

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : Electrotechnique

Présentée par :

BOUGUEDAD Djaffar

THEME :

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES DE L'ETHYLENE PROPYLENE DIENE MONOMERE (EPDM)

devant le jury d'examen composé de :

M. Megherbi	Professeur	U.M.M.T.O	Président
A. Mekhaldi	Professeur	E.N.P.Alger	Rapporteur
O. Jbara	Professeur	Université de Reims	Co-Rapporteur
M. A. Handala	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O	Examineur
O. Lamrous	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur
H. Moulai	Maître de conférences A	U.S.T.H.B	Examineur
A. Boubakeur	Professeur	E.N.P. Alger	Invité

Année Universitaire : 2009-2010

DEDICACE

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma très chère femme

A mon fils Lyes et à mes filles Lycia et Lyna.

A mes frères et sœurs.

A toute ma famille.

Je dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur Abdelouahab Mekhaldi, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (ENP). Qu'il me soit permis de lui exprimer mes vifs sentiments de gratitude, pour avoir dirigé ce travail, pour l'aide, le suivi et l'attention constante qu'il a apporté à mon égard, lors de l'élaboration de ce travail.

Monsieur O. Jbara, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Reims Champagne Ardennes (France) m'a accueilli dans son équipe en mettant à ma disposition le matériel nécessaire à la réalisation des expériences. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour l'accueil chaleureux, l'aide scientifique et l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de mes recherches.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur M. Megherbi, Professeur au Département d'Electrotechnique à la Faculté de Génie Electrique et Informatique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail et de présider le jury d'examen.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. A. Handala, Maître de Conférences au Département d'Electrotechnique, Faculté de Génie Electrique et Informatique de l'UMMTO, qui a aimablement accepté de participer à cette commission d'examen.

Mes remerciements vont encore à Monsieur O. Lamrous, Professeur au Département de Physique, Faculté des Sciences de l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner mon travail et de faire partie du jury de soutenance.

Je désire aussi remercier Monsieur H. Moulai, Maître de conférences à l'Université Houari Boumediène d'Alger (USTHB), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens plus largement à exprimer ma reconnaissance à toutes celles et à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement au bon déroulement de mes travaux. Particulièrement j'adresse mes remerciements à Monsieur A. Boubakeur, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour son aide, ses conseils et sa contribution dans le bon déroulement de mes travaux et qui a accepté d'être présent dans la commission d'examen.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur N. Benamrouche, Professeur au département d'Electrotechnique de l'UMMTO, pour sa contribution à l'aboutissement de ce travail.

Ce travail a été réalisé en partie au Laboratoire Assurance Qualité de CABEL de Gué de Constantine (Alger). Que Monsieur R. Khaili, Directeur en Management et Qualité, M^{me} Hamadouche, Chargé de Développement, K. Ourbih, Chef de Département Contrôle au Laboratoire, M^{me} Lassas, Chef de Service au Laboratoire de Chimie, trouvent ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de l'entreprise et pour m'avoir facilité l'accès au matériel du laboratoire.

Je suis très content d'exprimer ma profonde reconnaissance aussi à Monsieur Omar Hadjadj, Professeur et Directeur du Laboratoire d'Analyse des Solides Surfaces et Interfaces à la Faculté des Sciences de l'Université de Reims Champagne Ardennes (France) et Sebastien Rondot, Maître de Conférences dans la même faculté pour l'accueil et pour l'aide qu'ils m'ont apporté le long de mon stage de formation au niveau de leur laboratoire.

Une partie de ce travail a été réalisée au Laboratoire de Physique d'Electro-Industries d'Azazga. Mes remerciements vont à Madame Akli, responsable au niveau du Service Formation, pour m'avoir facilité l'accès au laboratoire de l'entreprise pour réaliser une partie de mes travaux.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements à Monsieur S. Yefsah, Professeur au Département de Chimie à la Faculté des Sciences de l'UMMTO, Monsieur N. Halem, Maître de Conférences au sein du même Département, Monsieur H. Souab, Maître Assistant Chargés de Cours au Département d'Agronomie à la Faculté des Sciences Biologiques et Agronomiques de l'UMMTO et Madame S. Bourbia, Maître Assistante Chargée de Cours au sein du même département, pour l'aide qu'ils m'ont apporté et pour m'avoir facilité l'accès et l'utilisation du matériel de leurs laboratoires respectifs.

Toute ma reconnaissance aussi au personnel de CABEL et d'Electro-Industries qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Sur un plan plus personnel, je voudrais témoigner toute ma reconnaissance à mon défunt père, ma mère et à mon épouse, pour leur soutien, leurs encouragements durant ces dernières années.

INTRODUCTION

Les systèmes d'isolation sont conçus dans un contexte pour lequel on doit prendre en considération l'environnement dans lequel ils doivent fonctionner. Les câbles électriques de moyenne et de haute tension étaient isolés traditionnellement à l'aide du papier. Ces dernières années et vu les différents inconvénients que présente cette isolation, le champ a été laissé aux isolants synthétiques [1].

Les matériaux synthétiques obtenus presque exclusivement à partir du pétrole ont envahi progressivement toutes les branches de l'industrie électrique. Les progrès accomplis récemment se traduisent par la conquête pratiquement totale à court terme du secteur des câbles d'énergie par les polyoléfines (polyéthylène PE, polyéthylène réticulé chimiquement PRC), le polychlorure de vinyle PVC, les élastomères tels que l'éthylène propylène diène monomère EPDM etc...[2].

A plus ou moins long terme, le domaine des isolants solides devra tenir compte de nombreux effets externes; dès à présent ses préoccupations se manifestent par la réalisation des objectifs suivants :

- éviter l'utilisation de produits toxiques au cours des opérations de fabrication.
- réduire la consommation d'énergie lors de la mise en œuvre des isolants.
- augmenter la fiabilité des matériels en améliorant les performances des matériaux par un contrôle poussé et l'utilisation d'essais d'endurance.

Le secteur des câbles termine sa mutation, du moins avec l'adoption des polymères synthétiques, soit pour l'isolation du câble et des accessoires, soit pour le gainage et à tous les niveaux de tension. Des évolutions sont prévisibles tant au plan des procédés de fabrication que dans les formulations d'isolants, mais il ne faut pas s'attendre à des changements importants. Les polyoléfines (PE, PRC, EPDM) resteront maîtres du terrain encore pendant de nombreuses années, compte tenu de leurs prix qui se situent parmi les plus bas et de leurs caractéristiques.

Les câbles à isolation synthétique présentent des avantages non négligeables sur les plans technique et économique. Parmi ces avantages nous pouvons citer : la grande facilité de leur mise en œuvre, leur exploitation aisée et la non nécessité de leur entretien. Ajoutés à ces qualités, ils possèdent de bonnes propriétés électriques et mécaniques ainsi qu'une durée de vie largement supérieure à celle des autres isolants [3].

Les élastomères d'EPDM, ayant une croissance rapide sur les marchés sont largement répandus dans les applications extérieures, parce qu'ils sont plus stables que d'autres élastomères conventionnels tels que les caoutchoucs de butadiène et d'isoprène [4]. Les propriétés mécaniques des câbles d'EPDM sont beaucoup plus stables avec la température que celles du PRC, car le polymère d'EPDM est essentiellement amorphe de sorte que les câbles d'EPDM ne souffrent pas de dilatation thermique trop grande [5].

Un rapide historique de l'isolation des câbles paraît utile [6]. En 1847, Siemens avait fabriqué les premiers fils télégraphiques isolés au caoutchouc. A la fin du siècle, l'isolation est réalisée soit à partir d'une matière vulcanisée, soit à partir d'un matériau imprégné. Vers 1900, on pose aux USA des câbles 25 kV isolés au caoutchouc, et en 1911, les premières liaisons HT à 60 kV sont réalisées.

De nombreux perfectionnements sont apportés par la suite: emploi de charges à la cire et gaines d'aluminium. Le caoutchouc naturel a été très employé entre 1920 et 1950 pour les fils et câbles de la construction et de l'industrie, mais il est très supplanté par les résines et élastomère extrudables (PVC, PE,...). Ensuite les recherches se sont portées sur les synthétiques non halogènes ne comportant ni chlore, ni brome ou autres ; apparaissent alors les caoutchoucs synthétiques tels que les caoutchoucs éthylène-propylène (EPR, EPDM).

En 1954, le professeur G. Natta [6] et ses collaborateurs parviennent à polymériser des alpha-oléfinés (par exemple le propylène) en utilisant des catalyseurs du type 'Ziegler' et démontrent que la copolymérisation d'éthylène et de propylène conduit à des produits présentant les caractéristiques d'un élastomère. Les premiers échantillons de caoutchouc d'éthylène-propylène sont produits par ESSO Chemical à Baton-Rouge (USA). En 1963, K. Ziegler et ses collaborateurs [5] découvrent un procédé de polymérisation de l'éthylène à basse pression qui implique l'utilisation d'un catalyseur complexe obtenu par l'interaction d'alkyl aluminium et d'un composé métallique constituant un co-catalyseur (par exemple $TiCl_4$). La production des terpolymères d'éthylène-propylène commence à Baton-rouge (USA). Le premier élastomère d'éthylène-propylène était un simple copolymère (désignation EPM). Ce type présente une très grande inertie vis-à-vis des diverses conditions ambiantes de travail mais il ne peut être vulcanisé qu'au moyen de peroxydes ou autres systèmes générateurs de radicaux libres. Les terpolymères EPDM sont d'un intérêt plus marqué pour un grand nombre d'utilisations. Ils trouvent des applications beaucoup plus variées parcequ'ils peuvent être vulcanisés au moyen de soufre et d'accélérateurs (aussi bien que par des peroxydes pour obtenir des propriétés spéciales).

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'EPDM. Celui-ci appartient à la famille des caoutchouc élastomères [7, 8], il est caractérisé principalement par une haute inertie vis-à-vis des produits chimiques et par une remarquable résistance à de nombreux facteurs tels que: intempéries, ozone, humidité, décharges électriques et température. Cependant, et comme tous les autres polymères, l'EPDM pourra voir ses qualités diminuer au cours du temps sous l'action séparée ou combinée de ces facteurs.

La plupart des travaux ont présenté l'influence de ces différents facteurs destructifs, tels que la chaleur, l'ozone, les radiations UV, les rayonnements ionisants ...[9]. D'autres chercheurs [10] ont étudié la dégradation de l'EPDM et ses mélanges sous une variété de conditions, y compris la photo-oxydation, l'oxydation radio-chimique, la thermo-oxydation, l'irradiation ultra-violette, et les agents oxydants. L'influence des facteurs sur la dégradation de l'EPDM, tels que les antioxydants, les oxydes métalliques et les noirs de carbone a été également étudiée. A cet effet, plusieurs méthodes ont été utilisées dont les méthodes conventionnelles et les méthodes d'analyses physico-chimiques [11-20].

Dans l'état actuel des connaissances, l'évaluation de l'endurance thermique des matériaux isolants solides s'effectue grâce à des essais accélérés à des températures supérieures à celle prévue en service [21, 22]. Les essais d'endurance sont destinés à déterminer les changements irréversibles d'importantes propriétés des matériaux isolants en fonction de la contrainte thermique et du temps de vieillissement. Ils doivent simuler de façon aussi précise que possible la fonction du matériau en service réel.

Cependant, peu de travaux ont traité le vieillissement à long terme de l'EPDM sous l'action de la température. Cette étude est donc consacrée à l'influence de la chaleur sur les propriétés de l'EPDM utilisé dans l'isolation des câbles électriques de moyenne et de basse tension (≤ 30 kV). Le vieillissement thermique peut avoir comme conséquences une dégradation des propriétés mécaniques, des propriétés électriques, ainsi qu'une influence

sur les propriétés physiques comme par exemple un rétrécissement du matériau ou un changement de couleur et une perte de masse.

Afin de mettre en évidence et de constater tous ces phénomènes, nous avons réalisé des essais expérimentaux dans différents laboratoires. Six parties constituent notre travail.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, qui comporte des généralités sur les isolants solides.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation du matériau, sa formulation et ses propriétés.

Les mécanismes et processus intervenant lors du vieillissement thermique des isolants solides en général et de l'EPDM en particulier sont présentés dans le troisième chapitre.

