité ou par son inverse, la conductivité. La résistivité est liée, d'une part, au nombre des porteurs de charge et, d'autre part, à l'aisance avec laquelle ils peuvent répondre aux sollicitations d'un champ électrique (elle varie dans le cas des polymères époxydes entre 10^{13} et 10^{14} W.m). Des deux

composantes de la résistivité, transversale et superficielle, dépendent les propriétés antistatiques du matériau. En effet, si ces deux composantes présentent des valeurs trop élevées, les charges qui se déposent en surface s'écoulent très difficilement, induisant ainsi une charge électrique locale importante. Il s'en suit un champ électrique induit suffisamment intense pour provoquer la rupture diélectrique du milieu extérieur.

c) Rigidité diélectrique :

Si on augmente la tension à laquelle est soumis un isolant au delà d'une certaine valeur appelée Tension de claquage, il apparaît un arc électrique dans l'isolant : courant intense traversant l'isolant en suivant un chemin formé par l'arc lui-même. Dans ce cas, l'isolant est percé : il y a rupture diélectrique ou claquage et destruction de l'isolant, irréversible pour les isolants solides (carbonisation), réversible pour les isolants gazeux et liquides (recombinaison des ions avec des électrons).

Par rapport aux positions relatives de la direction du champ électrique et des surfaces principales de l'isolant, la rigidité diélectrique peut être transversale ou longitudinale.

La rigidité diélectrique dépend de :

- la fréquence, la forme et la durée d'application de la tension ;
- la température, la pression et l'humidité de l'atmosphère ;
- la présence d'impuretés dans l'isolant (bulles d'air, humidité, ...).

d) Calcul de l'angle de pertes diélectriques :

L'angle de pertes δ est défini comme étant l'angle complémentaire du déphasage entre la tension U entre les conducteurs et le courant de fuite I traversant l'isolant :

$$\tan\varphi = \frac{CU\omega}{\bar{R}} = RC\omega$$

$$\tan\delta = \frac{1}{\tan\varphi} = \frac{1}{RC\omega}$$

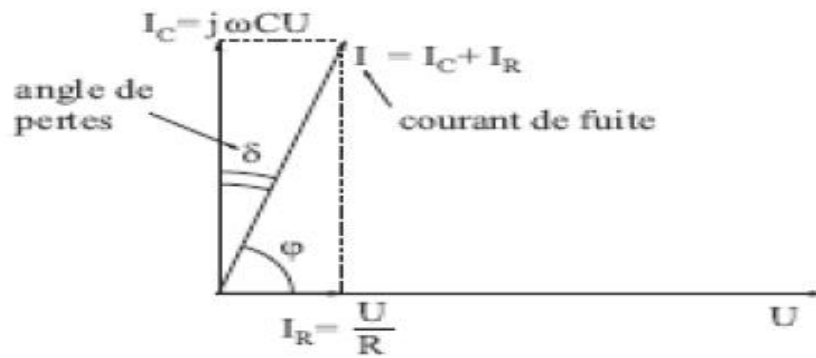


Fig I.2. : calcul des pertes diélectriques [15]

La valeur $\tan\delta$ est appelée facteur de dissipation diélectrique.

L'angle de pertes caractérise la qualité d'un isolant :

- bon isolant \rightarrow résistance d'isolement R élevée δ faible ;
- mauvais isolant $\rightarrow R$ faible δ élevé.

En pratique, le facteur de dissipation $\tan\delta$ varie entre 10^{-2} et 10^{-4} .

I.4.5.6. Influence de la température sur les isolants :

Une élévation de température contribue à diminuer la durée de vie d'un isolant :

- diminution de la résistance d'isolement (les isolants ont généralement un coefficient de température négatif) ;
- diminution de la rigidité diélectrique ;
- oxydation ;
- ramollissement pouvant atteindre la fusion.

I.4.5.7. Principe de la détermination de l'endurance thermique des isolants solides

Comme il a été exprimé précédemment, il s'agit essentiellement, dans l'optique de l'électrotechnicien, de connaître les changements des propriétés des matériaux résultant de l'exposition prolongée à des températures de service élevées, de façon à s'assurer que le

matériau présente tout au long de sa vie, les propriétés minimales requises dans son emploi. La grande règle de base servant à l'établissement de la connaissance de l'endurance thermique repose sur le fait que la dégradation peut être considérée comme une réaction chimique qui s'opère à une vitesse d'autant plus grande que la température est élevée. Les travaux relatifs à l'endurance thermique des isolants solides ont pour objet la mise au point de méthodes générales de détermination de leur stabilité. Pour connaître les changements des propriétés d'un matériau résultant de l'exposition prolongée à une température, on le soumet à cette température, puis on détermine l'évolution de ces propriétés P en fonction du temps d'exposition, ce qui permet de tracer la courbe des variations $P = f(t)$. Le choix d'une valeur limite de cette propriété P_0 permet de déterminer le temps t_1 pour lequel cette limite est atteinte, qu'on nomme durée de vie. En répétant les essais à diverses températures, il est possible de tracer une courbe de durée de vie $\text{Log } t = f(1/T)$ (figure I.3). [4]

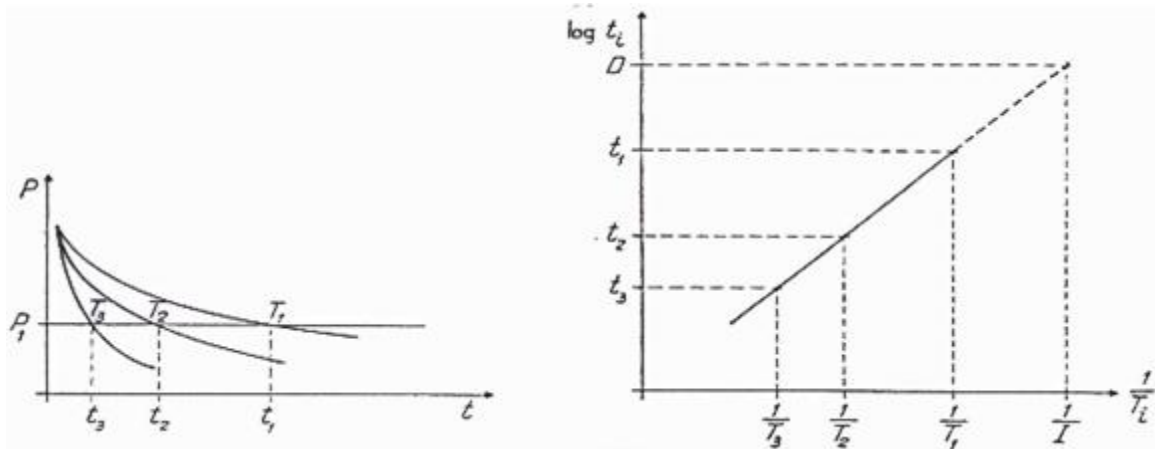


Fig. I.3. Principe de détermination de l'endurance thermique

I.5.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé les connaissances actuelles liées aux isolants solides. Nous avons exposé les différents types d'isolants ainsi que leurs classifications thermiques.

Dans la dernière partie, nous avons décrit les polymères. Ils sont classés en thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères. Par rapport à leur structure, la plupart des polymères ne possèdent pas une structure cristalline parfaite mais présentent des zones amorphes et le taux de cristallinité résultant va définir la nature du polymère ; ainsi que les propriétés diélectriques des polymères thermodurcissables. Pour le chapitre suivant l'accent est mis sur la dégradation et le vieillissement de ces isolants.

Chapitre II

Notions sur la dégradation des
isolants solides

II.1.Introduction

On appellera vieillissement, tout phénomène (à l'exception des phénomènes purement mécaniques tels que le fluage ou la fatigue) se traduisant par une évolution lente et irréversible des propriétés du matériau. Le vieillissement thermique signifie tout phénomène traduisant une évolution, qui ne fait intervenir que le matériau, l'atmosphère et la température. Il peut faire intervenir aussi des phénomènes purement physiques (dégazages, migration de plastifiants, évolution de la morphologie), ou des phénomènes chimiques. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique des polymères, ou dans certains cas, concerner seulement les additifs.

II.2. Vieillissements

Le vieillissement est tout phénomène qui se traduit par une évolution lente et irréversible des propriétés du matériau.

Le terme vieillissement n'implique pas un mécanisme précis, on est même souvent en présence de phénomènes complexes faisant intervenir simultanément plusieurs mécanismes comme l'oxydation à température modérée, l'hydrolyse ...

Parmi les plus sévères contraintes en service nous pouvant citer la contrainte thermique qui peut conduire à la réduction de la durée de vie suite au vieillissement du matériau.

Le vieillissement thermique peut provoquer aussi la modification de sa structure et de ses propriétés diélectriques et mécanique.

On distingue deux types de vieillissement :

I.2.1. Vieillissement physique

Un vieillissement physique est la modification de la morphologie du matériau. Il peut s'effectuer par transfert de masse

II.2.1.1. Avec transfert de masse

Un solvant peut pénétrer dans un matériau, dans les polymères, il peut avoir plastification accompagnée d'un gonflement ou également perte d'adjuvants par extraction ou évaporation. Lorsque le matériau est soumis à des contraintes (mécanique, électrique....) le solvant peut provoquer une craquelure. Si la déformation du polymère se poursuit, il se produit un phénomène de fissuration ou cracking.

Avec l'eau il peut exister des gradients de concentration dus à diffusion, à un gonflement différentiel fibre-polymère pour les matériaux composites ou un gonflement du aux hétérogénéités du matériau cette pénétration de l'eau dans le matériau contribue à la démunissions de la résistance d'isolement, elle se produit généralement lorsque le matériel, par exemple des moteurs, sont à l'arrêt.

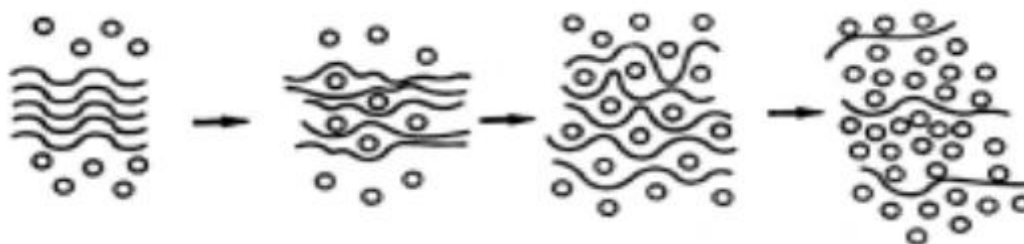


Fig. II.1: Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère

[14]

II.2.1.2. Sans transfert de masse

Un matériau peut se fissurer sous contraintes en présence d'un composé tensio-actif.

Si le matériau est dans un état thermodynamique instable après sa mise en œuvre, il peut en résulter un vieillissement physique interne. [5]

II.2.2. Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique est tout phénomène qui provoque une modification du matériau sous l'influence de l'environnement. En pratique, il se superpose à un vieillissement physique. Les décharges partielles dans l'air atmosphérique ionisent l'air et produisent des espèces chimiques (l'ozone, électrons énergétique, ions, photons). l'interaction de ces espèces avec les molécules de la surface solide isolant(C-H, C-O, C-C), provoque les processus suivant :

l'oxydation, hydrolyse, coupure de chaînes statiques, dépolymérisation et réticulation. Les isolants peuvent être soumis à différents types de vieillissement chimique. [6]

II.2.2.1. Vieillissement électrique

Si le matériau est soumis à des décharges partielles dont les effets se traduisent par la formation des radicaux libre, ces composés réagissent rapidement avec l'oxygène. Il en suit une dégradation généralisée ou localisée (arborescence électrique) des isolants en présence d'humidité d'impureté ionique sous l'influence de la température. Des réactions électrochimiques peuvent conduire à une dégradation des propriétés du matériau.

II.2.2.2. Vieillissement climatique

Le vieillissement climatique résulte de l'exposition directe des matériaux aux rayonnements solaires, aux intempéries et à diverses pollutions. La lumière solaire accélère le vieillissement des plastiques et des élastomères. La température joue également un rôle important.

Ce vieillissement climatique peut dégrader les caractéristiques électriques de la surface d'un isolant et provoquer la formation de cheminement.

II.2.2.3. Vieillissement thermique en présence d'oxygène

L'oxydation se produit à des températures modérées (généralement inférieures à 300°C) ; la présence de l'oxygène dans le matériau a pour effet :

- Entraîner une prédominance des coupures de chaînes des polymères par rapport aux réticulations.
- D'abaisser le seuil de température au-delà duquel un vieillissement thermochimique anaérobique démarre.
- Provoquer une plus forte exothermicité.

L'utilisation d'anti oxygénés ou de noir de carbone peut inhiber (empêcher ou ralentir) le phénomène d'oxydation.

On distingue par oxydation un ensemble de réactions chimiques complexes et lentes au cours desquelles les hydrocarbures réagissent avec l'oxygène dissous. Il se forme tout d'abord des produits des réactions solubles, puis par polymérisation, des produits qui sont plus ou moins solubles, les dépôts étant appelés boues d'oxydation. [5]

II.2.2.4. Vieillissement par hydrolyse

Sous l'influence de l'humidité ($\geq 95\%$) et de la température (au moins de 100°C), certains polymères (polyesters...) peuvent se dégrader. Ce vieillissement climatique peut dégrader les caractéristiques électriques à la surface d'un isolant et provoquer la formation de cheminement.

La réaction hydrolyse s'effectue en présence d'eau H_2O .

Les phénomènes d'hydrolyses ont un certain nombre de caractéristiques communes suivantes ;

- Très lent à la température ambiante.
- Les effets d'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau.
- Ce sont des réactions activées par des agents chimiques divers : ions H^+ , OH^- , métaux de transition...etc.

II.2.2.5. Vieillissement radiochimique

Dans les applications nucléaires spatiales, médicales, ... les matériaux sont soumis à des réactions (α , β , γ , X, neutrons) de forte énergie ; il s'ensuit des coupures de chaînes et des réticulations ; l'oxygène réagit avec les radicaux libres formés avec un rendement qui décroît avec le débit de dose, Le vieillissement radiochimique décroît avec le débit de dose. L'oxygène est en effet consommé si rapidement qu'il ne peut se renouveler par diffusion dans le matériau.

Le vieillissement radiochimique décroît donc avec le débit de dose et est influencé par la température ; l'oxygène, l'humidité jouent un rôle important.

II.2.2.6. Vieillissement biochimique

Certains micro-organismes (moisissure, champignons, ...) peuvent dégrader les polymères ; plusieurs mécanismes de vieillissement sont connus : dégradation biochimique du matériau, consommation des adjuvants, attaque mécanique par les rongeurs.

La biodégradation est favorisée par des milieux humides, à des températures supérieures à la normale. Pour limiter les phénomènes de biodégradation on peut utiliser les additifs suivants : phénols, dérivés organométalliques (Hg, Sb, As, Sn, Zn).

II.2.2.7. Vieillessement mécano chimique

Les contraintes mécaniques s'exerçant sur les isolants d'une machine sont des facteurs de vieillissement significatifs. Un vieillissement mécano chimique peut apparaître sous l'influence d'une contrainte mécanique telle que le broyage, le fluage.

Dans ce cas les radicaux libres produits sous l'action des contraintes mécaniques réagissent avec l'oxygène.

II.3. Méthodes d'étude et lois de vieillissement [8]

II.3.1 Méthodes d'étude de vieillissement électrothermique

L'étude du vieillissement des isolants électriques consiste à caractériser les propriétés qui évoluent en fonction du temps de vieillissement sous des contraintes données de champ et de température.

Il est donc nécessaire dans un premier temps de définir des conditions de vieillissement représentatives.

a) Conditions de vieillissement

Les dégradations physiques des matériaux sont les conséquences de réactions chimiques. Or pour pouvoir comparer l'évolution des propriétés lors des différents vieillissements D'après, les processus de dégradation aux différentes températures doivent être gouvernés par les mêmes réactions. Les réactions de dégradation doivent donc être dominées par l'une d'entre elles sur tout le domaine de température étudié.

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

De même, les conditions de vieillissement électrique sont déterminées à partir de la valeur initiale (sur un matériau non vieilli) de la rigidité diélectrique. [7]

b) Caractérisation de la propriété fonctionnelle du matériau

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

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

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

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

c) Caractérisation d'autres propriétés

Les propriétés étudiées précédemment sont significatives d'une destruction des échantillons. D'autres propriétés peuvent être suivies pour caractériser une évolution des matériaux étudiés. Champion et Dodd, dans leurs études sur les arborescences, ont caractérisé leur matériau en observant l'évolution de l'indice de réfraction, de la température de transition vitreuse ou

encore du facteur de pertes diélectriques. Les propriétés diélectriques ont été utilisées à plusieurs reprises pour caractériser différents vieillissements. [12]

Des méthodes physico-chimiques ont également été utilisées pour caractériser des modifications des matériaux. Plusieurs techniques telles que les analyses thermiques (analyse thermo-gravimétrique, calorimétrie différentielle), les techniques de chromatographie ou encore de spectrométrie de masse. [12]

II.3.2 .Lois de vieillissement thermique et électrique [8]

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

a) Loi de vieillissement thermique

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

Le vieillissement peut être défini par $F(P) = R \times t$ où R est la vitesse (ou taux) de vieillissement.

Lorsque la propriété P atteint une valeur limite P_L définie comme critère de fin de vie, alors :

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

Où L est la durée de vie du matériau.

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

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

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

R_T étant la constante de vitesse de la réaction considérée, A et B sont des constantes.

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

Avec L_T la durée de vie à la température T et $kT \propto \frac{1}{A}$

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

$$kT = L_0 \times \exp\left(\frac{-B}{T}\right)$$

Et en posant $\Delta T = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}$

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

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

b) Lois de vieillissement électrique

Sous contrainte électrique, les lois de durées de vie sont principalement établies selon deux modèles

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

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

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

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

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

E_0 est une valeur seuil du champ électrique au-dessus de laquelle le vieillissement est effectif

C, n, K et h sont des constantes.

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

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

$$\ln\left(\frac{L_T}{L_0}\right) = -B \times \Delta T$$

$$\ln\left(\frac{L_T}{L_0}\right) = -n \times \ln\left(\frac{E}{E_0}\right)$$

Pour le modèle exponentiel, le système devient :

$$\ln\left(\frac{L_T}{L_0}\right) = -B \times \Delta T$$

$$\ln\left(\frac{L_E}{L_0}\right) = -h \times \ln(E_0 - E_0)$$

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

c) Vieillissement électro-thermique

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

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

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

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

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

En posant $h = a + \frac{b}{T_0}$ par analogie avec le modèle exponentiel pour le vieillissement électrique.

II.3.2.1. Vitesse de dégradation [4]

Dans un domaine expérimental restreint, on peut considérer que la vitesse de dégradation V des polymères varie avec la température de vieillissement T selon la loi d'Arrhenius. Cette vitesse est donnée par la relation suivante :

$$V = V_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)$$

Avec :

E : énergie d'activation du phénomène.

R : constante des gaz parfaits.

V_0 : constante.

T : température absolue.

La dégradation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Conclusion :

Dans ce deuxième chapitre l'accent est mis sur les différents types et notions de dégradation et vieillissement des isolants solides, et les différentes méthodes et loi du vieillissement. Dans le chapitre qui suit nous allons présenter le matériau choisit pour ce projet.