Nous abordons ensuite la partie expérimentale qui comporte les dispositifs expérimentaux, les résultats d'essais obtenus et les interprétations qui en découlent: le quatrième chapitre concerne les propriétés électriques, le cinquième chapitre est consacré aux propriétés mécaniques et physiques. Ce travail est complété par le chapitre six qui concerne l'étude des phénomènes de charge dans le matériau soumis à une irradiation électronique de basse énergie.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. GREENWOOD, "A perspective on insulation systems in the electric power industry", IEEE, Trans on. Electrical insulation, Vol. EI 15, N° 3, pp.134-138, June 1980.
- [2] R. Fournié, "Progrès et perspectives d'évolution dans le domaine des isolants utilisés en Electrotechnique", RGE, N°. 5, pp. 368-373, Mai 1980.
- [3] L. Boukezzi, M. Nedjar, L. Mokhnache, M. Lallouani, A. Boubakeur, Annales de Chimie, Science des Matériaux, Vol. 31, N°. 5, pp. 561-569, 2006.
- [4] W. Wang, B. Qu, "Photo-and thermo-oxidative degradation of photocrosslinked ethylene-propylene-diene terpolymer", Polymer Degradation and Stability, Vol. 81, pp. 531-537, 2003.
- [5] X. Qi, S. Boggs, "Thermal and mechanical properties of EPR and XLPE Cable Compounds", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 22, N°.3, pp. 19-24, 2006.
- [6] S. de Nançay, "Câbles électriques à isolants synthétiques", Journées internationales sur les câbles à isolants synthétiques, Versailles, Mars 1984.
- [7] M. W. C. Smith, M. G. F. Figini, M. F. Woods, "Les copolymères et terpolymères Vistalon dans l'industrie des câbles électriques", RGE, pp. 1-33, 1969.
- [8] R. Perrin, J. P. Scharff, "Chimie industrielle", Vol. 1, Edition Masson, 1995.
- [9] T. Zahrescu, C. Wurm, C. Podina, "Thermal strength of ethylene-propylene rubbers", Polymer Testing, Vol. 17, pp. 25-34, 1998.
- [10] C. D. Gamlin, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, "Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomers", Polymer Degradation and Stability, Vol. 80, pp. 525-531, 2003.
- [11] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, "Ageing of EPDM-2. Role of hydroperoxides in photo-and thermo-oxidation", Polymer Degradation and Stability, Vol. 60, pp. 321-331, 1998.
- [12] M. Ginic-Markovica, N. R. Choudhurya, M. Dimopoulou, D. R. G. Williams, J. Matisona, "Characterization of elastomer compounds by thermal analysis", Thermochemica Acta, Vol. 316, pp. 87-95, 1998.
- [13] P. Palmas, L. Le. Campion, C. Bourgeoisat, L. Martel, "Curing and thermal ageing of elastomers as studied by ^1H broadband and ^{13}C high-resolution solid-state NMR", Polmer, Vol. 42, pp. 7675-7683, 2001.
- [14] M. M. Abdel-Aziz, A. A. Basfar, "Evaluation of some antioxidants in radiation vulcanized ethylene-propylene diene (EPDM) rubber", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 185, pp. 346-350, 2001.

- [15] R. A. Assink, K. T. Gillen, B. Sanderson, "Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by ^1H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples", *Polymer*, Vol. 43, pp. 1349-1355, 2002.
- [16] W. Wang, B. Qu, "Photo-and thermo-oxidative degradation of photocrosslinked ethylene-propylene-diene terpolymer", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 81, pp. 531-537, 2003.
- [17] C. D. Gamlin, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, "Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene - propylene - diene (EPDM) elastomers", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 80, pp. 525-531, 2003.
- [18] A. Kumar, S. Commereuc, V. Verney, "Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 85, pp. 751-757, 2004.
- [19] M. Montoya, J. P. Tomba, J. M. Carella, M. I. Gobernado-Mitre, "Physical characterization of commercial polyolefinic thermoplastic elastomers", *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp. 2757-2766, 2004.
- [20] M. Alagar, S.M. Abdul Majeed, A. Selvaganapathi, P. Gnanasundaram, "Studies on thermal, thermal ageing and morphological characteristics of EPDM-g-VTES/LLDPE", *European Polymer Journal*, Vol. 42, pp. 336-347, 2006.
- [21] P. Paloniemi, "Theory of equalization of thermal ageing processes of electrical insulation materials in thermal endurance tests. 1 : Review of theoretical basis of test methods and chemical and physical aspects of ageing", *IEEE, Trans on. Elect. Ins*, N $^{\circ}$.1, Vol. EI-16, pp.1-5, February 1981.
- [22] R. A. Dixon, "Thermal aging predictions from an Arrhenius plot with only one data point", *IEEE, Trans on. Elect. Ins*, Vol. EI-15, N $^{\circ}$. 4, pp. 331-334, August 1980.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES ISOLANTS SOLIDES

Les isolants solides sont des éléments de base des isolations à haute tension. Ils comportent en plus par rapport aux autres isolants, la particularité d'assurer la rigidité mécanique des matériels électriques. Du point de vue microscopique, les diélectriques sont constitués d'atomes pour lesquels les forces de liaison dues à la structure du milieu rendent difficile le déplacement des porteurs de charges. Sous l'effet du champ électrique suffisamment intense appliqué, l'énergie ionique sera suffisante pour que les électrons puissent passer de la bande de valence à la bande de conduction [1].

I.1. PERMITTIVITE DIELECTRIQUE ET PERTES DIELECTRIQUES

Le rôle des matériaux diélectriques, du point de vue du génie électrique, est celui d'exercer une fonction isolante dans tout matériel soumis à une tension électrique, exception faite pour certains matériaux polaires. Ils sont capables de stocker l'énergie électrique, puisqu'ils permettent au champ électrique de les pénétrer ; cette propriété est caractérisée par leur permittivité diélectrique.

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charges libres dans leurs structure, à moins qu'ils soient soumis à l'action des facteurs ionisants externes provoquant la perte de leurs propriétés diélectriques. Aussi, les charges de signes différents dans les atomes et les particules des diélectriques sont liées. Lorsque ces charges sont soumises aux forces induites par le champ électrique, certaines de ces liaisons ne se rompent pas mais seules de légers déplacements élastiques apparaissent. Toutes les charges positives se déplacent vers la direction conforme à celle du champ, et les charges négatives dans la direction opposée, ce qui crée une polarisation du diélectrique.

Les matériaux diélectriques réels contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, dans les diélectriques, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences.

La polarisation et la conductivité, en un mot toute mobilité de porteurs de charge, induisent des pertes diélectriques. Tous les phénomènes dans les diélectriques soumis à un champ électrique dépendent de la fréquence du champ, de la température et de la structure du diélectrique [2].

I.2. POLARISATION DANS LES POLYMERES

Dans un diélectrique imparfait, la polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence du champ électrique. Dans un champ électrique alternatif, cette polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée. Cette relaxation diélectrique induit une perte d'énergie. Un tel condensateur est équivalent à un circuit comportant une résistance en parallèle avec une capacité (Fig.I.1) [3].

Le courant alternatif complexe \underline{I} résultant de l'application de la tension alternative \underline{U} aux bornes d'un condensateur plan rempli de diélectrique s'écrit :

$$I = I_c + I_p \quad (I.1)$$

avec I_c : courant de charge.

I_p : courant de pertes d'énergie dans le diélectrique (dus à la polarisation).

Les courants I_c et I_p sont donnés par les relations suivantes :

$$I_c = j \omega C_s U \quad \text{et} \quad I_p = \frac{U}{R} \quad (\text{I.2})$$

avec ω : pulsation du courant alternatif.
 C_s : capacité d'un condensateur parfait.
 R : résistance du diélectrique réel.

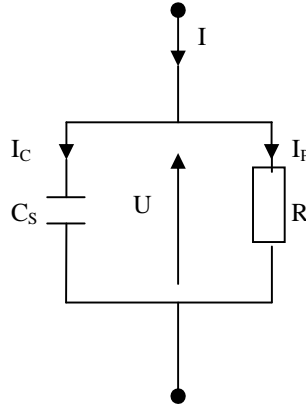


Fig I.1. Circuit équivalent parallèle représentant un diélectrique.

En pratique, I est proportionnel à $C_o U$ et peut être écrit :

$$I = j \omega (\epsilon'_r - j \epsilon''_r) C_o U \quad (\text{I.3})$$

avec C_o : capacité du condensateur sous vide.

La polarisation du point de vue macroscopique est donc caractérisée par l'apparition de deux minces couches de charges électriques de signes opposés, chacune sur une face du matériau [4]. La relaxation est due au fait, au déphasage entre le déplacement électrique D et le champ électrique E qui fait, qu'en tension alternative, la polarisation par orientation des dipôles est plus difficile et entraîne des pertes d'énergie active, d'où [1] :

$$D = \epsilon E \quad (\text{I.4})$$

où : ϵ est la permittivité complexe absolue du diélectrique définie comme :

$$\epsilon = \epsilon_o \epsilon_r \quad (\text{I.5})$$

avec ϵ_o : la permittivité du vide ($\epsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m).

ϵ_r : la permittivité relative complexe du diélectrique définie comme :

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - j \epsilon''_r \quad (\text{I.6})$$

ϵ'_r : Permittivité relative du diélectrique ou la constante diélectrique en courant alternatif .

ϵ''_r : Indice de pertes diélectriques.

La permittivité absolue ϵ définit la possibilité d'être traversé par un courant électrique, sous l'action du champ électrique. Ceci résulte de divers contributions de déplacement de charges : déplacement des électrons, déplacements des atomes et des ions, orientation des dipôles électriques et déplacement des charges d'espace.

Dans le cas d'un diélectrique parfait, $\epsilon_r = \epsilon'_r$ est le quotient de la capacité C_s entre deux électrodes, supposées noyées dans ce diélectrique, par la capacité C_o de la même configuration d'électrodes dans le vide :

$$\epsilon_r = \frac{C_s}{C_o} \quad (I.7)$$

La séparation des charges positives et négatives ainsi produites entraîne l'apparition de dipôles électriques qui tendent à s'aligner dans la direction du champ électrique [5]. Toutefois, un déphasage subsiste entre la direction du champ électrique et l'établissement des dipôles, entraînant une dissipation d'énergie responsable des pertes diélectriques caractérisées par $\text{tg}\delta$, représentant le facteur de dissipation ou tangente de l'angle de pertes ou facteur de pertes diélectriques (figure I.2).

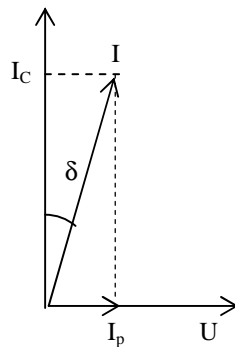


Fig I.2. Diagramme de Fesnel pour un condensateur contenant un diélectrique imparfait.

On calcule ce facteur en faisant le rapport entre la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance équivalente du diélectrique :

$$\text{tg } \delta = \frac{I_p}{I_c} = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} = \frac{1}{RC_s \omega} \quad (I.8)$$

Il existe une deuxième configuration où un isolant peut être modélisé par un schéma équivalent série (figure I.3).

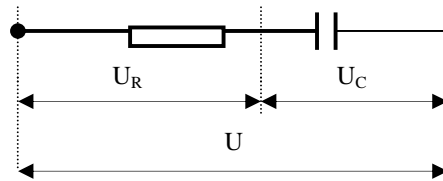


Fig.I.3. Circuit équivalent série représentant un diélectrique

Dans ce cas, le diagramme de Fresnel est représenté en figure I.4.

avec :

$$\operatorname{tg} \delta = RC_S \omega \quad (\text{I.9})$$

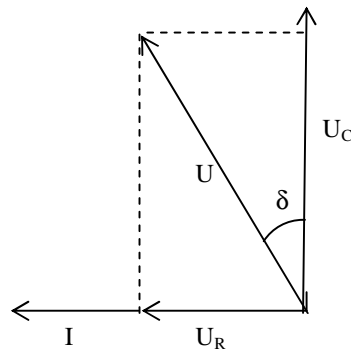


Fig I.4. Diagramme de Fesnel pour un diélectrique imparfait.

Avec les polymères couramment utilisés, la conductivité en courant continu est souvent faible et les dissipations d'énergie en courant alternatif proviennent principalement de la relaxation des différentes polarisations [2, 3].

La polarisation électronique est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Quand un champ électrique est appliqué, le nuage électronique de chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau, donnant un dipôle induit. Cette polarisation résulte donc des déplacements des orbites électroniques externes par rapport au noyau de l'atome et elle s'établit en quelques 10^{-15} s. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est-à-dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur mais stocké dans le champ électrique. La polarisation élastique électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent quand le champ est supprimé.

La polarisation ionique (ou atomique) résulte du déplacement des atomes liés par des liaisons ioniques. Lorsque différents atomes sont présents dans une molécule ne possédant pas de moment dipolaire permanent, les électrons participant aux liaisons de covalence se déplacent préférentiellement vers l'atome le plus électronégatif, créant ainsi, sans contrainte extérieure, un moment de liaison (moment dipolaire induit). Si l'on superpose un champ électrique, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres, donnant naissance à une polarisation ionique qui met en jeu le déplacement d'atomes au sein de la molécule. On rencontre les liaisons ioniques dans la plupart des diélectriques solides non-organiques avec

une structure cristalline. Vu l'inertie des ions relativement lourds, ce type de polarisation s'établit aux environs de 10^{-13} s, donc plus lentement que la polarisation électronique. La polarisation ionique, de même que la polarisation électronique, créent des dipôles induits, elle ne provoque pas de pertes d'énergie et disparaît avec la suppression du champ appliqué. C'est donc une polarisation élastique.

La polarisation dipolaire (ou d'orientation) consiste en l'orientation, sous l'action du champ électrique, des molécules polaires, c'est-à-dire celles qui possèdent un moment dipolaire permanent. La structure de ces molécules est asymétrique : le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec celui de toutes ses charges positives. C'est le cas du polychlorure de vinyle (PVC), qui a un fort moment dipolaire permanent.

Quand un champ électrique constant est appliqué, la polarisation d'orientation n'atteint pas immédiatement sa valeur maximale et de même, à la coupure du champ, la polarisation décroît au bout d'un temps t déterminé. La polarisation s'exprime (en C/m^2) généralement par une équation de la forme [3] :

$$P = P_0 \exp(-t / \tau) \quad (I.10)$$

Avec P_0 : polarisation induite par le champ électrique.

τ : temps de relaxation.

La polarisation d'orientation joue un rôle important dans les matériaux macromoléculaires auxquels elle leur confère une valeur relativement élevée de la permittivité relative ϵ_r , une forte variation de cette constante avec la température et une valeur importante du facteur de pertes diélectriques (10^{-3} à 10^{-2}) variant rapidement avec la température.