Chapitre III

Matériaux et dispositifs
expérimentaux

III.1.Définition

Les polymères époxydes sont des polymères thermodurcissables, résultant d'une réaction de polyaddition entre une résine époxydique et un durcisseur de type anhydride d'acide ou amine. Sur la figure.III.1 sont représentés de façon schématique, les différents stades qui conduisent à la formation de ce type de polymère.

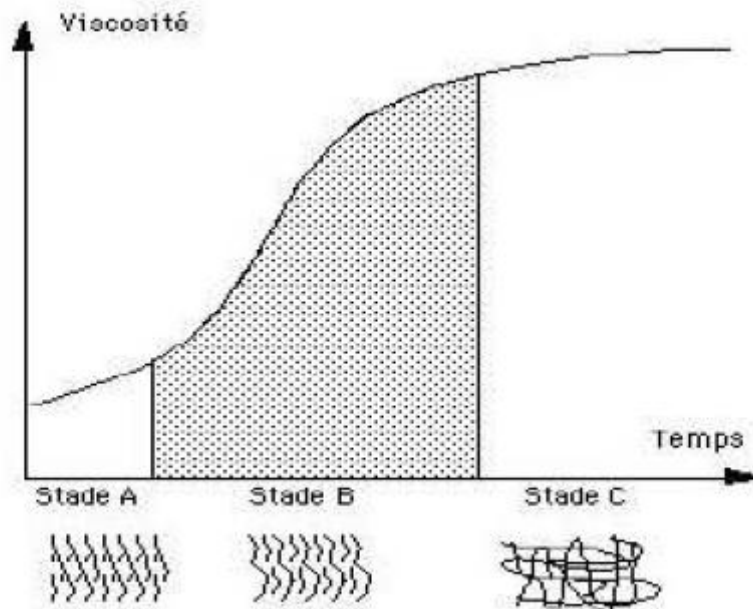


Fig.III.1 : Evolution de la viscosité en fonction du temps montrant les différents stades conduisant à la formation de polymère époxyde [2]

- Stade "A", la résine de base et le durcisseur ne sont pas mélangés (ou n'ont pas encore réagi), ils présentent une faible viscosité, une faible masse moléculaire moyenne (monomères dans la résine) et une solubilité totale.
- Stade "B", le système (résine + durcisseur) a subi un démarrage de polymérisation.
- Stade "C", le polymère est réticulé. Il se caractérise par une insolubilité et une infusibilité totales.

III.2. Constituants des polymères époxydes

a) Les Résines



Fig III.2 : résine époxyde

Les résines époxydes, appelées aussi prépolymères, sont des produits dont les molécules constituantes possèdent plusieurs fonctions époxydes. Selon le nombre de ces fonctions 2, 3 ou 4, la résine est bi, tri ou tétra fonctionnelle. Il existe plusieurs types de résines époxydes :

-Les résines novolaques. Elles sont obtenues par réaction du formaldéhyde sur le phénol ou en solution acide pour obtenir les époxydes formol phénol novolaques ou (époxydes formol crésol novolaques). Ces résines ont une bonne stabilité à haute température, mais elles sont fragiles.

-Les résines à base d'amines aromatiques. Il s'agit principalement du TetraGlycidyl MethylDiAniline (TGMDA). Ces résines ont d'excellentes propriétés thermiques.

-Les résines à base de para-aminophénol. La plus connue est une résine trifonctionnelle appelée le TriGlycidyléther du Para-AminoPhénol (TGPAP). Elles sont utilisées pour la fabrication des préimprégnés et des adhésifs.

Les résines époxydes sont les matrices par excellence des composites hautes performances. Leurs propriétés dépendent principalement de leur structure (Figure III.3)

En effet, la résistance thermique est assurée par les noyaux aromatiques, le pouvoir adhésif est apporté par les fonctions hydroxyles, la résistance à la corrosion et la rigidité sont engendrées par les noyaux de bisphénol A (C₁₅H₁₆O₂), tandis que la tenue à l'hydrolyse est due aux ponts éthers. [2]

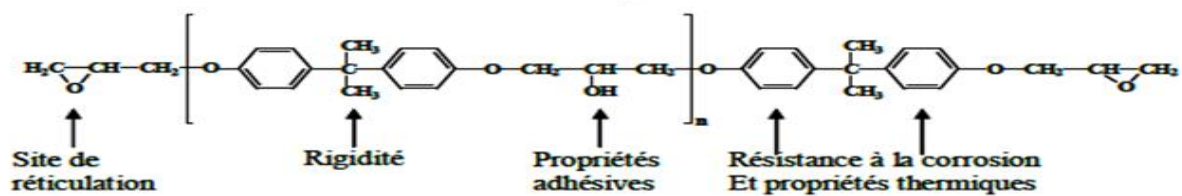


Fig III.3 : formule chimique de la résine époxyde [9]

b) Les durcisseurs



Fig III.4: durcisseur époxyde

Un durcisseur, ou agent de réticulation, est un produit qui par réaction chimique avec la résine forme un réseau tridimensionnel. Le durcissement se fait soit par homopolymérisation (action d'amorceurs) soit par copolymérisation (avec des agents réticulant de différents types). Les durcisseurs les plus courants sont les amorceurs amines qui peuvent être aliphatiques, cyclo-aliphatiques ou aromatiques.

Le choix d'un durcisseur est un compromis entre plusieurs caractéristiques :

- _ Viscosité du mélange réactif.
- _ Durée de vie en pot du mélange.
- _ Réactivité du système lors de la mise en œuvre.
- _ Propriétés finales : température de transition vitreuse (T_g).

III.3. La réticulation

La réticulation est une réaction chimique entre le pré-polymère et le durcisseur, par laquelle se constitue la macromolécule tridimensionnelle.

III.4. Mise en œuvre du thermodurcissable

Les matrices « poly époxydes » seront réalisées en deux temps :

- _ Synthèse de polymère.
- _ Formulation d'un réseau tridimensionnel par réticulation des poly époxydes en présence du durcisseur.

On utilise en général des époxydes à deux composants liquides qui peuvent être durcis soit à température ambiante soit à chaud sans appliquer une tension. Il suffit de les faire mouler au contact ou sous vide partiel éventuellement. Le durcisseur est relativement lent, quelques heures selon la réactivité de la résine et de son durcisseur.

III.5. Propriétés de la résine époxyde

Une propriété du matériau et la température de transition vitreuse T_g de la résine.

Cette température marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux où les chaînes moléculaires acquièrent de la mobilité. Elle est comprise entre 60 et 70 °C. D'autres propriétés sont dans le tableau suivant :

propriétés	valeurs
Masse volumique kg.m^{-3}	$M_v=1200$
Module d'élasticité longitudinale Mpa	$E=4500$
Coefficient de poisson	$K=0,4$
Module de cisaillement Mpa	$G=1600$
Contrainte de rupture traction Mpa	$C_r=130$
Allongement a rupture %	$A=2$
Coefficient de dilatation thermique $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\alpha =11.10^{-5}$
Permittivité diélectrique	3,4 à 3,7
Rigidité diélectrique	20kV/mm

Tab III.1 : propriété de la résine époxyde [10]

III.6.Utilisation des résines

- **Dans le domaine du génie électrique**

- Réalisation de circuit imprimé.
- Toutes les cartes pourvues de composants électrique en sont faites (en informatique).
- Dans l'isolation des installations électriques (transformateurs, turbines, conducteurs de transmission, interrupteurs, machines tournantes.
- Les résines de coulée sont utilisées pour a fabrication de modèles et de moules (matériel d'isolation électrique).

Dans les revêtements : peinture et vernis allant du revêtement des citernes et piscines les protections des sols et murs contre les produits chimiques.

Comme domaine d'utilisation de la résine, nous pouvons cite l'exemple de la machine électrique.

Dans les machines électrique, l'isolation joue un rôle très important dans la séparation des composants différents potentiels et différents circuits électriques. En plus du rôle cité ci-dessus, l'isolation améliore la force des structures des enroulements. Elle peut

servir comme conducteur de chaleur entre enroulement et l'environnement ainsi qu'à protéger l'enroulement contre les perturbations externes (pollution, humidité...)

La résine époxyde est utilisée dans :

- Isolation entre phases et aux extrémités du bobinage
 - Isolation des pôles d'enroulement
 - Isolation des câbles et des bornes de raccordement
 - Vernis extérieure et peinture protectrice.
- Dans d'autres domaines
 - Dans les encres d'imprimerie
 - Dans les adhésifs pour les articles de sport
 - Dans la construction.
 - Comme produit de grande performance dans la construction aéronautique (pale d'hélicoptère...).
 - Comme fixateur de pièces histologiques en microscopie électronique et dans les huiles à immersion pour microscopie optique.
 - Construction spatiale : nez de fusée, pièces de satellites.
 - Avantages et inconvénients de la résine
 - ❖ Avantages
 - Excellente tenue à la chaleur (130° à 200°)
 - Très faible retrait au moulage
 - Stabilité dimensionnelle.
 - Bon comportement chimique, mise en œuvre sans solvant.
 - ❖ Inconvénients
 - Temps de polymérisation très long.
 - Sensibilité à l'humidité.
 - Vieillesse sous température.
 - Sensibilité au choc.
 - Prix d'achat très élevé.

- Comme tout produit chimique, il peut causer des irritations (allergie) localisées généralement aux mains et au visage, ainsi que des troubles respiratoires mais ils sont beaucoup plus rares.

III.7. Dispositifs expérimentaux

III.7.1. Etude de vieillissement thermique

Cette partie expérimentale a été réalisée à l'entreprise Electro-industrie d'Azazga. Nous avons utilisé des échantillons de résine époxyde de l'entreprise allemande VISHAY MICROMESURE de forme circulaire de rayon $r=23,5$ mm et d'épaisseur $e=6$ mm. Nous avons soumis ces échantillons au vieillissement thermique dans une étuve (figure III.5) à une température de 140°C pendant des périodes différentes.

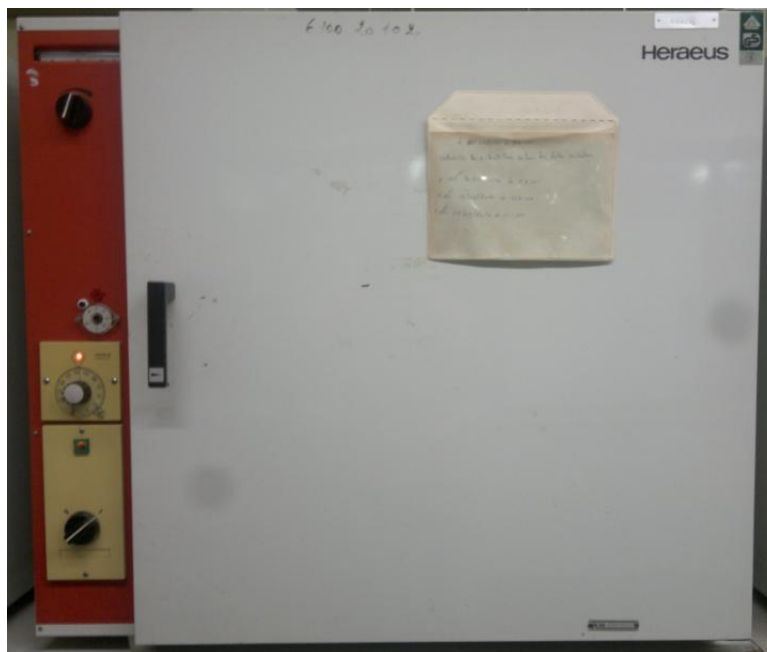


Fig. III.5. Etuve universelle et stérilisateur série 5000

III.7.2. Mesure des paramètres diélectriques

Après les essais thermiques nous avons mesuré les propriétés diélectriques des échantillons de la résine époxyde à savoir : la capacité, la résistance, et le facteur de perte diélectrique. À partir des équations III.1 et III.2, nous avons calculé la permittivité et la résistivité. Avec l'appareil LCR mètre (figure III.6.), et un dispositif expérimental (figure III.7.).

- **Résistivité**

$$\rho = \frac{R.S}{e} [\text{k}\Omega \cdot \text{cm}] \dots\dots\dots (\text{III.1})$$

R : la résistance du solide k Ω

S : la surface de l'électrode en cm²

e : l'épaisseur de l'isolant en cm.

- **Permittivité relative**

$$\epsilon_r = \frac{C.e}{\epsilon_0 S} \dots\dots\dots (\text{III.2})$$

Avec la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ [F/m]



Fig III.6. LCR metre



FigIII.7.dipositif experimental

III.7.3.Etude des courants de décharge

Cette partie a été réalisée au laboratoire de la haute tension du département d'électrotechnique de l'université mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou. Le laboratoire est équipé d'une cage de Faraday, d'un transformateur d'essai, dont les caractéristiques sont les suivantes : U =100kV, f=50Hz, P=10kVA. La variation de la tension se fait à l'aide d'un autotransformateur qui se trouve au niveau du pupitre de commande. (Figure III.8)

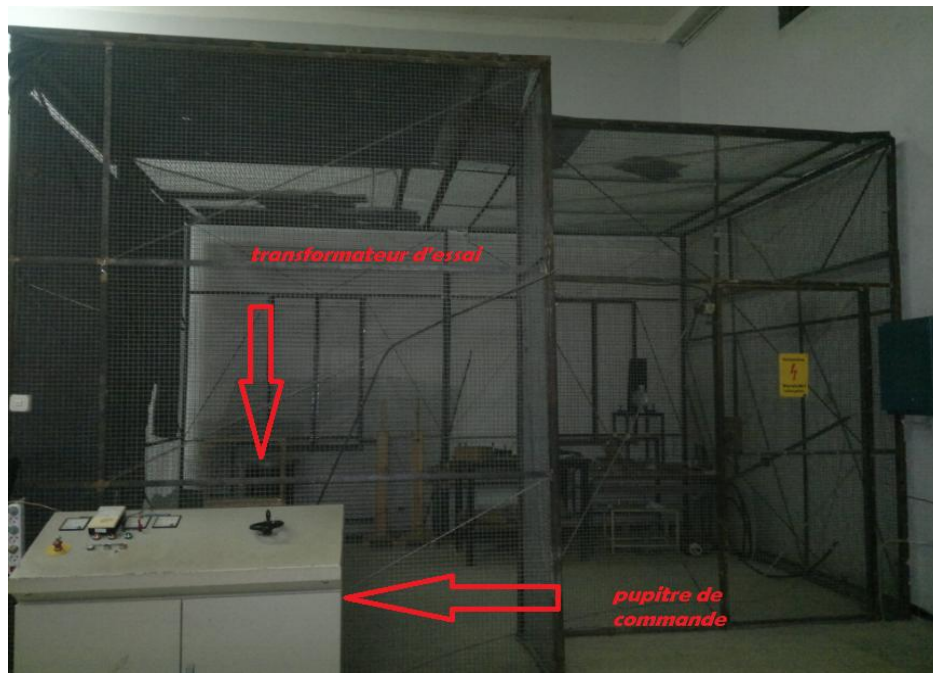


Fig. III.8. Laboratoire haute tension

Afin d'étudier le courant maximum de décharge, nous avons utilisé un oscilloscope à mémoire de marque HAMEG HA 1507-2. L'oscilloscope est branché aux bornes d'une résistance équivalente R_{eq} de 50 k Ω . Les décharges sont obtenues à l'aide de deux électrodes, l'une sphérique et l'autre plane. L'électrode sphérique est reliée à la borne haute tension du transformateur d'essai, et l'électrode plane à la terre (Figure III.9). L'ensemble est placé dans l'air.

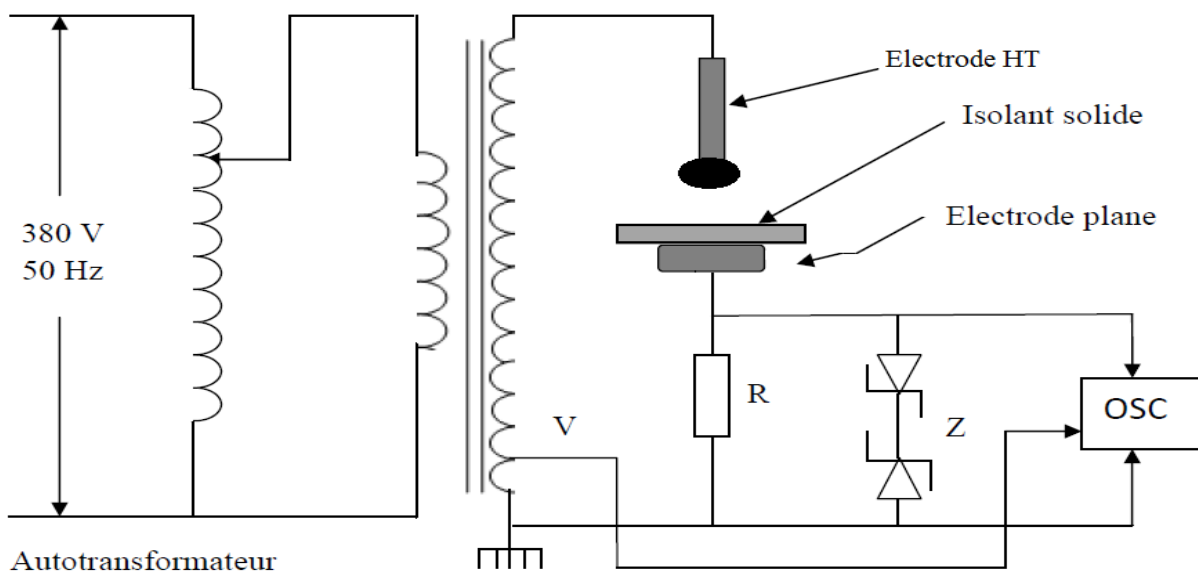


Fig. III.9 : Schéma du montage expérimental

III .7.4. Analyse optique

Nous avons visualisé la surface des échantillons vieillis à l'aide d'un microscope optique de marque Hund WETZLAR qui se trouve au laboratoire des sciences des matériaux au département de Génie Mécanique (figure III.10).



Fig. III.10 microscope optique

III.7.5.Mesure de perte de masse

Nous avons utilisé une balance électronique de marque KERN ABT 100-5M d'une précision de 10^{-5} g, pour peser les échantillons avant et après vieillissement.



Fig. III.11 balance électronique

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le matériau utilisé (résine époxyde) et les différents montages expérimentaux. Dans le chapitre qui suit nous donnerons les différents résultats obtenus.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

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

Dans un premier temps, les résultats obtenus sur les propriétés diélectriques : le facteur de pertes diélectriques, la permittivité relative et la résistivité sont donnés.

Par la suite, les mesures de courants de décharge sont présentées. Cette partie porte sur les courants maximum de décharge en polarité positive et négative en fonction de la durée de vieillissement et de la tension appliquée.

Enfin, la dégradation des échantillons soumis à la contrainte thermique est caractérisée. Cette caractérisation est réalisée par des observations par un microscope optique et un essai de perte de masse.

IV.2. Mesure des propriétés diélectriques

La mesure des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la fréquence a été faite par un LCR mètre. Cet appareil nous donne aussi les valeurs de la résistance R et de la capacité C . A partir des équations (III.1 et III.2) données dans le chapitre précédent, on calcul les valeurs de la résistivité ρ et de la permittivité ϵ_r . La gamme de fréquence utilisée s'étend de 10^3 à 10^4 Hz et les échantillons sont caractérisés à la température ambiante.