La polarisation interfaciale ou de charge d'espace (effet Maxwell-Wagner-Sillars) apparaît dans les matériaux hétérogènes. Elle provient de l'accumulation de charges aux interfaces des différentes phases constituant les matériaux lorsque ces différentes phases ont des permittivités et des conductivités différentes. C'est le cas du polyéthylène contenant une charge de conductivité appréciable tel que le noir de carbone. Dans ce cas, des charges d'espace peuvent alors s'accumuler aux interfaces créant des distorsions macroscopiques du champ appliqué. Ces charges d'espace proviennent du fait que les porteurs de charges qui, habituellement, peuvent migrer jusqu'aux électrodes dans un diélectrique homogène, sont piégés aux interfaces. Le temps d'établissement de la polarisation interfaciale est de quelques 10^{-2} à 10^{-1} s [6]. Ce type de polarisation possède aussi un caractère de relaxation ; le temps de relaxation augmente quand la conductivité décroît.

La polarisation macroscopique (appelée également polarisation de la charge spatiale) décrit le processus de déplacement limité des charges libres. Elle peut être rencontrée dans les diélectriques ayant surtout une structure non-homogène ou amorphe. La polarisation macroscopique s'établit lentement. Selon le type de matériau et des conditions de mesure (température, hygrométrie), le courant de déplacement qui l'accompagne lorsqu'une tension constante est appliquée, peut être observé durant une période de quelques millisecondes à des centaines d'heures [2].

I.3. PHENOMENES DE CONDUCTION DANS LES DIELECTRIQUES SOLIDES

Les isolants solides sont utilisés dans plus de 90% des cas pour l'isolation électrique [7]. Ces matériaux dont font partie la plupart des polymères ont une structure semi-cristalline ou amorphe. L'application d'un champ électrique à un isolant peut injecter les électrons et faire

déplacer les ions dans le matériau. Dès qu'un chemin conducteur est établi entre les électrodes, il y a passage d'un fort courant amenant le court-circuit et la destruction du matériau.

I.3.1. Différents mécanismes de claquage

I.3.1.1. Claquage thermique

Selon Wagner (1922) [8], lorsqu'il apparaît un point chaud dans un isolant traduisant son incapacité de dissiper l'énergie suite à une augmentation de la conduction électrique et des pertes diélectriques, l'échauffement localisé provoque une dégradation du matériau, puis son claquage.

Une explication du phénomène de claquage thermique est donnée par Coelho et al. [9]. Lorsqu'un courant traverse un matériau isolant, la conductivité augmente avec la température. Par suite la température s'élève, le courant augmente à son tour et ainsi de suite. Si la chaleur accumulée ne s'évacue pas suffisamment vite, le processus peut conduire à un emballement thermique, c'est ce qu'on appelle le claquage thermique. Ce type de claquage ne se produit jamais d'une manière homogène. En effet, la moindre augmentation locale de la température est auto-amplifiée par l'augmentation de la conductivité correspondante. Par la suite, une telle augmentation locale de la température inévitable en pratique provoque la création et la propagation d'un canal chaud conduisant à un claquage thermique ponctuel.

Un matériau légèrement conducteur mais en mauvais contact thermique avec le milieu ambiant pourra être détruit par un champ relativement faible de l'ordre de 50 kV/cm ou même moins, mais une telle rupture d'origine thermique est un processus lent qui peut prendre des heures et même des jours si la capacité calorifique de l'ensemble est élevée [10]. C'est cette durée qui caractérise le claquage thermique.

Bien que d'autres phénomènes puissent intervenir (ionisation par collision, injection d'électrons par la cathode, ...), l'ionisation thermique reste la cause essentielle de la présence de charges libres [10]. L'existence d'un gradient de température et d'un champ électrique dans l'épaisseur d'un isolant provoque aussi une polarisation par charge d'espace [11, 12].

On distingue deux cas [13] :

- la température augmente consécutivement à un échauffement par conduction électrique et cet effet s'accroît avec la tension : c'est la rupture thermique en régime permanent.
- la rupture apparaît par suite d'une instabilité thermique consécutive à un échauffement par conduction (qui peut être faible) non compensé par la diffusion thermique : c'est la rupture thermique en régime impulsif. Le claquage intervient si rapidement que le processus de conduction joue un rôle négligeable. Si des polymères sont utilisés à hautes températures, leurs pertes diélectriques peuvent augmenter fortement et induire des claquages thermiques.

Le claquage thermique des isolants solides a été aussi étudié d'une manière détaillée par d'autres chercheurs [14, 15].

I.3.1.2. Claquage d'origine électronique

Plusieurs théories ont été proposées. On distingue le claquage intrinsèque, le claquage par avalanche et celui associé au volume libre.

a- Claquage intrinsèque

Lorsque le champ électrique appliqué à un matériau de telle manière que sa température reste pratiquement inchangée en maintenant ce champ pendant une courte durée et en utilisant des

électrodes permettant l'évacuation de la chaleur, on peut assister à un claquage brutal qui n'est pas précédé par une augmentation progressive de la température, c'est ce qu'on appelle le claquage intrinsèque [10]. La théorie la plus connue est celle de Fröhlich [16]. Déjà en 1932 et 1937 Von Hippel et Fröhlich ont pensé que l'énergie du champ électrique est transmise au matériau par des électrons mobiles qui mettent en vibration les ions du réseau ; dès que l'énergie moyenne acquise par les électrons est supérieure à celle dissipée dans le réseau, le claquage peut se produire [4].

Selon O'Dwyer [17], le déclenchement d'un claquage intrinsèque dans un diélectrique soumis à un champ électrique E initialement uniforme passe par les étapes suivantes :

- pour $E > E_c$ (champ critique), un taux significatif de collisions ionisantes apparaît dans le diélectrique.
- ces collisions produisent des électrons relativement mobiles et des trous de moindre mobilité. Dans leur déplacement vers la cathode, les trous créent une charge d'espace qui déforme le champ, le renforçant au niveau de la cathode et le diminuant près de l'anode.
- le taux de collisions ionisantes s'accroît donc près de la cathode dont le courant d'émission électronique est augmenté par le renforcement local du champ.
- les conditions pour une évolution divergente du processus étant ainsi réunies, le diélectrique est détruit rapidement par une émission massive d'électrons provenant de la cathode elle-même (émission de champ) et du diélectrique qui l'entoure immédiatement.

b- Claquage associé au volume libre

Artbauer (1965) est le premier à utiliser la notion de volume libre dans le claquage et ceci en considérant que les électrons peuvent acquérir suffisamment d'énergie avec le champ électrique en traversant le volume libre pour causer la rupture diélectrique [18]. Dans son modèle, Artbauer considère des cavités sphériques de diamètre de quelques Angström et une possibilité qu'à certains endroits où il y a accumulation de ces cavités que des électrons accélérés par le champ peuvent parcourir le plus de distance sans perte. La théorie s'applique aux polymères purement amorphes et permet de calculer la plus grande distance parcourue par les électrons qui ont provoqué le claquage.

La structure chimique (poids moléculaire, réticulations, additifs) et physique (cristallinité, microvides, contraintes mécaniques) influent directement sur le claquage [8]. En ajoutant un plastifiant au polystyrène, il a été montré qu'il existe une bonne corrélation de la distance moyenne entre les chaînes de polymères avec la rigidité diélectrique [4]. Au point de transition vitreuse, il se produit un réarrangement de la structure du polymère qui, en modifiant son volume libre, provoque une réduction de la rigidité diélectrique à température croissante. L'addition de copolymère contenant des pièges à électrons permet d'augmenter la rigidité diélectrique du polyéthylène [19]. Dans une certaine mesure, les impuretés chimiques peu ionisables et les défauts physiques de type dislocation jouent un rôle analogue de limitation du libre parcours électronique [9].

c- Claquage par avalanche

La théorie de la rupture par avalanche envisage le claquage comme la conséquence d'une augmentation régulière du nombre de porteurs créés par ionisation. Cohelho et Aladenize donnent une explication du processus [9] : lors de la collision ionisante avec un atome du matériau, l'électron incident peut céder à l'atome assez d'énergie pour l'ioniser sans être piégé. L'atome se charge positivement en libérant un électron, de sorte qu'on a alors deux électrons libres qui peuvent acquérir dans le champ assez d'énergie pour provoquer chacun une nouvelle collision ionisante donc deux électrons et ainsi de suite. Chaque électron libre

accélération produirait une avalanche exponentielle d'ions positifs fixes et un nuage d'électrons libres balayé par le champ. Toutefois, ce schéma est grossièrement inexact en phase condensée. En effet, la quasi-totalité des électrons libres dans un matériau condensé est incapable d'acquiescer l'énergie ionisante dans un champ électrique qui les accélère. Le claquage par avalanche est caractérisé par un seuil de 10^8 V/m nécessaire pour que des collisions ionisantes puissent se produire.

Après la i ème génération, on aura 2^i électrons entre la cathode et l'anode. D'après Seitz [4], en s'inspirant du modèle de Townsend, il a calculé le nombre d'électrons présents dans une avalanche, soit 10^{12} électrons, qui sont considérés comme responsables de la destruction de l'isolant.

1.3.1.3. Claquage électromécanique

Stark et Garton [20] ont introduit l'hypothèse d'un claquage électromécanique dans le polyéthylène, au dessus de 50°C . Ils ont montré que pour des films minces de $50\ \mu\text{m}$, le claquage se produit à $5\ \text{MV/cm}$. A cette contrainte, la pression électrostatique a été évaluée à $26\ \text{kg/cm}^2$.

L'application d'une tension à un échantillon provoque l'apparition de forces de compression sur le matériau dues à l'attraction mutuelle des deux électrodes. Cette contrainte mécanique provoque une diminution de l'épaisseur de l'échantillon. A l'équilibre, la compression d'origine électrique est compensée par la force plastique. Le claquage se produit dans la zone plastique [20].

Il convient aussi de noter que pour d'autres théories plus anciennes, comme celle de Rogowski (1924) [4], le claquage serait dû à une rupture mécanique du réseau de l'isolant.

Quant à Zener (1934) [4], il pensait à un effet de champ interne qui provoque le passage d'électrons mobiles de la bande de valence dans la bande de conduction par effet tunnel.

Budenstein (1980) [4] pensait que les canaux gazeux qui se forment dans l'isolant sont générés par une accumulation d'énergie résultant de divers processus (polarisation, ionisation par collision, etc..) et présentent une conductivité très élevée pendant le claquage.

Il faut enfin signaler que [21] :

- La rupture est caractéristique de l'ensemble diélectrique système d'électrodes-tension appliquée.
- La rupture est un phénomène aléatoire, c'est-à-dire pour des échantillons d'un même diélectrique, placés dans des conditions expérimentales identiques, on n'obtient pas un champ de rupture unique, mais une distribution des valeurs.

1.3.2. Rupture à court terme

La rupture est un phénomène localisé : un des traits principaux de la rupture des isolants est la formation de canaux ou streamers qui se propagent à travers le diélectrique. Dès qu'un chemin conducteur est établi entre les électrodes, le courant qui le traverse crée un échauffement menant éventuellement à la formation d'un plasma. C'est la densité du diélectrique qui détermine si les chemins de rupture sont temporaires ou permanents. Sous des champs de 1 à $10\ \text{MV/cm}$, les temps de rupture restent inférieurs à la seconde : c'est la rupture diélectrique à court terme [21]. L'effet de la charge d'espace est important dans les phénomènes de rupture diélectrique. La rigidité diélectrique des polymères polaires est plus importante que celle des polymères non polaires [8]. La tenue diélectrique des polymères dépend de plusieurs facteurs :

- de la tension et du système d'électrodes [22, 23].

- de la température [8, 21, 24, 25].
- de l'épaisseur de l'isolant [3, 26, 27].

I.3.3. Rupture à long terme

Il est difficile de faire une distinction entre le claquage à court terme et le claquage à long terme. Il n'est pas aisé de définir cette frontière temporelle. Dans le cas de rupture à long terme, on parle plutôt de vieillissement du matériau. Le vieillissement d'un matériau est en général, tout phénomène qui se traduit par une évolution lente et irréversible de ses propriétés avec le temps. Les mécanismes qui interviennent sont : l'oxydation, l'hydrolyse, etc...[28-30]. La rupture à long terme peut être différée dans le temps, de quelques secondes à quelques heures voire quelques années [21].

Le problème de la rupture se résumant à un transfert d'énergie entre le champ électrique et les porteurs de charge, une théorie de rupture à long terme doit pouvoir expliquer comment sous un champ relativement faible, les porteurs peuvent gagner l'énergie de quelques électron-volts nécessaires à la rupture des liaisons dans un isolant. Dans la littérature, il n'existe pas à proprement parler de théorie de rupture à long terme. Un modèle a été développé par Jonsher et Lacoste [24] qui s'applique aussi bien à la rupture aux temps courts qu'aux temps longs. Le modèle repose sur deux hypothèses qui résultent d'une analyse détaillée des caractéristiques générales de la rupture dans une large gamme de matériaux de structures différentes.

I.3.4. Défauts des isolations haute tension

Les isolations haute tension contiennent souvent des défauts qui peuvent être classés en deux catégories :

- les cavités gazeuses qui peuvent donner lieu à des phénomènes de décharges.
- Les hétérogénéités aux interfaces ou dans la masse de l'isolant autour desquelles le champ électrique peut prendre des valeurs importantes.

I.3.4.1. Cavités gazeuses

a. 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 matériau semi-cristallin non réticulé c'est la cristallisation qui pourrait donner naissance à des cavités de dimensions beaucoup plus petites [10].

Des cavités d'eau peuvent se former 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 donnent naissance à la formation de gouttelettes d'eau qui diffusent au bout d'un certain temps, laissant des cavités.

Des cavités de gaz peuvent aussi se former suite à l'utilisation d'agents de réticulation tel que le dicumylperoxyde (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 [31]. La densité et les dimensions des microcavités dépendent du mode de réticulation. Les différentes évaluations font état de 10^3 à 10^5 cavités/m³ de dimensions comprises entre 1 et 10 μm [32].

b. 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 à l'existence de contraintes mécaniques consécutives au fonctionnement du système.