IV.2.1. La permittivité relative

Les variations de la permittivité relative en fonction de la fréquence et du temps de vieillissement sont représentées sur les figures IV.1 et IV.2 respectivement.

Nous remarquons que la constante diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence, les courbes ont la même allure. Nous constatons que l'augmentation de la durée de vieillissement s'accompagne d'une augmentation de la permittivité. Ce la peut être expliqué par le réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation du matériau.

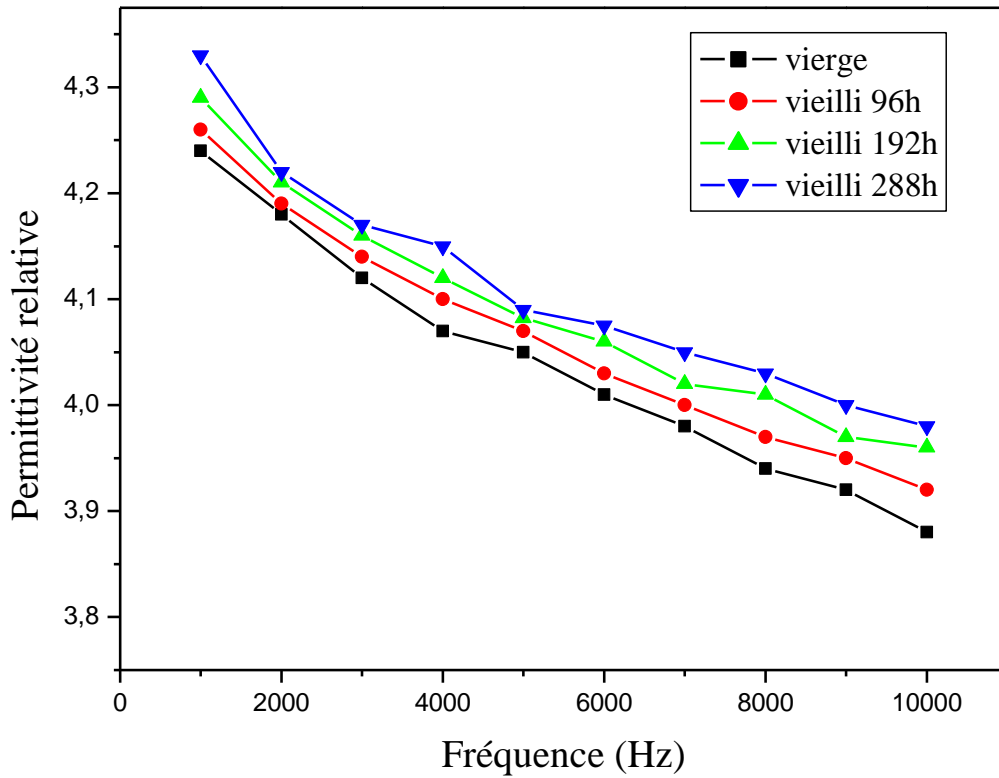


Fig. IV.1. Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence

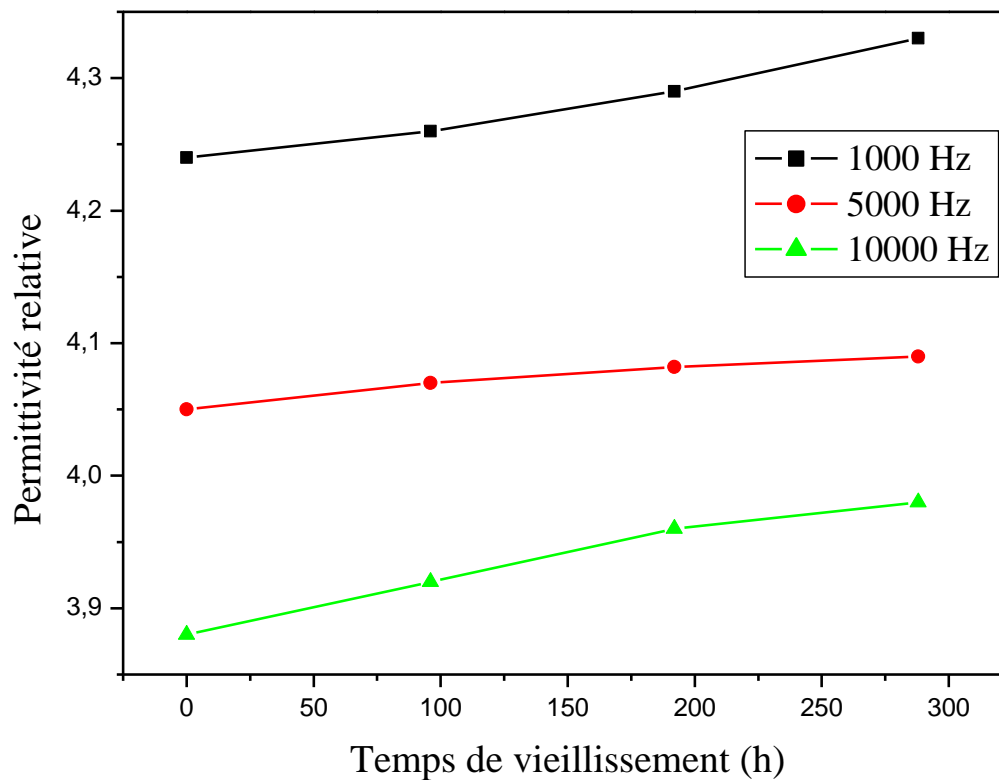


Fig. IV.2. Variation de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement

IV .2.2. Facteur de pertes diélectriques

Les valeurs de $\text{tg}\delta$ sont relevées directement sur LCR mètre, les figures IV.3 et IV.4 représentent respectivement la variation du facteur de perte en fonction de la fréquence et de la durée d'application de la contrainte thermique.

Nous constatons que $\text{tg}\delta$ diminue avec l'augmentation de la fréquence et il augmente avec la durée d'application de la contrainte (champ électrique). Le facteur de pertes diélectriques décrit l'équilibre entre les comportements visqueux et élastique dans un polymère et son évolution pendant le vieillissement montre alors une concurrence de la scission des chaînes et la recombinaison des chaînes comprenant la réticulation. L'augmentation de la valeur de facteur de dissipation caractérise une augmentation de la mobilité macromoléculaire due aux scissions de chaînes. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres chercheurs sur d'autres matériaux [4, 16].