I.3.4.2. Hétérogénéités

Elles peuvent conduire à des concentrations locales du champ électrique. L'existence de particules et d'impuretés dans le diélectrique peut être responsable de la réduction de la rigidité diélectrique [33].

I.3.5. Décharges partielles

Dans un isolant qui comporte des cavités, des décharges électriques peuvent se manifester pour une tension qui excède une valeur critique : on parle alors de décharges partielles. De nombreux chercheurs ont apporté leur contribution à l'étude de ce phénomène [34-42].

Si on applique aux bornes de l'isolant une tension, la différence de potentiel aux bornes de la cavité dépend de la valeur de la tension appliquée à l'ensemble, de la nature même du matériau, de la géométrie du défaut, des conductivités superficielle et volumique de l'isolant [43]. La tension d'amorçage dépend, conformément à la loi de Paschen, de la nature, de la pression et de l'épaisseur de la lame de gaz contenu dans la cavité. Dans le cas d'un champ divergent, elle augmente avec le rayon de courbure de la pointe [44]. La tension d'initiation des décharges partielles croît quand la fréquence du signal diminue [45].

La dégradation liée aux décharges partielles est un processus lent. Pour être mis en évidence, il nécessite de grandes périodes allant jusqu'à quelques années. Plusieurs travaux font appel aux mécanismes de dégradation et de claquage par les décharges partielles [36-42].

Lorsque les décharges conduisent à une détérioration et une perforation par arborescences, on doit tenir compte dans cette évolution de la pression de la cavité. Dans ce domaine, Nawata et Kawamura [46] donnent une analyse de ces phénomènes. Ce mode de perforation fait apparaître clairement les actions concomitantes d'une baisse de pression et d'un champ qui devient très élevé. L'abaissement du potentiel d'amorçage et le développement des décharges sont, aussi selon Olyphant [47], la conséquence d'une réduction de la pression à l'intérieur de la cavité.

Il existe plusieurs moyens de mesure des paramètres des décharges partielles qui font appel à des mesures acoustiques, optiques et électriques. Nous pouvons citer les travaux de Schifani [48], Shibuya et al [49], Garcia et Fallou [50], Yao et Su [51], Menguy [52], Guzman et al [53] et de Bartnikas [54].

I.4. POLYMERES ET POLYMERISATION

Le terme polymère est utilisé pour désigner des macromolécules constituées par l'assemblage d'un grand nombre de motifs unitaires. Ces motifs peuvent être arrangés suivant un enchaînement unidimensionnel constituant des chaînes linéaires (polymères linéaires) ou reliés entre eux pour former un réseau tridimensionnel (polymère réticulé).

I. 4.1. Définitions

L'échantillon polymère généralement polymoléculaire sera donc caractérisé par des grandeurs moyennes. Soit un échantillon de polymère constitué de i espèces de macromolécules ; chacune est caractérisée par [55]:

- son degré de polymérisation DP_i , c'est-à-dire le nombre de motifs dans la macromolécule,
- sa masse moléculaire $M_i = M_o \cdot DP_i$ avec M_o masse du motif élémentaire,
- le nombre N_i de macromolécules i .

Le degré de polymérisation moyen DP_n de l'échantillon de polymère s'écrit :

$$DP_n = \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i} \quad (I.11)$$

et sa masse moléculaire moyenne M_n sera donné par :

$$M_n = M_o DP_n = \frac{\sum N_i DP_i M_o}{\sum N_i} \quad (I.12)$$

I.4.2. Structure

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure [56].

Les macromolécules peuvent être constituées d'un seul type de motif, c'est le cas des homopolymères, ou constituées de motifs différents A, B, etc..qui s'arrangent au hasard en bloc AA...BB..... ou en séquence alternée ABAB, etc....Dans le cas où il y a deux motifs différents dans la chaîne, on obtient un copolymère ; avec trois motifs, il s'agit d'un terpolymère ; beaucoup plus rarement on trouve les tétrapolymères [55].

L'existence de zones cristallines dans un polymère est non seulement lié à l'organisation de la chaîne, mais elle dépend aussi de la présence d'interactions moléculaires fortes assurant une bonne cohésion entre les chaînes. Lorsque ces interactions sont faibles, le polymère est dans un état amorphe ; les chaînes ne sont plus maintenues parallèles les unes aux autres et elles peuvent adopter une conformation désordonnée dans laquelle les liaisons ont une orientation aléatoire, avec une distance moyenne entre chaînes plus élevée que dans l'état cristallin.

A l'état solide, la plupart des polymères ne possèdent pas une structure cristalline parfaite, mais seulement une organisation partielle. A côté des zones organisées, cristallines, on trouve des zones amorphes correspondant au désordre statistique total. La proportion de phase cristalline est donnée par le taux de cristallinité X_c en % :

$$X_c = \frac{\text{Masse de phase cristalline}}{\text{Masse totale de polymère}} \quad (I.13)$$

Suivant la valeur de X_c , la nature du polymère change et les propriétés physiques varient.

Dans tous les polymères, qu'ils soient cristallins ou amorphes, au-delà d'une certaine température T_v , la mobilité des chaînes devient suffisante pour modifier sensiblement leurs propriétés physiques. Cette température T_v appelée température de transition vitreuse, correspond au passage d'un polymère solide dur et cassant à un élastomère (polymère à faible module d'élasticité) ou à un liquide très visqueux. Contrairement à la fusion, ce phénomène peut être mis en évidence dans tous les polymères. Toutefois, lorsque le taux de cristallinité est élevé, la détermination de T_v est difficile. La connaissance des températures de transition

vitreuse est importante car elles conditionnent la mise en œuvre et l'utilisation des matières plastiques [55].

I.4.3. Les principaux polymères

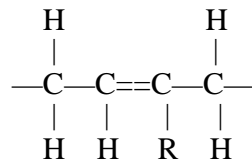
Le nombre de polymères que l'on peut fabriquer est très important. Il est habituel de les classer en thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères. Cette distinction des matières plastiques se base sur la structure moléculaire des composés et sur leur comportement vis-à-vis de la chaleur lors de 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) [55]. 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 [57]. La réticulation peut être schématisée comme indiqué sur la figure I.5 [29, 58].

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 [59] :



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.

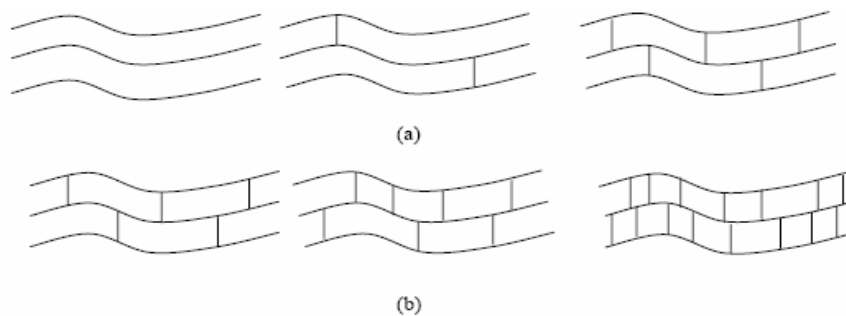


Fig I.5 : Processus de réticulation : (a) polymère linéaire (b) polymère tridimensionnel.

I.4.4. 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 [3].

I.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons rappelé les connaissances actuelles liées aux isolants solides. Nous avons exposé les différents phénomènes de polarisation intervenant dans ces isolants. Cette polarisation induit des pertes d'énergie caractérisées par le facteur de pertes diélectriques, paramètre très important dans la caractérisation des isolants de câbles de transmission d'énergie électrique.

D'autre part, nous avons fait une étude bibliographique sur les bases théoriques des mécanismes de conduction dans les polymères. Différents mécanismes de claquage ont été étudiés. L'échauffement localisé, les électrons mobiles créant des collisions ionisantes, la théorie du volume libre, les électrons créés par avalanche et les forces de compression sur le matériau constituent les causes principales de la destruction de l'isolant lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'isolant. Le claquage à court terme est caractérisé par des temps de rupture inférieurs à la seconde. Quant à la rupture à long terme, on parle plutôt de vieillissement du matériau qui peut prendre quelques heures voire quelques années. Notons aussi que les isolations de câbles électriques contiennent souvent des défauts qui se résument en l'existence de microcavités préexistantes au sein du matériau, de cavités créées au cours de la mise en œuvre ou du fonctionnement du système et d'hétérogénéités aux interfaces ou dans la masse de l'isolant.

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 ses propriétés physiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Aguet, M. Lanovici , “Haute tension ”, Edition Géorgi, 1982.
- [2] S. Orłowska, “Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale”, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale de Lyon, 2003.
- [3] J. C. Dubois, “Propriétés diélectriques”, Techniques de l’ingénieur, A 3140, 1984.
- [4] R. Fournié, “Les isolants en électrotechnique. Concepts et théories”, Edition Eyrolles, 1986.
- [5] P. Robert, “Matériaux de l’électrotechnique”, Edition Géorgie, 1979.
- [6] M. E. Baird, Electrical properties of polymeric materials, Plastic Institute Edition, 1958.
- [7] Hoang-The-Giam, D. Malec, “Phénomènes de rupture diélectrique des matériaux isolants en électrotechnique”, Journées maghrébines des sciences des matériaux organisées par l’institut de physique de l’USTHB, Alger, Proceedings, Vol. 1, pp. 96-102, 1992.
- [8] M. Ieda , “Dielectric breakdown process of polymers”, IEEE, Trans on. Elect Ins, N°3, Vol. EI-15, pp. 206-224, June 1980.
- [9] Cohelho, B. Aladenize, “Les diélectriques, propriétés diélectriques des matériaux isolants”, Edition Hermes, 1993.
- [10] M. Nedjar, “Evaluation de la tenue diélectrique à court et à long termes des polymères utilisés dans les dispositifs haute tension”, Thèse de Doctorat d’Etat ES Sciences Physiques, Université de Tizi-Ouzou, 2003.
- [11] Cohelho, R. Goffaux, “Dissipation et claquage thermique dans les solides non métalliques soumis à un champ électrique intense”, Revue Physique Appliquée, 16, pp. 67-75, 1981.
- [12] Cohelho, “Charge d’espace engendrée par un gradient de température”, RGE, Tome 87, N°. 11, pp. 881-886, Novembre 1978.
- [13] C. Laurent, “Contribution à l’étude des mécanismes de la rupture à long terme des polymères”, Thèse d’Etat Sciences Physiques, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1984.
- [14] J. K. Nelson, “Breakdown strength of solids”, Chapitre 5, Engineering Dielectrics, Vol. II a, ASTM Stol, Bartnikas/Eichhorn Editors, pp. 445-520, 1983.
- [15] J. J. OD’wyer, B. L. Beers, “Thermal breakdown of dielectrics”, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 193-198, 1981.
- [16] M. Fröhlich, “Theory of dielectrics”, Oxford Univ. Press, 1949.

- [17] J. J. OD'wyer, "The theory of electrical conduction and breakdown of solids", Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [18] J. Artbauer, "Elektrische Festigkeit von Polymeren", *Kolloid Z. und Z. Polymere*, Vol. 202, pp. 15-25, 1965.
- [19] L. A. Dissado, J. C. Fothergill, "Electrical degradation and breakdown in polymers", G. C. Stevens, 1992.
- [20] K. H. Stark, G. C. Garton, "Electric strength of irradiated polyethylene", *Nature* 176, 60, pp. 1225-1226, 1955.
- [21] C. Laurent, "La rupture diélectrique dans les polymères", *RGE* N°10, pp.745-753, Octobre 1985.
- [22] E. Gockenbach, G. Schiller, "The breakdown behaviour of XLPE samples at voltages of different shapes", 9th International Symposium of High Voltage Engineering, pp. 1493-1-1493-4, August 28-September 1, 1995.
- [23] K. Katsuta, A. Toya, S. Katakay, M. Kanoaka, Y. Sekii, "Influence of defects on insulating properties of XLPE cable", 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, July 8-12, pp. 485-489, 1991.
- [24] A. K. Jonscher, R. Lacoste, "On a cumulative model of dielectric breakdown in solids", *IEEE Trans. on Elect. Insul.*, Vol. EI-19, N°. 6, pp. 567-577, December 1984.
- [25] S. Pelissou, H. St-Onge, M. R. Wertheimer, "Dielectric breakdown in polyethylene at elevated temperatures", *IEEE Trans. on Elect. Insul.*, Vol. EI-19, N°. 3, pp. 241-244, June 1984.
- [26] J. J. OD'wyer, "The theory of dielectric breakdown of solids", Oxford University Press, London, 1964.
- [27] G. A. Vorob'ev, N. I. Lebedeva, "Dependence of the breakdown voltage of the thickness of sample for some alkali halide crystals", *Soviet Physics-Solid State*, Vol. 13, pp. 736-737, 1971.
- [28] R. Fournié, "Les isolants en électrotechnique, essais, mécanismes de dégradation, applications industrielles", Edition Eyrolles, 1990.
- [29] J. Verdu, "Vieillissement des plastiques", Afnor Technique, Edition Eyrolles, 1984.
- [30] K. D. Wolter, J. F. Johnson, J. Tanaka, "Polymer degradation and its measurement", Chapter 5, *Engineering dielectrics*, Vol. II-A, *Electrical Properties of Solid Insulating Materials*, Measurement Techniques, Editor R. Bartnikas, pp. 313-339, 1987.
- [31] J. Muccigrosso, P. J. Phillips, "The morphology of cross-linked polyethylene insulation", *IEEE Trans. on Elect. Insul.*, Vol. EI-13, N°. 3, pp. 172-178, 1978.