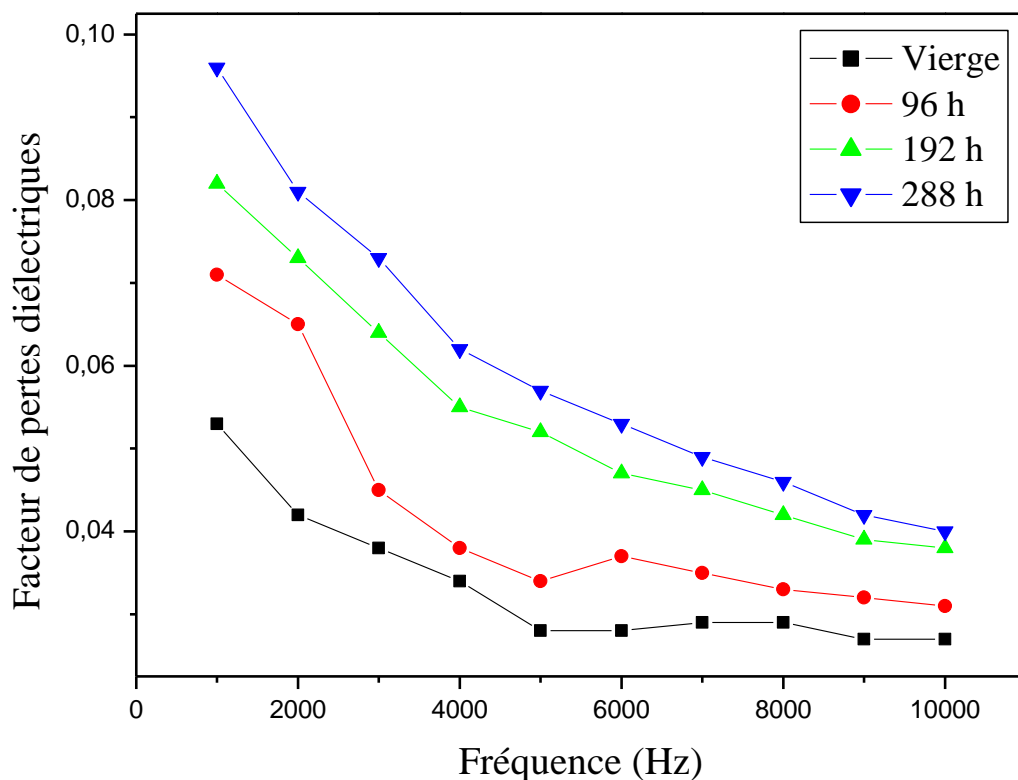


Fig. IV.3. Variation du facteur de pertes en fonction de la fréquence

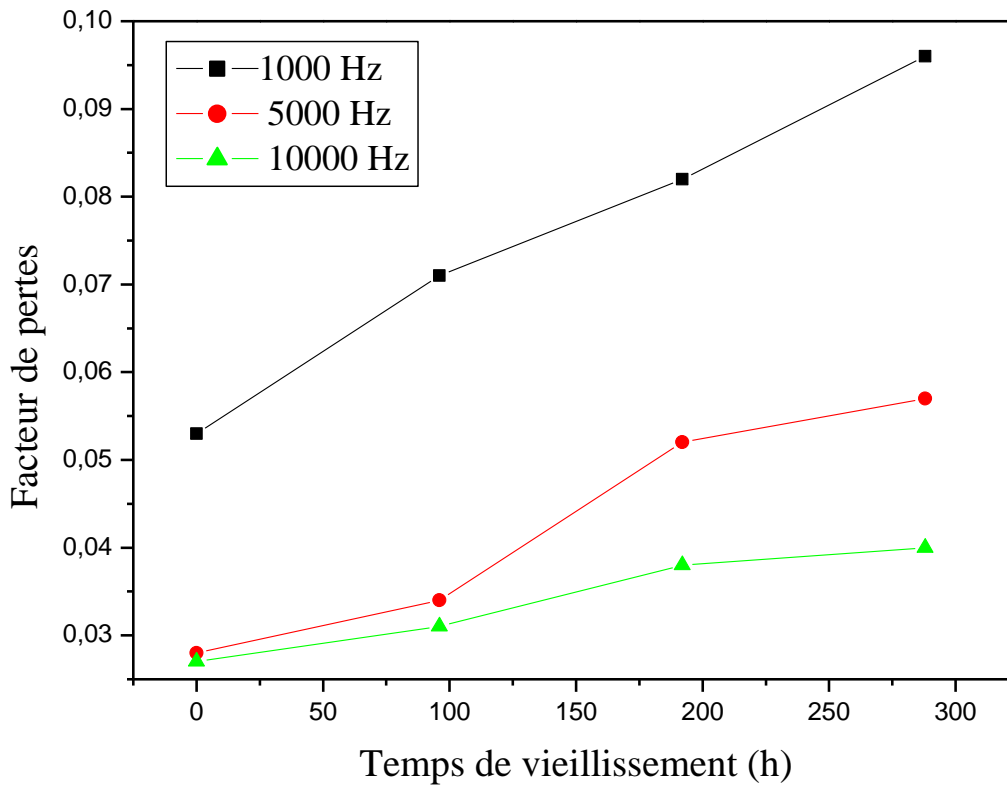


Fig. IV.4. Variation du facteur de pertes en fonction du temps de vieillissement

IV.2.3 Résistivité transversale

Les figures IV.5 et IV.6 représentent la variation de la résistivité en fonction de la fréquence et du temps de vieillissement. On remarque que l'augmentation de la fréquence induit une diminution dans les valeurs de la résistivité.

La résistivité est déduite de la mesure de la résistance à l'aide d'une relation qui dépend de la fréquence :

$$R = \frac{1}{C_0 \varepsilon_r'' \omega}$$

Donc :

$$\rho = \frac{s}{\varepsilon_r'' C_0 \omega e}$$

Donc la résistivité diminue avec l'augmentation de la fréquence. La durée de la contrainte thermique (température) influe aussi sur la résistivité, plus le matériau est vieilli plus il perd sa caractéristique isolante.

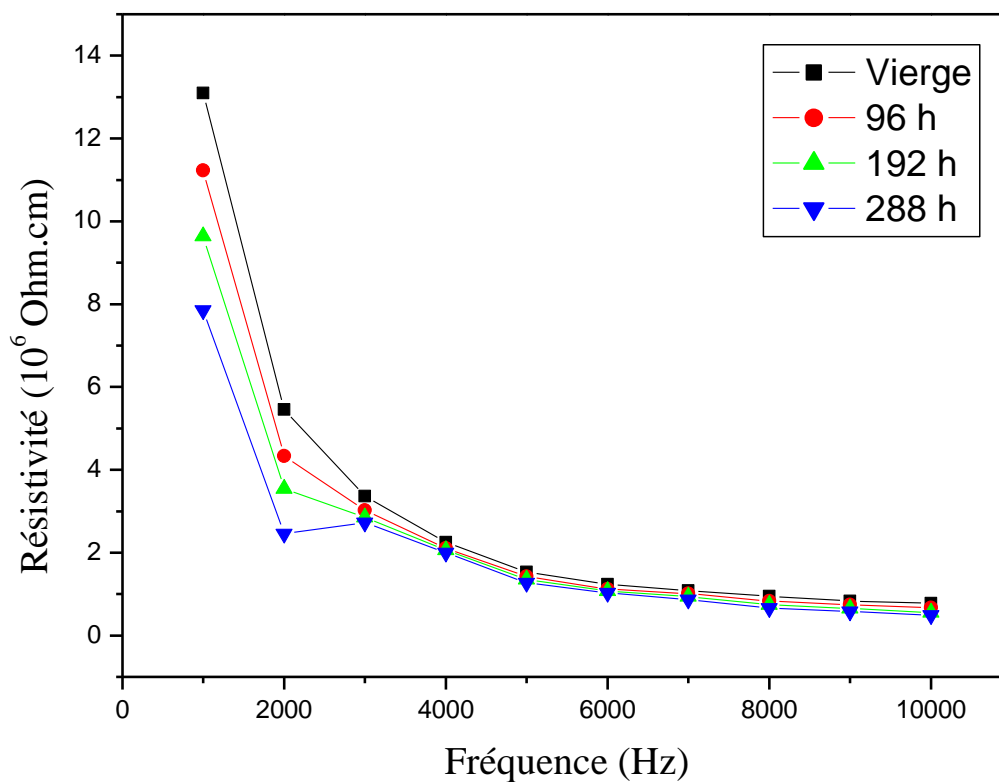


Fig. IV.5 Variation de la résistivité transversale en fonction de la fréquence

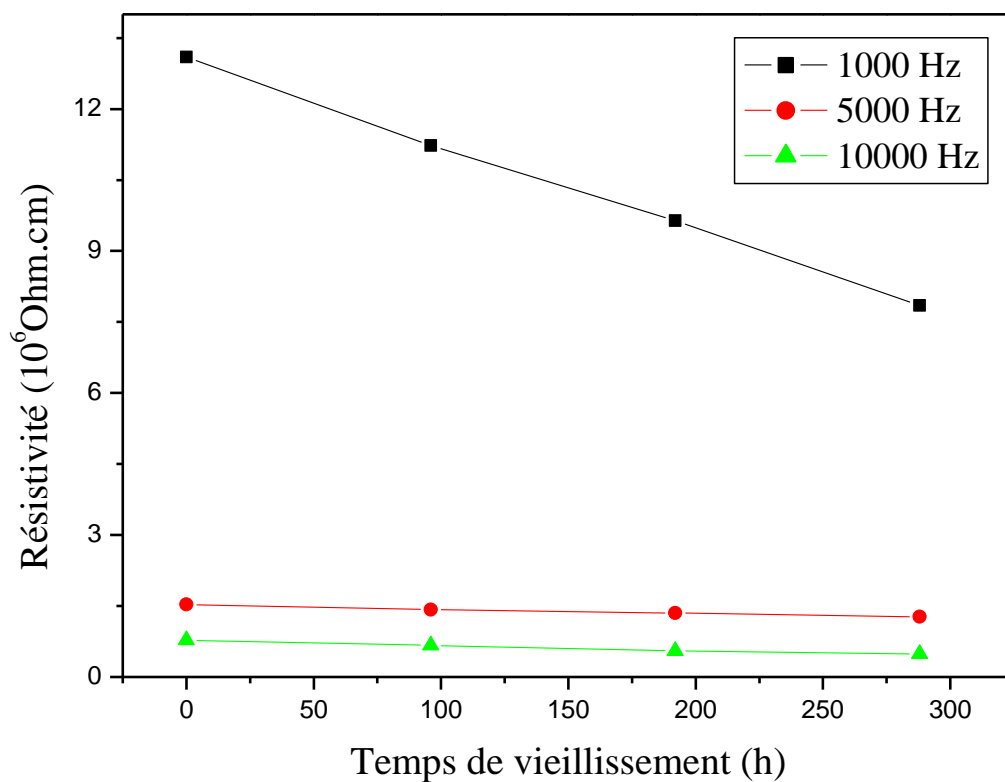


Fig. IV.6. Variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement

IV.3. Etudes de courant de décharge

Les figures IV.7 et IV.8 représentent la variation du courant maximum de décharge en polarité positive et négative en fonction de la tension appliquée pour les échantillons de la résine de 6 mm d'épaisseur en série avec un intervalle d'air de 3 mm d'épaisseur pour les différentes durées de vieillissement.

Nous constatons que l'amplitude du courant augmente avec la tension appliquée pour les deux polarités. L'amplitude des impulsions positives est environ deux fois plus que celle des impulsions négatives. Les streamers positifs se développent sur des distances plus longues que celles des streamers négatifs [17].

En polarité positive, le courant maximum de décharge augmente avec l'augmentation de la durée de vieillissement, ce qui n'est pas le cas pour la polarité négative, les valeurs du courant sont plus grandes pour l'échantillon vierge.