- [32] N. Yoshimura, M. S. A. A. Hamman, M. Nishida, F. Noto, “Effect of microvoids on V-t characteristics and tree growth in cross-linked polyethylene”, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 342-351, 1978.
- [33] R. E. James, F. E. Trick, S. L. Jones, “Effet d’anomalies sur la rigidité diélectrique globale de structures isolantes solide/liquide”, Cigré, Rapport 15-08, pp.1-10, 1984.
- [34] R. J. Densley, B. Salvage, “Partial discharges in gaseous cavities in solid dielectrics under impulse voltage conditions”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-6, N°. 2, pp. 54-62, 1971.
- [35] Y. Toriyama, H. Okamoto, M. Kanazashi, K. Horii, “Degradation of polyethylene by partial discharges”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-2, N°. 2, pp. 83-92, 1967.
- [36] Bui Ai, “Contribution à l’étude de la dégradation des isolants en feuilles sous l’action des décharges partielles”, Thèse de Doctorat Science Physique, Toulouse 1966.
- [37] C. Mayoux, “Contribution à l’étude de l’action, sur du polyéthylène, de différentes formes d’énergie présentes dans les décharges partielles”, Thèse de Doctorat Science Physique, Toulouse 1972.
- [38] H. R. Kreuger, “Discharge detection in high voltage equipment”, Temple Press Book Ltd, London, 1964.
- [39] K. Kishi, S. Hatsukawa, K. Yatsuka, T. Fukui, “The study of partial discharge generated from defects in XLPE insulation”, 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 650-653, July 3-8, 1994.
- [40] T. Tanaka, T. Okamoto, “Une étude avancée de mesures des décharges partielles sensible à la forme d’une vacuole”, Conférence Internationale des Grands Réseaux Electriques, Volume 15-02, 1988.
- [41] P. H. F. Morshuis, F. H. Kreuger, “The evolution of the discharge mechanism in a dielectric bounded cavity due to surface effects”, 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 672-675, July 1991.
- [42] E. Gulski, H. R. Kreuger, “Computer-aided analysis of discharge patterns”, J. Phys. D: Appl. Phys. 23, pp. 1569-1575, 1990.
- [43] C. Laurent, C. Mayoux, A. Sergent, “Electrical breakdown due to discharges in different types of insulation”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-16, N°. 1, pp. 52-58, February 1981.
- [44] J. Andrianjohaninarivo, M. R. Wertheimer, A. Yelon, R. J. Densley, “Systematic study of partial discharge inception voltage in polyethylene”, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 278-283, 1981.

- [45] R. Plessow, W. Pfeiffer “Influence of the frequency on the partial discharge inception voltage”, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 97-103, 1994.
- [46] M. Nawata, H. Kawamura, “Deterioration and breakdown due to treeing from a needle-shaped void in organic insulators”, Electrical Engineering in Japan, Vol. 88, N°. 10, pp. 45-49, 1968.
- [47] M. J. R. Olyphant, “Internal corona testing of casting resins”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-2, N°. 2, pp. 92-101, 1967.
- [48] R. Schifani, “A novel histogram for partial discharge signals in HV insulation systems”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-21, N°. 1, pp. 86-97, 1986.
- [49] Y. Shibuya, S. Zoledzioski, J. H. Calderwood, “A simple measurement of partial discharges of low intensity”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-17, N°. 4, pp. 354-355 August 1982.
- [50] G. Garcia, B. Fallou, “Equipment for the energy measurement of partial discharges”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-19, N°. 3, pp. 223-226, June 1984.
- [51] L. Yao, Q. Su, “A new partial discharge detector”, 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 598-601, July 3-8, 1994.
- [52] C. Menguy “Mesure de l'énergie des décharges partielles et dégradation des isolants”, SEE, pp. 233-240, 1989.
- [53] H. Guzman, H. G. Kranz, “Analysis of internal partial discharges in solid dielectrics using an electro-optical measurement system”, 5th IEEE International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 239-243, 1995.
- [54] R. Bartnikas, “A commentary on partial discharge measurement and detection”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-22, N°. 5, pp. 629-653, October 1987.
- [55] R. Perrin, J. P. Scharff , “Chimie industrielle”, Vol.1, Edition Masson, 1995.
- [56] M. Fontanille, Y. Gnagnou, “Structure moléculaire et morphologie des polymères”, Techniques de l'ingénieur, A 3042, AM1, 1994.
- [57] M. Pays, “Câble de transport d'énergie. Technologie et caractéristiques”, Techniques de l'Ingénieur, Publication D4520, 1996.
- [58] J. Verdu, “Vieillessement chimique”, Techniques de l'Ingénieur, A 3151, 1980.
- [59] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, “Matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre”, Dunod, Paris, 1991.

CHAPITRE II

PRESENTATION DU MATERIAU

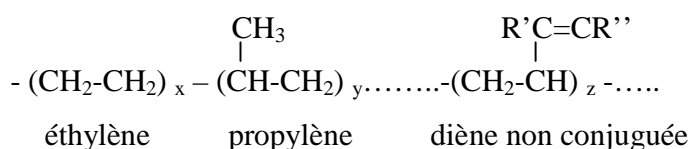
L'EPDM est un élastomère à usage universel croissant sur le marché aujourd'hui. Il est l'un des diélectriques extrudé, utilisé récemment dans l'isolation des câbles de moyenne et haute tension. L'excellente résistance aux intempéries et à l'eau sont les caractéristiques clés du succès de l'EPDM dans ses applications.

Les élastomères d'EPDM sont de nos jours l'un des sujets parmi ceux qui évoluent le plus dans l'industrie du caoutchouc. Le nombre des producteurs d'EPDM a augmenté très rapidement et aucun type d'EPDM fabriqué n'est semblable à un autre, ni du point de vue composition ni du point de vue comportement dans la mise en œuvre et la vitesse de cuisson [1]. Parmi ces producteurs nous citerons, ESSO Chemical (USA) qui produit l'EPDM sous le nom commercial de « VISTALON », et Du Pont de Nemours qui produit une famille d'EPDM appelée « NORDEL » [2].

II.1. COMPOSITION

D'une façon générale, un élastomère d'EPDM est un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'un diène non conjugué, contenant habituellement 2 à 10% de ce dernier. Ils peuvent changer dans le rapport d'éthylène et de propylène introduit, comme dans le type de diène utilisé, dépendant de l'application finale de l'élastomère. Le rapport quantitatif des monomères confère les propriétés spécifiques à l'élastomère final [3]. Les polymères avec faible contenu d'éthylène sont amorphes et faciles à traiter. Les polymères à fort contenu d'éthylène sont semi cristallins et ont de meilleures propriétés physiques, mais ils engendrent des problèmes au niveau de leur mise en œuvre [4].

La structure est constituée par une chaîne totalement saturée, conférant une excellente résistance à l'ozone, à la chaleur et aux intempéries, caractéristiques de cette classe d'élastomères [1].



Les paramètres variables de la macromolécule sont :

- le rapport éthylène propylène.
- la nature du diène.
- la teneur en diène.
- la masse moléculaire.
- la structure moléculaire.

En faisant varier le rapport éthylène/propylène, on peut obtenir des produits allant des matières plastiques aux élastomères. La nature du diène et sa teneur déterminent la vitesse de vulcanisation. La nature du diène peut également être responsable du comportement vis à vis d'un système de vulcanisation donné. La masse moléculaire et la structure moléculaire déterminent évidemment la viscosité, les caractéristiques de mise en œuvre et les propriétés mécaniques des vulcanisats [1].

Les diènes non conjugués qui sont, ou qui ont été utilisés dans la polymérisation des EPDM, sont le dicyclopentadiène (DCPD), l'éthylène norbornène (ENB) et l'héxadiène1-4 (HD) [2].

II.2. FORMULATION

Les isolants contiennent seulement jusqu'à 50% du polymère de base (EPDM) et sont une formulation complexe incorporant plus de dix ingrédients [4]. La formulation peut changer d'un fabricant à l'autre. Lors de la mise en œuvre du caoutchouc, on utilise des produits auxiliaires pour la réticulation ainsi que pour l'action sur les propriétés de transformation et de vulcanisation [5]. Les tâches de ces adjuvants sont diverses. On distingue en effet, les systèmes de réticulation, les charges, les plastifiants, etc...

II.2.1. Les charges

Les charges permettent de moduler un grand nombre de propriétés comme, par exemple [5, 6] :

- la résistance au déchirement et à la rupture.
- le prix de revient.
- la dureté des produits vulcanisés.

L'EPDM est un polymère amorphe, en conséquence, comme les autres élastomères qui ne cristallisent pas, la résistance à la rupture des mélanges pure gomme est faible.

Le choix approprié du type de charges et la quantité est très important car ces charges peuvent compromettre les propriétés électriques [4]. Les noirs Furnace sont les charges les plus utilisées pour l'EPDM, car ils contribuent à un mélange aisé, donnent des mélanges lisses et des vulcanisats possédant de bonnes caractéristiques de résistance à la rupture, au déchirement et une bonne résistance à la déformation rémanente par compression [7]. Il a été trouvé que l'augmentation du pourcentage des noirs furnace fait augmenter la résistance à la traction et la constante diélectrique et fait diminuer l'allongement à la rupture [8, 9].

Les charges actives qui ne sont pas à base de noir sont surtout l'acide silicique et des silicates. On peut citer comme exemples de silicates utilisés, le silicate d'aluminium et le silicate de calcium [5].

II.2.2. Les plastifiants

Le rôle des plastifiants est de faciliter la mise en œuvre des mélanges et surtout de régler le module et la dureté du mélange en fonction de la dose et la nature de la charge [6]. Les huiles de pétrole sont d'excellents plastifiants de l'EPDM car elles sont très compatibles et peuvent être incorporées dans de larges proportions sans nuire beaucoup aux propriétés mécaniques. Des doses pouvant s'élever jusqu'à 150 parties d'huile sont courantes.

Les huiles naphthéniques sont largement utilisées pour leur plus grande compatibilité, leur facilité d'incorporation et leur prix modéré. Les vulcanisats de l'EPDM qui en contiennent ont généralement une bonne résilience. On préfère les huiles paraffiniques quand la stabilité des teintes avant et après exposition à la chaleur et les problèmes de tachage sont primordiaux. De plus, ces huiles donnent les meilleures souplesses aux basses températures [1]. D'autre part, les composés avec des bas niveaux de charges et sans traitement d'huile fournissent les propriétés électriques optimales [4].

II.2.3. Agents de vulcanisation

La réticulation du caoutchouc naturel par le soufre a donné son nom de « vulcanisation » aux réactions de réticulation du caoutchouc en général [5].

Les élastomères sont constitués de macromolécules linéaires peu ramifiées. Lorsque l'on soumet un élastomère brut, tel quel, à une contrainte, ces molécules linéaires ont tendance à glisser les unes par rapport aux autres, de sorte que la déformation résultant de la contrainte est essentiellement irréversible. On a affaire à un matériau plastique. Si l'on veut obtenir un matériau à comportement élastique, il faut créer entre les différentes macromolécules des ponts qui forment un réseau rendant ces molécules solidaires les unes des autres et qui exercent des forces de rappel. Ainsi, lorsque le matériau subit une déformation, celle-ci est réversible. Ces ponts entre les macromolécules sont obtenus en cours de vulcanisation. Cette vulcanisation est indispensable pour rendre un article fini, en caoutchouc, utilisable en pratique [6].

Divers systèmes de vulcanisation sont possibles, l'EPDM peut être vulcanisé avec des systèmes à base de soufre ou de peroxyde.

II.2.3.1. Vulcanisation par le soufre

La vulcanisation par le soufre s'applique aux élastomères diéniques qui conservent une double liaison dans leur molécule. Le principe réside dans la création de ponts de soufre entre deux macromolécules par réaction sur les doubles liaisons. Il s'agit en fait d'une réaction assez complexe qui fait intervenir [6, 7] :

- des activateurs, généralement de l'oxyde de zinc et de l'acide stéarique.
- des accélérateurs, pour obtenir une vitesse et un état de vulcanisation satisfaisants : on trouve généralement un ou plusieurs accélérateurs primaires particulièrement actifs comme les thiurames (disulfure de tétraméthylthiurame), les carbamates (diéthylthiocarbamate de zinc, dibutylthiocarbamate de zinc) et un thiazole comme accélérateur secondaire (mercaptobenzothiazole).
- du soufre : en jouant sur les doses respectives de soufre et d'accélérateurs, il est possible d'obtenir des ponts de soufre de différentes configurations qui conduisent, avec le même élastomère, à des comportements assez différents vis-à-vis des propriétés mécaniques, terme à la fatigue et résistance au vieillissement [6].

II.2.3.2. Vulcanisation par les peroxydes

La vulcanisation par les peroxydes met en jeu un processus radicalaire. Sous l'action de la chaleur, le peroxyde se décompose en radicaux libres qui vont arracher un atome d'hydrogène à la macromolécule. Le centre actif ainsi créé réagira avec celui d'une autre macromolécule pour former une liaison C-C. Cette liaison C-C est solide et courte. Il en découle pour le mélange vulcanisé une excellente résistance au vieillissement et à la chaleur mais des propriétés mécaniques et dynamiques médiocres [6].

L'EPDM vulcanisé au peroxyde a la plus faible valeur de déformation rémanente par compression à n'importe quelle température, mais plus particulièrement entre 100°C et 180°C. Bien que le peroxyde de dicumyle soit le plus employé, d'autres comme le di-tertio-butylperoxyde de triméthylcyclohexane ou le di-tertio-butylperoxyde d'isopropyl-benzène peuvent être utilisés quand on cherche une activité plus grande et moins d'odeur [1]. Les peroxydes sont utilisés, le plus souvent, avec des promoteurs de vulcanisation dans le but est d'activer la cinétique de la réaction et d'augmenter la densité de réticulation [6]. On citera par exemple le cyanurate de triallyl et le triméthacrylate de triméthylolpropane. Puisque le traitement au peroxyde est plus efficace, les coagents ne sont pas normalement employés avec l'EPDM. Les ingrédients composés acides favorisent la dégradation ionique du peroxyde plutôt que le déclenchement des radicaux libres et devraient être évités [4].

Bien que les propriétés électriques de l'EPDM traité au soufre et de l'EPDM traité au peroxyde sont comparables en milieu sec, l'immersion à long terme en eau chaude montre que le traitement au peroxyde donne de meilleures performances à l'isolant, mais les propriétés physiques sont médiocres [4].

II.3. MISE EN ŒUVRE

L'introduction des ingrédients assurant le renforcement, la vulcanisation, etc..dans un élastomère brut nécessite de le rendre plastique, c'est-à-dire suffisamment malléable pour pouvoir absorber ces divers produits. Cette transformation s'effectue sur du matériel de mélangeage [10].

La polymérisation se fait en solution en présence de catalyseur de type Ziegler-Natta à base de Vanadium, tels que, VCl_4 . La proportion relative entre l'éthylène et le propylène est comprise entre 35 et 75% en poids d'éthylène, 25 à 55% de propylène. Le pourcentage du diène peut varier de 3 à 10% [11]. Le degré de polymérisation est contrôlé en suivant l'augmentation de viscosité de la solution [12]. Dès que l'élastomère a atteint un niveau de plasticité suffisant, on procède à l'incorporation des ingrédients (poudres et liquides) suivant un mode opératoire qui dépend de la composition de la formule, du type d'appareil utilisé, et assure la meilleure dispersion possible des produits pulvérulents.

Les différentes phases du mélangeage sont déclenchées automatiquement en fonction de la température ou du temps. La méthode d'incorporation la plus fréquente consiste, à plastifier la gomme, puis à introduire les ingrédients. Une méthode dite inverse est parfois utilisée avec certains élastomères fortement chargés : les charges et les plastifiants sont introduits les premiers, puis l'élastomère et enfin les ingrédients à l'exclusion, en général, des agents de vulcanisation. Cette méthode présente l'avantage de contraindre l'élastomère à absorber les charges, dès son introduction dans la chambre. Elle est aussi plus rapide [10].

La pâte plastique obtenue après mélangeage est ensuite reprise pour mise en forme par moulage, calandrage ou extrusion. Les opérations de moulage sous presse ont pour but de contraindre les mélanges d'élastomères à prendre une forme définie et irréversible sous l'action de la chaleur et de la pression. Le calandrage consiste en général à réaliser des feuilles, des enductions ou des assemblages. Les produits seront vulcanisés directement. L'extrusion consiste à faire passer un mélange dans une filière de profil convenablement choisi pour obtenir des formes particulières en général et gainer des câbles électriques en particulier [12].

II.4. PROPRIETES

II.4.1. Propriétés physico-chimiques

- a- Une excellente résistance à l'ozone et à l'oxygène : des éprouvettes n'ont pas été affectées après 500h sous 100 ppm d'ozone avec un allongement de 20%. De plus aucun anti-oxygène ou cire n'est nécessaire pour obtenir cette résistance [1].
- b- Une excellente résistance aux intempéries : des mélanges noirs exposés en Floride pendant cinq années n'ont présenté aucune craquelure de surface.
- c- Une excellente résistance à la chaleur sèche et humide et à la vapeur : des essais à la chaleur de longue durée montrent qu'un EPDM vulcanisé au soufre possède une résistance aux fissurations par flexion bien au-delà des exigences normales en service. On peut même

utiliser l'EPDM à des basses températures (jusqu'à -55°C) sans affecter la souplesse et la flexibilité de l'isolant. La plage d'utilisation en température peut varier entre -60°C et $+150^{\circ}\text{C}$ [2].

- d- Une excellente résistance aux produits chimiques et solvants polaires, comme l'eau, les fluides hydrauliques à base d'esters phosphatés, les cétones, les alcools et les glycols. L'EPDM a néanmoins une très faible tenue aux solvants hydrocarbonés et huiles : il gonfle de façon importante dans les huiles aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés [1].
- e- Une faible densité de 0.86 à 0.87 : la densité de l'EPDM est plus faible que celle de n'importe quel autre type d'élastomère. En pratique cela signifie qu'on fabrique un plus grand nombre de pièces par kilogramme de polymère.
- f- Une faible résistance au feu : l'EPDM, comme tous les élastomères, a le même comportement dans un incendie; il brûle facilement et propage la flamme, mais ne produit pas de gouttes enflammées, il ne dégage pas de gaz corrosifs ou toxiques, à l'exception de CO et CO₂ et parfois d'une faible quantité de SO₂ provenant de certains agents de vulcanisation.

II.4.2. Propriétés électriques

L'EPDM possède d'excellentes caractéristiques diélectriques mises en application en câblerie, pour l'isolation électrique.

- Résistivité transversale :

$$\rho_t = 10^{12} \text{ à } 10^{15} \Omega.\text{cm} \quad [13, 14]$$

- Constante diélectrique :

$$\epsilon_r \approx 3 \text{ à } 20^{\circ}\text{C} \quad [15]$$

$$\epsilon_r = 3.67 \text{ à } 90^{\circ}\text{C} \quad [14]$$

$$\epsilon_r = 2,5 - 3 \quad [4]$$

- Facteur de pertes diélectriques :

$$\text{tg } \delta_{\max} = 20.10^{-3} \text{ à } 20^{\circ}\text{C} \quad [14]$$

$$\text{tg } \delta_{\max} = 40.10^{-3} \text{ à } 90^{\circ}\text{C} \quad [14]$$

$$\text{tg } \delta = 1,6.10^{-3} - 3.10^{-3} \text{ à } 20^{\circ}\text{C} \quad [4]$$

$$\text{tg } \delta = 3.10^{-3} - 10^{-2} \text{ à } 90^{\circ}\text{C} \quad [4]$$

- Rigidité diélectrique :

$$E = 20 \text{ à } 35 \text{ kV/mm} \quad [16]$$

$$E = 30 \text{ à } 40 \text{ kV/mm} \quad [4]$$

II.4.3. Propriétés mécaniques

- L'EPDM possède une bonne résistance à la traction :

$$RT = 5 \text{ à } 15 \text{ N/mm}^2 \quad [16]$$

$$RT_{\min} = 4,2 \text{ N/mm}^2 \text{ à } 20^{\circ}\text{C} \quad [14]$$

$$RT = 9 - 12 \text{ N/mm}^2 \quad [4]$$

$$\text{Elle peut atteindre jusqu'à } 21,4 \text{ N/mm}^2. \quad [7]$$

- L'allongement à la rupture :

$$A\% = 300 \text{ à } 700\% \quad [16]$$

$$A\%_{\min} = 200\% \text{ à } 20^{\circ}\text{C} \quad [14]$$

$$A\% = 250 - 350 \quad [4]$$

Il peut atteindre des valeurs allant de 250 à 730% pour les EPDM Nordel.

Aux températures élevées supérieures à 140°C, l'EPDM perd ses propriétés mécaniques [7].

II.5. APPLICATIONS

L'EPDM a des applications diverses : industrie automobile, électroménager, différentes pièces moulées et surtout dans l'isolation des câbles électriques comme :

- Isolation des câbles haute tension.
- Isolation et gainage simultanés (câbles pour machine à souder).
- Isolation moyenne tension (jusqu'à 35kV).
- Isolation des fils d'allumage.
- Enrobage.
- Gaines de câbles.
- Câbles spéciaux pour les chemins de fer, les centrales nucléaires, la marine marchande, les mines etc...[17].
- Isolation basse tension.

II.6. CONCLUSION

Ce chapitre donne une description du matériau, sa composition, sa formulation ainsi que ses propriétés. Le rapport quantitatif des monomères constituant le polymère lui attribue des propriétés spécifiques. La formulation fait intervenir des charges, des plastifiants et des agents de vulcanisation afin d'apporter à l'isolant les propriétés requises lors de son utilisation en service. Les propriétés obtenues que ce soit physico-chimiques, électriques ou mécaniques doivent être satisfaisantes pour l'utilisateur de ces isolants. C'est la raison pour laquelle les fabricants d'isolants travaillent sans cesse et plusieurs procédés de mise en œuvre sont recherchés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] “Etude sur les élastomères EPDM Nordel de Du Pont”. Rapport Du Pont de Nemours, 1980.
- [2] F. Katzanevas , “Elastomères. Méthodes d’obtention et propriétés”, Techniques de l’ingénieur, A 770 5, A7, Août 1990.
- [3] C. D. Gamlin, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, “Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene - propylene - diene (EPDM) elastomers”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 80, pp. 525–531, 2003.
- [4] V. Vahedy, “Polymer insulated high voltage cables”, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 22, No.3, pp. 13-18, 2006.
- [5] K. Winnacker, L. Kuchler, “ Chimie organique”, Edition Eyrolles, 1968.
- [6] C. Houdret, “Elastomères. Ingrédients”, Techniques de l’ingénieur, A 7710 A7, Août 1990.
- [7] R.W. Bedwell, “Le Nordel, caoutchouc hydrocarboné”, Fiches techniques de Du Pont, 1982.
- [8] S. S. Hamza, “Effect of aging and carbon black on the mechanical properties of EPDM rubber”, Polymer Testing, Vol. 17, pp.131-137, 1998.
- [9] A. F. Younan, A. M. Choneim, A. A. A. Tawfik, K. N. Abd-El-Nour, “Electrical and physical properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber loaded with semi-reinforcing furnace black”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 49, pp. 215-222, 1995.
- [10] M. Liponski, “Elastomères. Mise en œuvre”, Techniques de l’ingénieur, A7715, A7, Août 1984.
- [11] J. Curchod, F. Alarcon - Lorca, “Elastomères. Généralités”, Techniques de l’ingénieur, A 7700, A7, Novembre 1983.
- [12] R. Perrin, J. P. Scharff , “Chimie industrielle”, Volume 2, Edition Masson, 1995.
- [13] B. Fallou, J. J. Blanchard, “Matériaux isolants solides. Caractéristiques électriques”, D 285, D2I, 1983.
- [14] CEI 60502, “Câbles d’énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions assignées de 1KV ($U_n = 1,2$ kV) à 30 kV ($U_n = 36$ kV)”, 2005.
- [15] M. Pays, “Câbles de transport d’énergie. Technologies. Caractéristiques”, Techniques de l’ingénieur, D 4520, 1996.

- [16] “Properties of insulation and jacket materials”, Catalogue Yazaki (Japon), 1980.
- [17] R. Dupont, “Elastomères. Les grandes fabrications. Câbles électriques”, Techniques de l’ingénieur, A 7720, A7, Août 1984.

CHAPITRE III

VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES POLYMERES

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 [1].

III.1. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

Le processus physique lié au vieillissement thermique vient du fait qu'il y a [2] :

- modification de la configuration spatiale macromoléculaire.
- pénétration de solvants et migration d'adjuvants.
- fissuration sous contrainte en milieu tensioactif.

III.1.1. Modification de la morphologie

Le vieillissement physique interne est uniquement lié à des causes internes au matériau (mobilité moléculaire), c'est-à-dire au fait que le matériau est, au terme de sa mise en œuvre, dans un état thermodynamiquement instable. Le vieillissement résulte alors d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable. Le vieillissement physique est donc lié à la mobilité moléculaire, on peut prévoir qu'il sera d'autant plus rapide que la température est élevée, et d'autant plus faible que l'histoire thermique en fin de mise en œuvre aura permis au matériau d'atteindre l'état de stabilité [3].

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire, c'est-à-dire par une réduction du volume libre (volume disponible par les mouvements de segments de macromolécules). La masse volumique augmente, le coefficient de dilatation diminue et le facteur de pertes diélectriques diminue [4].

III.1.2. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

En milieu tensioactif les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes selon la qualité des polymères. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielles à l'interface polymère-liquide. Il dépend de plusieurs paramètres à savoir la contrainte mécanique, la température et la tensio-activité du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures [4].

III.1.3. Chocs thermiques

Lors de brusques variations de températures dans un isolant organique, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau, d'où une dilatation différentielle apparaît. Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques [5].

III.1.4. Phénomènes de transport

Les phénomènes de transfert de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification. Le nombre de petites molécules susceptibles de s'installer dans le réseau macromoléculaire, c'est-à-dire leur solubilité dans le polymère, dépend du nombre de sites portés par les macromolécules, capables d'établir des interactions avec elles et donc les retenir. Ces interactions sont essentiellement déterminées par la polarité

électrique des groupes en présence. C'est pourquoi les polymères peu polaires ont peu ou pas d'affinités avec la majorité des solvants [4].

Selon qu'il y ait transfert de masse du matériau vers l'environnement ou l'inverse, on peut avoir une pénétration de solvants ou une perte d'adjuvants.

III.1.4. 1. Pénétration de solvants :

Si une espèce de faible masse moléculaire (vapeur, liquide) se rencontre dans l'environnement et présente une solubilité non nulle, on constate qu'elle va pénétrer dans le polymère. Le solvant le plus courant est évidemment l'eau, qui peut poser des problèmes parce que les matériaux ne sont pas totalement hydrophobes [6]. Le solvant pénètre dans le polymère selon une loi de diffusion qui peut varier selon le cas étudié. Deux cas se présentent :

- le solvant n'induit pas de modification de la structure du polymère : sa concentration tend vers une limite correspondant à la saturation (limite de la solubilité), qui dépend dans le cas d'un environnement gazeux, de la pression partielle du solvant dans l'atmosphère.
- le solvant induit une modification de la structure du polymère ou de sa morphologie (fissuration liée à un gonflement différentiel) : dans ce cas, on peut observer une variation continue de la concentration en solvant.