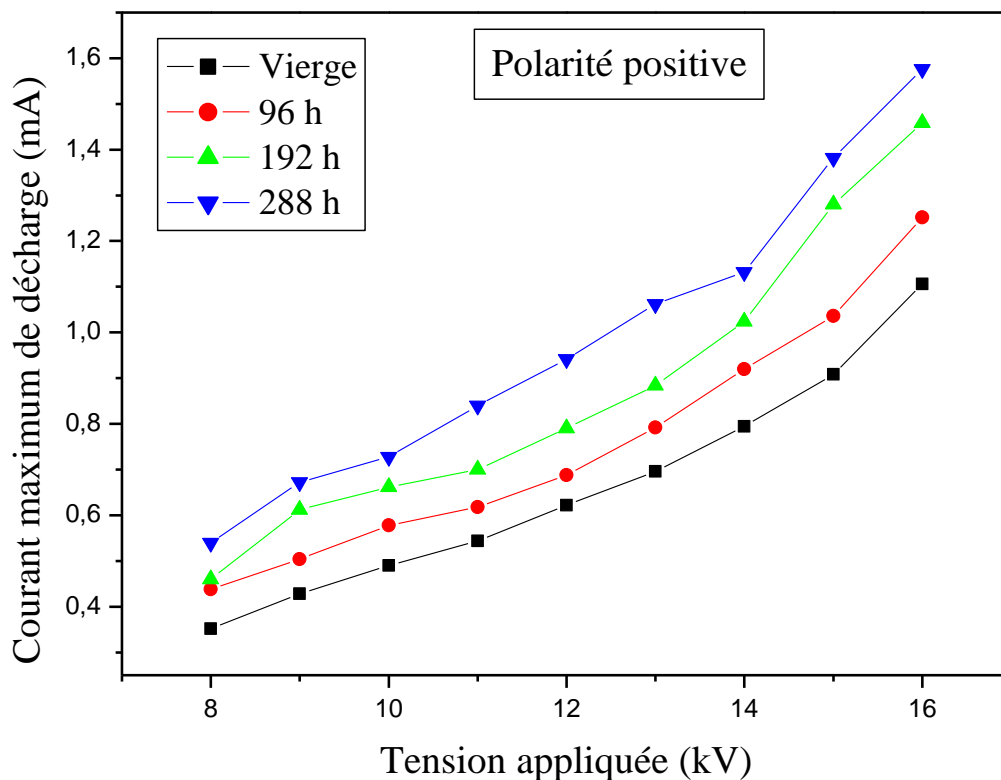


Fig. IV.7 Variation de courant maximum de décharge en polarité positive en fonction de la tension appliquée

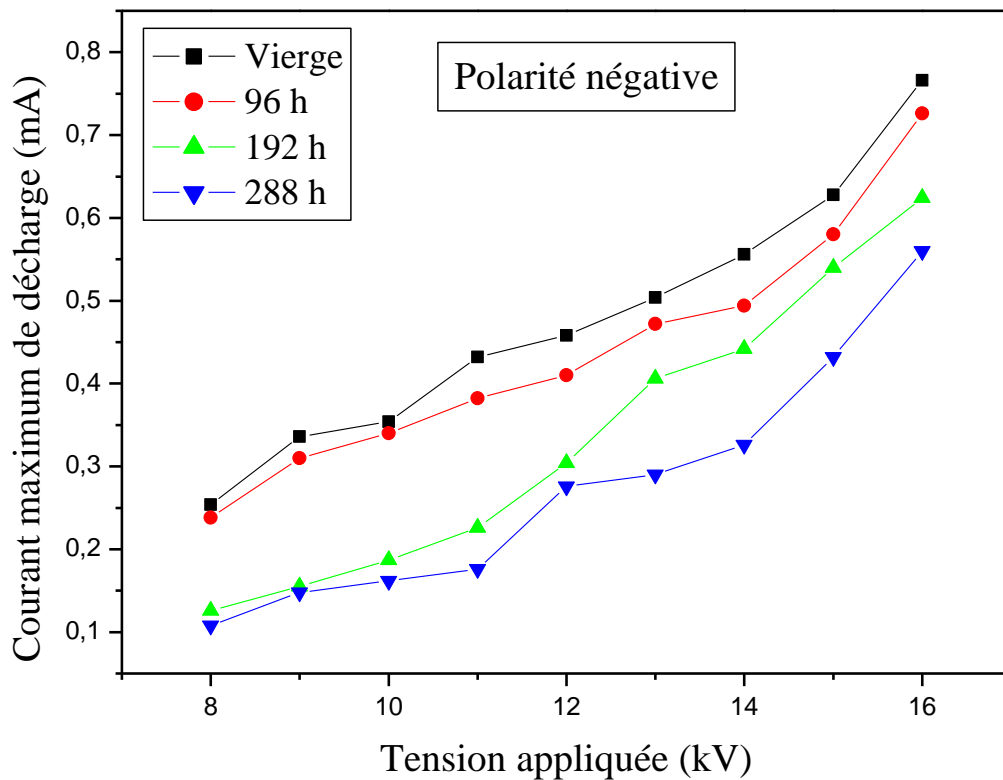
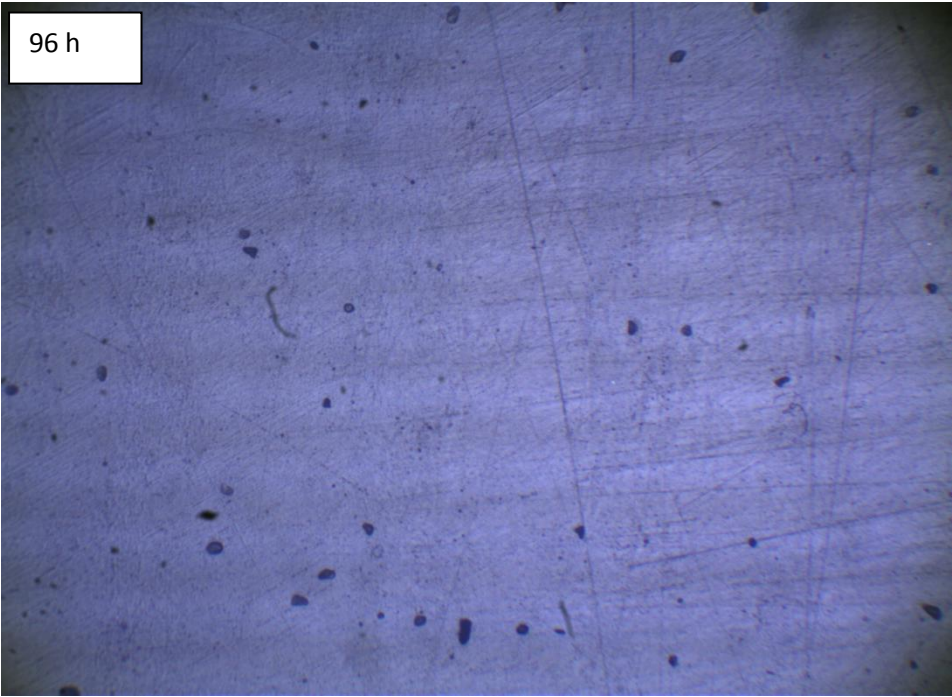


Figure IV.8. Variation de courant maximum de décharge en polarité négative en fonction de la tension appliquée

IV.4. Analyse microscopique

Nous avons analysé la topographie de la surface des échantillons soumis à un vieillissement thermique à 140°C à l'aide d'un microscope optique de marque Hund WETZLAR relié à un ordinateur. La figure IV.9. montre les micrographes d'un échantillon vierge et des échantillons soumis pendant 96h, 192h et 288h à un vieillissement thermique. L'échantillon vierge, présente une surface lisse et homogène. Alors que les autres échantillons ayant subi un vieillissement sous l'effet de la température montrent des dégradations avec apparition de fissures et des points noirs et la formation de cratères superficiels.



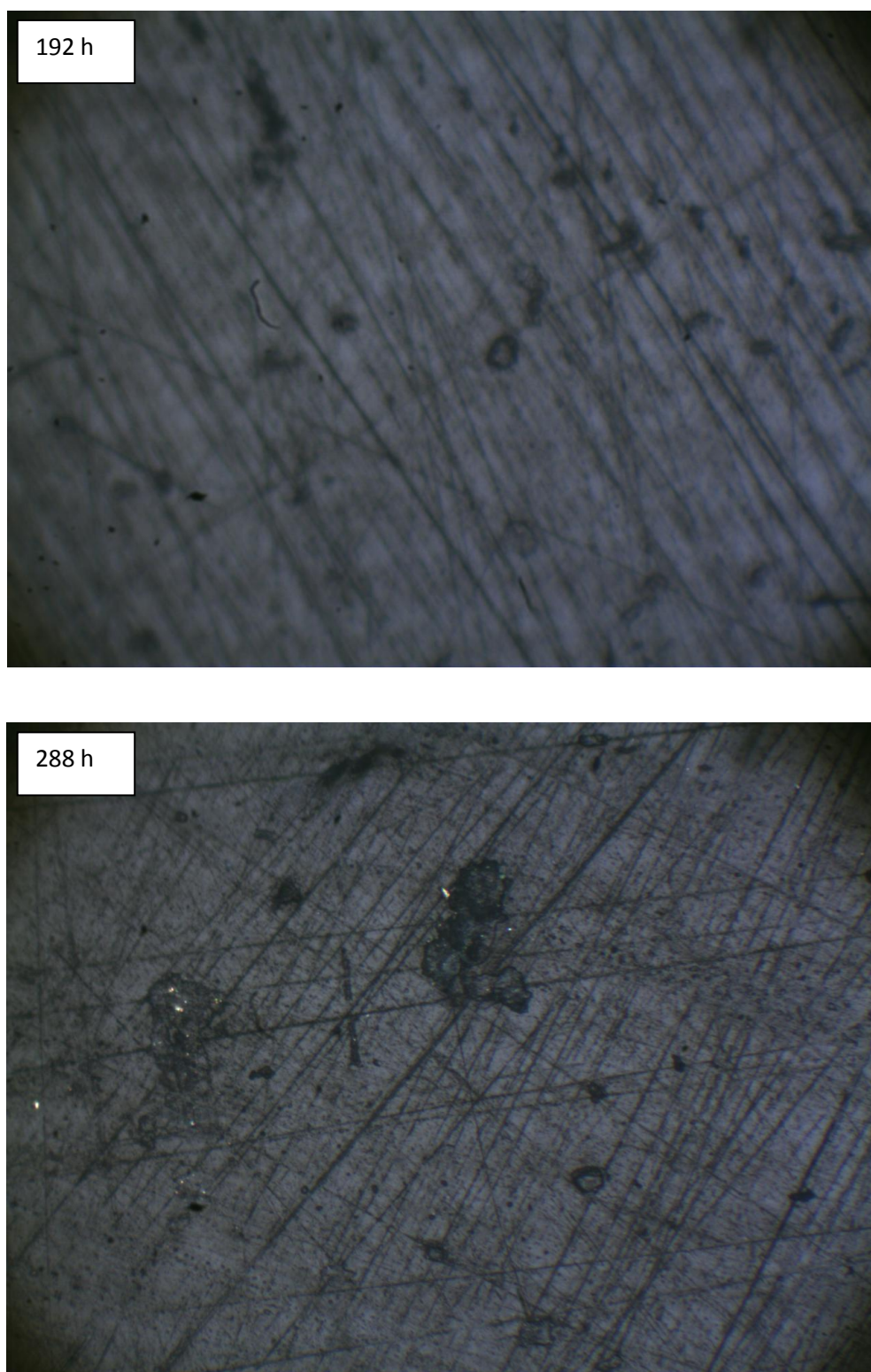


Fig.IV.9 Micrographes de la surface de la résine époxyde

IV.5. Essai de perte de masse

Les essais ont été effectués sur les échantillons vieillis à la température de 140° C. Nous avons pesé chaque échantillon avant vieillissement, soit m_0 la masse trouvée. Ensuite nous avons effectué des pesées après chaque prélèvement, soit m la nouvelle masse trouvée.