La pénétration du solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants :

- la structure chimique du motif structural élémentaire : c'est elle qui détermine essentiellement l'affinité du polymère pour le solvant considéré.
- la morphologie : les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables. La solubilité globale décroît donc avec le taux de cristallinité. Dans les polymères amorphes, l'état de gélification, qui détermine la compacité du réseau macromoléculaire, joue également un rôle important.
- Le taux de réticulation : la pénétration de solvant est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible. Cette pénétration a pour conséquences, la plastification qui se traduit par une diminution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, une augmentation de l'allongement à la rupture et la diminution de la température de transition vitreuse [4]. En effet, dans le cas de l'eau, on estime que 1% d'eau diminue cette température de l'ordre de 10 à 20°C (ramollissement du polymère) [6].

III.1.4. 2. Perte d'adjuvants

Les polymères contiennent souvent des substances organiques de faible masse moléculaire. Des substances peuvent sous l'effet de la température migrer plus ou moins lentement hors du matériau.

La perte de plastifiants par migration peut concerner des quantités relativement importantes, donc affecter de façon non négligeable les propriétés (notamment mécaniques) du matériau. La vitesse de migration d'un plastifiant est en raison inverse de sa tension de vapeur, qui est elle-même liée dans une certaine mesure à la masse moléculaire [1].

On observera dans le cas de plastifiants, une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la température de transition vitreuse et du module d'young. Dans le cas de stabilisants, c'est la stabilité chimique qui diminuera. Plusieurs mécanismes sont responsables de la migration des adjuvants ; nous pouvons citer l'évaporation et l'extraction [1, 2].

a. L'évaporation

Les molécules du plastifiant se trouvant à la surface peuvent passer dans l'atmosphère, d'où l'existence d'un gradient de concentration dans l'épaisseur du matériau. L'apparition de ce gradient entraîne la diffusion du plastifiant de l'intérieur vers la surface. Le mécanisme entraîne la disparition progressive du plastifiant. Lorsque les adjuvants sont de petites molécules, ils sont susceptibles de s'évaporer et de migrer rapidement hors du polymère. La capacité d'évaporation du plastifiant est intimement liée au poids moléculaire de ce dernier [7].

La solubilité des adjuvants dans les polymères constitue un facteur important. La masse molaire de l'adjuvant joue également un rôle majeur dans le phénomène de l'évaporation. En effet, la vitesse de migration et d'évaporation augmente lorsque la masse molaire diminue. La vitesse de perte de plastifiant dépend essentiellement de l'épaisseur du matériau (la vitesse est inversement proportionnelle à l'épaisseur), de la température (la vitesse augmente quand la température augmente), du confinement de l'atmosphère (la vitesse augmente quand le confinement diminue) et de la structure du plastifiant.

Plusieurs études au niveau du laboratoire de haute tension de l'école nationale polytechnique d'Alger (ENP) effectuées sur le polychlorure de vinyle (PVC) ont montré l'affectation des propriétés mécaniques et électriques par le phénomène de migration d'adjuvants [8-10]. Le phénomène d'évaporation se traduit aussi par une perte de masse [11-12].

b. L'extraction

Les phénomènes d'extraction sont à prendre en compte dans le cas de contact entre un polymère et un milieu liquide. Ici, c'est la stabilité de l'adjuvant dans le liquide qui est susceptible de jouer le rôle le plus important et qui sera en tout cas le premier paramètre à prendre en compte lors du choix du matériaux [1, 13].

III.2. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de l'environnement. Dans la pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes s'interfèrent [4].

Les processus chimiques intervenant dans la dégradation des polymères sont nombreux et variés et dépendent bien entendu de la nature des isolants eux-mêmes. Cependant, quelques formes principales de détériorations sont retrouvées dans la majorité des cas :

III.2.1. Oxydation

La cause principale de dégradation reconnue depuis longtemps est l'oxygène, qui s'attaque à la chaîne hydrocarbonée des polymères en entraînant des scissions ou au contraire des ramifications parasites [14]. Ce processus d'oxydation est lent et a pour conséquences, la formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la charge de rupture [2, 15].

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres. Elle se traduit par l'accumulation des groupes tels que OH et CO. L'oxydabilité des matériaux dépend de la solubilité et de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le matériau, mais surtout de la quantité, de la qualité et de la répartition de l'antioxydant incorporé [16].

La dégradation thermo-oxydante des polymères est largement dominée par des coupures de chaînes et la formation de groupes polaires tels que : cétones, aldéhydes, alcools et acides. Les

coups de chaînes entraînent la diminution de la viscosité du polymère et les groupes polaires favorisent la mobilité des porteurs de charges. L'oxydation a pour effet d'introduire des dipôles électriques dans les macromolécules provoquant ainsi une augmentation du facteur de pertes diélectriques et une diminution de la rigidité diélectrique du matériau polymère. D'autres conséquences peuvent être induites lors du processus d'oxydation des polymères ; nous pouvons citer l'apparition de bandes d'absorption diélectriques (augmentation de pertes) et l'abaissement du seuil de température au-delà duquel la dégradation démarre [4].

La cinétique d'oxydation est fréquemment caractérisée par la présence d'un temps d'induction pendant lequel les propriétés évoluent peu. Ce temps d'induction augmente avec les performances du système d'antioxydant [17]. La détection de l'oxydation s'effectue par des essais physico-chimiques telle que la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), qui permet d'identifier les produits de décomposition [18]. La stabilité à l'oxydation des matériaux polymères est évaluée par le temps d'induction de l'oxydation. L'énergie d'activation liée à l'oxydation thermique varie linéairement avec l'antioxydant contenu dans le matériau [19].

III.2.2. Réticulation

Le processus de réticulation est caractérisé par la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, qui réduit la souplesse de l'isolant et son aptitude à l'allongement, ce qui a pour effet de le rendre cassant [20].

Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées et de masse moléculaire plus élevée que les chaînes initiales. Le polymère perd partiellement sa solubilité dans les polymères de taux de réticulation élevés.

Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation se traduit par une augmentation de la concentration en nœuds de réseau (diminution de la masse moyenne). Elle s'accompagne d'une diminution du taux de gonflement et une augmentation de la température de transition vitreuse T_v et du module d'élasticité [4]. Les propriétés physiques du matériau sont peu affectées à part la solubilité qui diminue. Au plan des propriétés mécaniques, la réticulation conduit à une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement.

Dans le cas de polymères initialement linéaires, une réticulation modérée peut également conduire à une augmentation de l'allongement à la rupture. Dans le cas réel de vieillissement, la réticulation est pratiquement toujours accompagnée de coupures de chaînes. En effet, de nombreux polymères tridimensionnels peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et une réticulation dans le cas du vieillissement thermique. Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part prise par chacun des processus [4]. La caractérisation du processus de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels se fait en mesurant leur taux de réticulation ou les grandeurs physiques qui leur sont liées (T_v).

III.2.3. Dépolymérisation

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère-monomère est faible [4]. Elle intervient de façon plus ou moins importante dans les divers types de dégradation. Les phénomènes mis en jeu et les relations qui les régissent présentent une très grande analogie avec ceux relatifs aux polymérisations. Plusieurs réactions interviennent dans le mécanisme de dépolymérisation ;

nous les énumérons selon leur ordre de déroulement : amorçage, dépropagation, transfert et terminaison [21-26].

Un acte de dépolymérisation conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire.

Les réactions de dépolymérisation peuvent prendre naissance même en l'absence d'oxygène. L'évaporation des produits de scissions de plus bas poids moléculaire a pour double conséquence, d'une part un rétrécissement du matériau, d'autre part la formation de produits volatils, susceptible d'être à l'origine de bulles gazeuses, elles-mêmes responsables de décharges partielles dans les isolations à haute tension [15].

III.2.4. Coupure de chaînes statistiques

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique des chaînes, citons par exemple l'hydrolyse [2, 13]. Il est généralement admis que la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). Cette coupure résulte d'un apport d'énergie (chimique, mécanique, photo-ou radiochimique, thermique) à la macromolécule ; lorsque cette énergie est concentrée sur une liaison et qu'elle est supérieure à l'énergie de liaison, la rupture est effective. Le mécanisme de coupure de chaînes statistiques dans les polymères fait intervenir la notion de stabilité thermique. En effet, il existe une corrélation entre l'énergie de dissociation des liaisons et la stabilité thermique des polymères (la stabilité étant déterminée par la liaison la plus faible). L'énergie de la liaison la plus faible détermine donc dans une large mesure la stabilité globale.

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques du matériau [4].

III.3. ENDURANCE THERMIQUE DES POLYMERES

III.3.1. Position des travaux

L'effet de la température sur les isolants électriques a été examiné en 1930, puisque Montsinger avait présenté une règle empirique décrivant le doublement de la durée de vie pour un abaissement de 10° C de la température de l'isolation au papier d'un transformateur [27].

En 1948, T. W. Dakin formule une expression de la durée de vie des isolants soumis à la contrainte thermique qui est fondée sur la cinétique des réactions chimiques représentant les phénomènes élémentaires prédominants de la dégradation.

Les travaux relatifs à l'endurance thermique des matériaux s'inscrivent comme toujours, mais peut-être plus encore en 1970, dans le cadre d'un contexte où sont réalisés d'assez nombreux travaux sur le plan international [28-31]. D'autres travaux ont été effectués sur ce sujet qui demeure un thème d'actualité [32-51].

Les normes CEI 216 [52] et CEI 611 [53] sont des guides pour la détermination des propriétés et pour la préparation de procédures d'essai d'endurance thermique des matériaux isolants électriques. Ces méthodes d'essai qui sont fondées sur la loi d'Arrhénius relative aux vitesses de réactions chimiques, ont l'avantage de faciliter l'examen de n'importe quelle propriété importante en service. L'inconvénient vient du fait que, ces méthodes présentent deux points faibles : leur incapacité à élucider les transformations détaillées responsables du vieillissement observé, donc d'évaluer les mécanismes de base (modifications élémentaires se

produisant à l'échelle moléculaire) responsables du vieillissement observé et les temps importants nécessaires à l'obtention des résultats.

La complexité du vieillissement et certaines autres limitations des essais conventionnels d'endurance ont conduit à utiliser des méthodes complémentaires basées sur les essais physico-chimiques pour faciliter les investigations [54-63].

Une autre méthode dite processus de vieillissement égalisé «The equalized ageing process method (EAP)» publiée dans la référence [2] est appliquée pour étudier l'endurance thermique des isolants solides (la méthode est détaillée dans cette référence).

Au niveau du laboratoire de haute tension de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, plusieurs chercheurs ont étudié l'endurance thermique de certains polymères [8, 9, 64-68].

III.3.2. Principe

La caractérisation du vieillissement ou de la stabilité à long terme doit permettre de répondre à l'une des questions simples suivantes :

- pendant quel temps t peut-on maintenir un matériau (ou une isolation) sous la contrainte C_0 ?
- si l'on désire une durée de maintien ou durée de vie donnée t_0 , quelle contrainte maximale C sera autorisée ?

Pour y répondre, il suffit de connaître la relation contrainte-temps $C = f(t)$ (figure III.1).

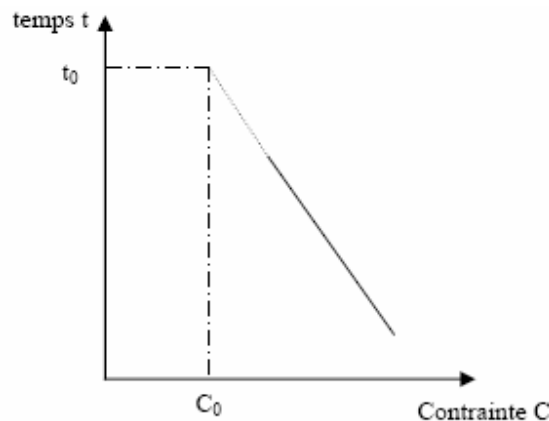


Fig.III.1. Relation contrainte-temps [27]

Pratiquement, l'établissement de cette relation passe par la détermination des variations d'une propriété du matériau en fonction du temps et ce pour diverses valeurs C_1, C_2, \dots, C_n de la contrainte appliquée (figure III.2).

Si l'on se fixe une valeur de la propriété P_0 , choisie soit arbitrairement, soit en fonction de critères d'emploi représentatifs, on obtient la courbe $C(t)$ relative à la valeur P_0 . Il s'agit de ce qu'on a coutume d'appeler « courbe de durée de vie » [27].

La propriété peut être électrique (rigidité diélectrique, résistivité transversale,...), mécanique (allongement à la rupture, résistance à la traction,...) ou une perte de masse.

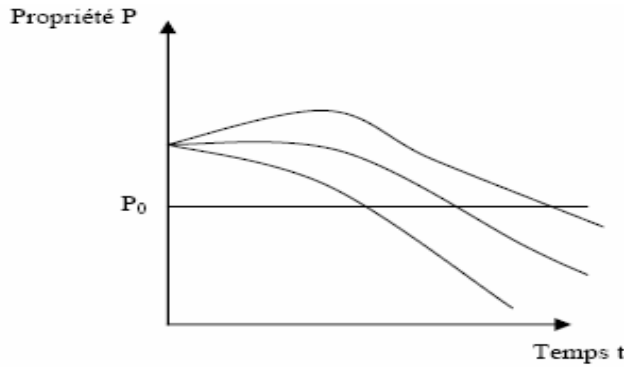


Fig.III.2. Variations d'une propriété P en fonction du temps pour diverses valeurs de la contrainte C appliquée [27].