La perte de masse de l'isolant est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{m} \% = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100$$

Les essais ont été effectués dans les conditions atmosphériques

Nous avons représenté à la figure IV.10 la variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement. Nous constatons que la perte de masse augmente considérablement en fonction du temps de vieillissement.

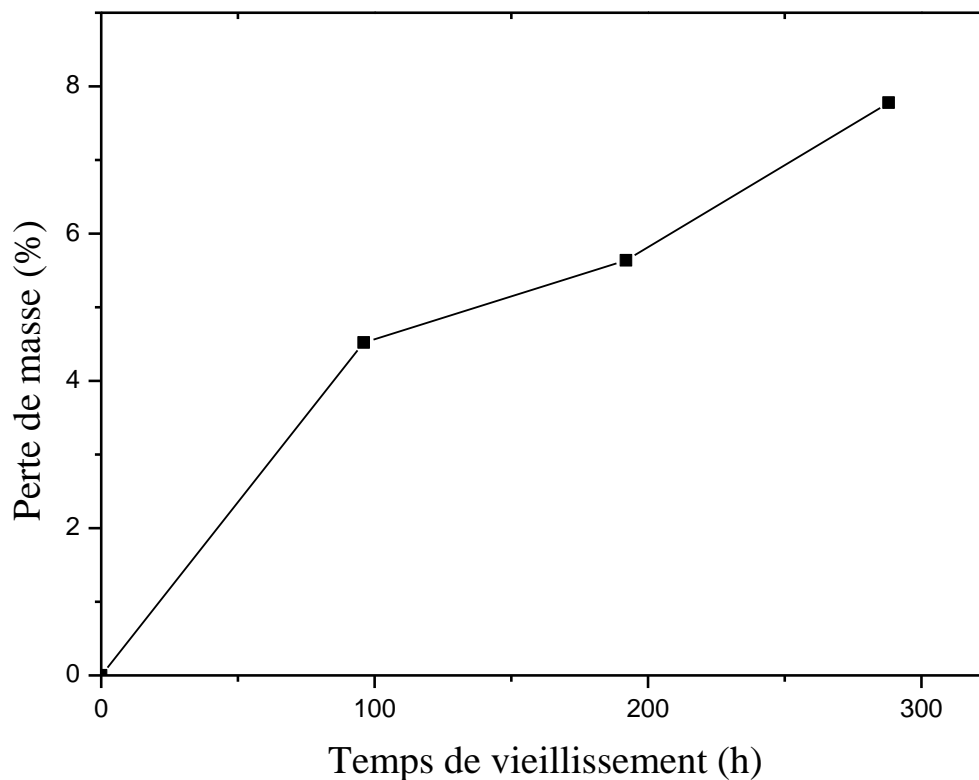


Fig .IV.10. Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement

Si nous analysons les résultats obtenus (figure IV.7) du point de vue quantitatif, on constate que la dégradation se fait selon trois phases avec différentes vitesses. Les mêmes résultats ont été trouvés sur un autre isolant par un autre chercheur [4]. La vitesse de dégradation est donnée par l'équation suivante [16, 18] :

$$V = \frac{1}{m} \cdot \frac{dm}{dt} \quad [h^{-1}]$$

avec :

m : masse de l'échantillon.

dm : variation de la masse.

dt : variation du temps de vieillissement.

Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau IV.1 suivant :

Phase	1	2	3
Intervalle de temps de vieillissement (h)	0-96	96-192	192-288
Variation de perte de masse (%)	4,518	2,571	0,847
Vitesse de dégradation ($10^{-5} h^{-1}$)	47,26	26,78	8,83

Tab.IV.1. Différentes phases de dégradation à T= 140°C

Nous constatons que la vitesse de vieillissement est importante au début de vieillissement, puis diminue au cours des deux phases suivantes.

La perte de masse est due à la perte d'adjuvants (évaporation des produits volatiles et produit de décomposition [19]).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la fréquence et la durée de vieillissement sont deux grandeurs qui influent sur les paramètres diélectriques de la résine époxyde. Les impulsions de courant associées aux décharges augmentent en amplitude avec la tension appliquée et la durée de vieillissement. Leur amplitude est plus grande en polarité positive. La dégradation du matériau a été analysé par le microscope optique, des fissures et cratères apparaissent à la surface des échantillons vieillis. La perte de masse augmente avec l'augmentation de la durée de vieillissement.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés diélectriques de la résine époxyde utilisée dans l'isolation des machines électriques. Nous avons d'une part, étudié les variations des paramètres diélectriques (permittivité relative, le facteur de pertes et la résistivité transversale) en fonction de la fréquence et de la durée de l'application de la contrainte (température) et d'autre part, analysé avec les différentes techniques (mesure de courant, visualisation par microscope optique et essais de perte de masse) les dégradations subies par le solide isolant sous l'effet de la température.

La permittivité du solide isolant et son facteur de pertes diélectriques diminuent avec l'augmentation de la fréquence et augmentent avec l'augmentation de la durée de vieillissement. La résistivité diminue avec l'augmentation de la fréquence et du temps de vieillissement.

Nous avons montré que le courant maximum augmente avec la tension appliquée. Le courant maximum de décharge est plus grand en polarité positive qu'en polarité négative. En polarité positive, le courant augmente avec la durée de vieillissement, mais il diminue en polarité négative.

Nous avons analysé la dégradation de la surface du polymère en utilisant le microscope optique. La contrainte thermique affecte la surface du polymère en modifiant sa morphologie par l'apparition des cratères et des fissures. L'essai de perte de masse a montré que l'augmentation de la durée de vieillissement thermique engendre la perte de masse importante du matériau. La vitesse de dégradation est plus grande dans la première phase du vieillissement.

Bibliographie

- [1] M.Moudoud « Etude de la conduction électrique dans les polymères. » thèse de doctorat 2010
- [2] H.M. Rekik « Caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion X aux petits angles d'un polymère époxyde-Contribution à l'étude des propriétés électriques » thèse doctorat 2009 La Faculté des Sciences de Sfax Et Le Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris .
- [3] E.BELHITECHE « étude de la dégradation d'un isolant solide soumis a une décharge électrique de surface » mémoire de magister 2012.
- [4] D.Bouguedad « influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère » thèse doctorat 2010
- [5] D.Saad « effet de la décharge couronnes les surfaces isolantes et les surfaces métalliques ».thèse magistère en électrotechnique de l'université Mouloud MAMMERY tizi ouzou 2011.
- [6] N.Ferhaoui,L .Dirami « étude de l'hydrophobicité diélectrique soumis a une décharge électrique » mémoire de fin d'étude en électrotechnique université Mouloud MAMMERY 2012
- .
- [7] Sandrolini F. SANDROLINI, A. MOTORI, S. MASONI, G.C. MONTANARI, G. PATTINI et L. SIMONI
« Evaluation of thermal and electrical aging of an insulating composite material by dielectric and microstructural investigationsIEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 280 »
- [8] C. GUILLERMIN « Vieillissement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction » thèse doctorat 2004
- [9] C.barriere « résine époxy réticulés par des polyamines : structure et propriétés » revue de l'institut français du pétrole vol.52 1997.
- [10] « dermateoses professionnelles aux résine époxy » INRS, documents pour le médecin du travail N°91, 3^{EM} trimestre.
- [11] K. KADOTANI, Y. KAKO, K. MATSUNOBU et F. AKI
« New voltage-endurance curves for combined thermal and electrical aging of coil insulation IEEE Transactions on Electrical Insulation», vol. EI-18(1) pp.53–58, 1983.
- [12] J. TANAKA« Insulation ageing studies by chemical characterization IEEE Transaction on Electrical Insulation», vol. EI-15(3) pp.201–205, 1980.
- [13] L. SIMONI « A general approach to the endurance of electrical insulation under temperature and voltage » IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-16(4) pp.277–289, 1981.

- [14] R.Djelouah « comportement mécanique résiduel de polymères après vieillissement chimique en présence de l'acide sulfurique » thèse magister 2009 université Mouhamed Bouguara boumerdes
- [15] A.TILMATINE « Cours sur les diélectriques, chapitre 7 » professeur a l'université sidi belabesse.
- [16] Y.mecheri « influence de mode de vieillissement thermique sur les propriétés du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension »
- [17] J.H.Mason « Discharge », IEEE Trans Insul, vol EI-13; N°4, pp.221-238 1978
- [18] L. Boukezzi, M Nedjar, L .Mokhnache, M.Lallouani « Thermal aging of cross-linked polyethylene » annales de chimie, Science des Matériaux, vol.31 N°5, pp. 561-569 ,2006 .
- [19] M.Nedjar, « influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension » Thèse de magister de tizi ouzou UMMTO