III.3.3. 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 [69]. 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 [69].

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 III.3).

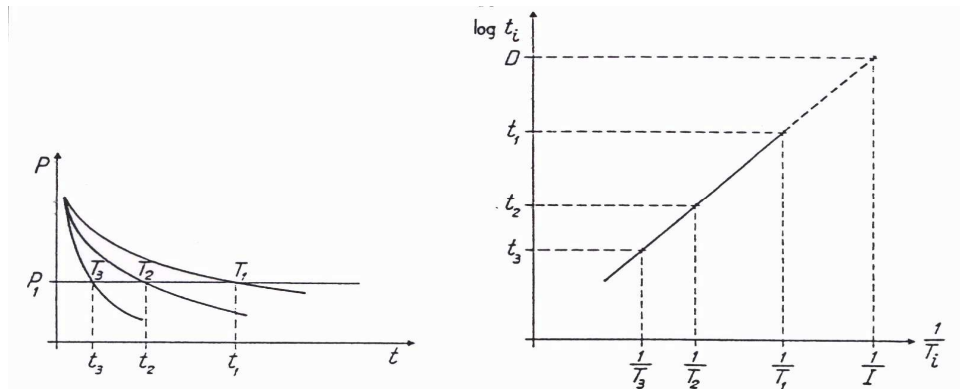


Fig III.3. Principe de détermination de l'endurance thermique [20]

Par extrapolation, on déduit de cette courbe, la température T correspondant à une durée de vie conventionnelle servant de référence D. Cette température est appelée « indice de température IT » du matériau considéré.

En choisissant successivement comme propriété une caractéristique mécanique et une caractéristique électrique, on pourra définir un indice mécanique et un indice électrique. Il appartiendra ensuite aux utilisateurs de ces matériaux de choisir, en fonction de leur problème particulier, des matériaux ayant des indices situés dans la gamme de températures qui leur convient [15, 20].

Certains chercheurs font des vieillissements très accélérés (VTA) car les essais conventionnels prennent des fois des temps énormes, ce qui influe négativement sur le matériel et sur la célérité d'obtention des résultats. Le but de ces essais est de simplifier les résultats et de les exploiter sous formes abrégées représentant le comportement thermique du matériau. Deux formules sont proposées [27, 69] :

- Il s'agit d'une part du profil d'endurance thermique; celui-ci est composé de deux nombres égaux aux températures, exprimés en °C, qui correspondent sur le graphique d'endurance thermique à 20000 h et 5000 h.
- Il s'agit d'autre part, dans une formule encore plus abrégée de l'indice de température; celui-ci est le nombre égal à la température exprimée en °C, qui correspond sur le graphique d'endurance thermique à un temps donné normalement égal à 20000 h. Certains chercheurs prennent ce temps égal à 25000 h et même 40000 h [70, 71].

III.3.4. Choix des températures de vieillissement

La norme CEI 60216.1 [52] décrit les conditions générales dans lesquelles sont effectuées les essais d'endurance thermique des matériaux isolants.

On retiendra pour le choix des températures de vieillissement, qu'elles sont au nombre de trois au moins, différant chacune de la plus voisine de 20°C. L'extrapolation nécessaire à la détermination de l'indice de température ne doit pas excéder 25°C.

III.3.5. Choix des caractéristiques mesurées et des critères de fin de vie

Les caractéristiques étudiées doivent être à la fois représentatives des conditions d'emploi des matériaux dans les matériels et présenter une évolution dans le temps entre des limites extrêmes suffisamment éloignées, pour que les dispersions qui affectent les mesures ne risquent pas de masquer cette évolution.

Le plus généralement, on choisit une caractéristique électrique et une caractéristique mécanique. On peut éventuellement y associer une caractéristique physique (perte de masse par exemple).

Le critère de fin de vie est déterminé pour chaque propriété comme étant la limite inférieure de cette caractéristique, au-delà de laquelle, le matériau n'est plus apte à remplir l'emploi auquel il est destiné, dans le matériel où il sera utilisé.

En pratique, on choisit souvent comme critère de fin de vie, une valeur égale à 50% de la valeur initiale pour les propriétés électriques et mécaniques [15]. Pour la perte de masse, le critère peut-être choisi égal à 3% de la valeur initiale pour l'EPDM [40].

III.3.6. Vitesse de dégradation

La vitesse de la réaction chimique représentant le phénomène de dégradation des polymères varie avec la température de vieillissement T. Cette vitesse suit la loi d'Arrhenius [1] :

$$\text{Log } V = -\frac{A}{T} + B \quad (\text{III.1})$$

avec A, B des constantes.

On considère que la dégradation thermique s'opère généralement à partir d'une réaction unique et l'on en déduit que le temps t nécessaire pour atteindre un état de dégradation donné, s'exprime par [15] :

$$\text{Log } t = \frac{A}{T} + C \quad (\text{III.2})$$

où A et C sont des constantes, avec $A = \frac{E}{R}$, E étant l'énergie d'activation du phénomène et R la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Dans certains cas, cette caractéristique qui est une droite peut avoir une cassure [72]. D'une manière générale, on peut admettre pour le matériel des durées de vie de 25 à 30 ans pour une utilisation annuelle de 2000 à 7500 h environ. Pour du matériel plus petit, des durées de vie de 20000 à 100000 h sont probablement plus réalistes [73].

III.3.7. Modèle d'Eyring

Le modèle d'Eyring considère que la dégradation thermique est un processus thermodynamique. Il constitue dans certains cas une alternative pour le modèle Arrhénien [74]. Le modèle d'Eyring est donné par la relation suivante :

$$t = \frac{h}{kT} \exp \frac{\Delta G}{kT} = \frac{h}{kT} \exp \frac{\Delta H}{kT} \exp \frac{-\Delta S}{k} \quad (\text{III.3})$$

où :

ΔG : énergie libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)

ΔH : énergie enthalpique d'activation.

ΔS : énergie entropique d'activation.

h : constante de Plank.

k : constante de Boltzmann des gaz parfaits.

T : température absolue en K.

La détermination de ΔH et ΔS s'effectue graphiquement en représentant $\log t$ en fonction de $1/T$.

III. 3. 8. Cas de contraintes multiples

Dans le cas réel du vieillissement, les câbles sont soumis simultanément au champ électrique et à la température. Plusieurs modèles de durée de vie ont été développés et publiés. Nous pouvons citer les travaux de B. Fallou [75], de T. S. Ramu [76-78], de L. Simoni [32, 39, 79-82], de G. C. Montanari [47,83-86] et de J. P. Crine [87-89].

III.4. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES DE L'EPDM

L'EPDM a une excellente résistance à la chaleur. La résistance à la dégradation se situe juste après celle des élastomères coûteux tels que les silicones et les polyacrylates [90].

III.4.1. Résistivité transversale

Expérimentalement, la conductivité donc la résistivité des polymères suivent la loi d'Arrhenius [91] :

$$\rho_t = \rho_\infty \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{III.3})$$

avec : ρ_∞ résistivité limite à température infinie.
 E (J.mol^{-1}) énergie d'activation du phénomène.
 T (K) température absolue.
 R constante des gaz parfaits.

Le tracé de $\log \rho_t$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite dont le calcul de la pente permet d'obtenir

E .

L'équation de cette droite est :

$$\text{Log } \rho_t = \frac{A}{T} + B \quad (\text{III.4})$$

avec A et B constantes caractéristiques du matériau.

La résistivité d'un EPR « Dutral » par exemple (figure III.4) diminue avec la température [92]. (EPR désigne l'élastomère d'éthylène propylène réticulé, Dutral désigne le nom commercial d'EPR fabriqué par Monteshell en Italie.

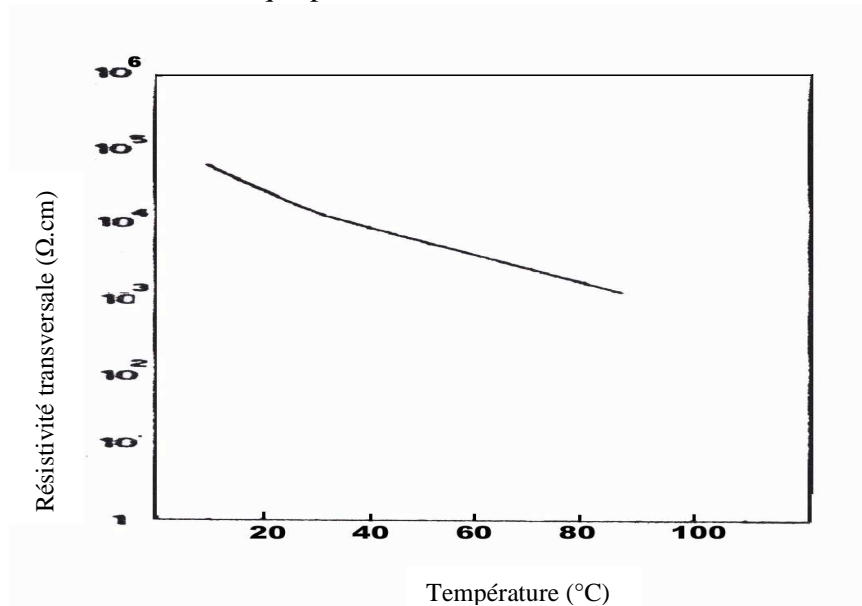


Fig III.4. Variation de la résistivité transversale de l'EPR en fonction de la température [92].

III.4.2. Constante diélectrique

La constante diélectrique de l'EPR diminue très sensiblement en fonction de la température (figure III.5) [93].

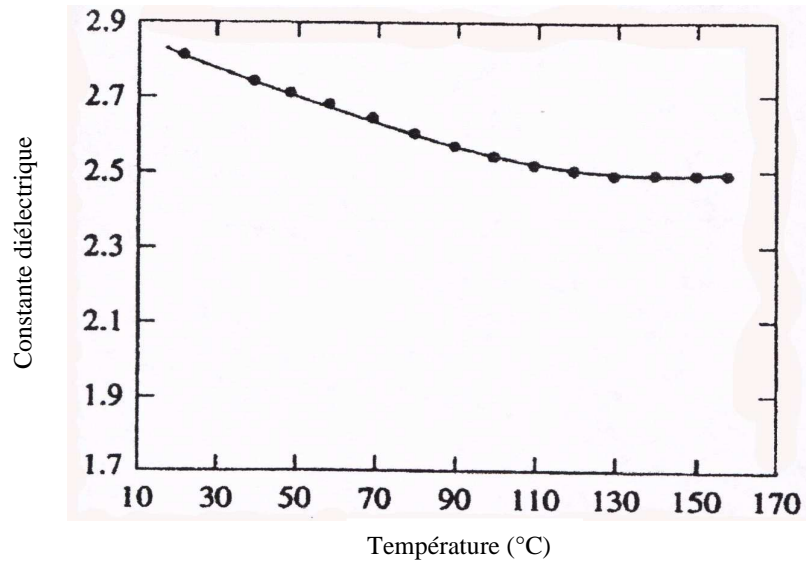


Fig III.5. Variation de la constante diélectrique de l'EPR en fonction de la température [93].

III.4.3. Facteur de pertes diélectriques

Le facteur de pertes diélectriques de l'EPR croît avec la température (figure III.6) [93].

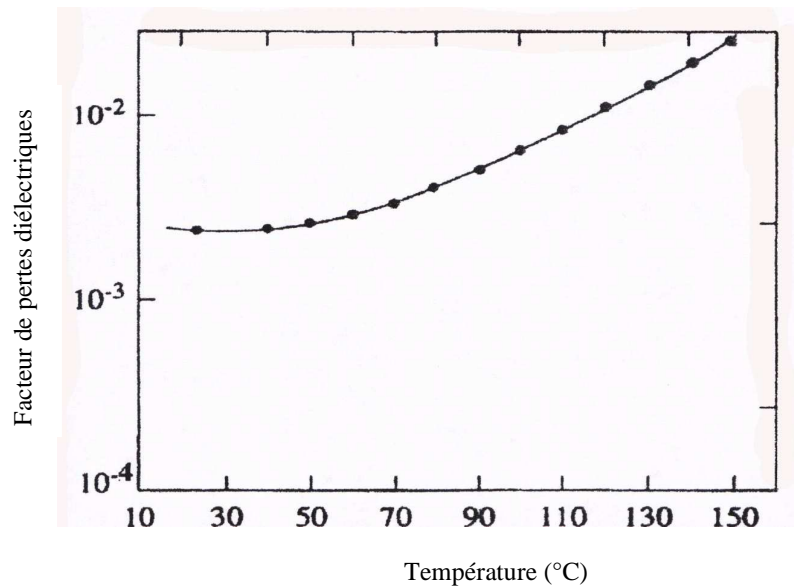


Fig III.6. Variation du facteur de pertes diélectriques de l'EPR en fonction de la température [93].

III.4.4. Propriétés mécaniques

En liaison avec sa structure chimique, les mélanges d'EPDM possèdent à long terme, une résistance au vieillissement et à la chaleur bonne à excellente. Les mélanges d'EPDM Vistalon vulcanisés au soufre peuvent perdre une fraction importante de leur allongement à la rupture initial à des températures d'environ 90°C et au dessus. Cependant, après un temps qui dépend de la température et de la formulation, la courbe allongement-temps se stabilise (figure III.7) [94].

La résistance à la traction augmente généralement avec le vieillissement, de ce fait on peut dire que l'effet global d'une exposition modérée à la chaleur est probablement bénéfique. Cependant, une remarque s'impose : une formulation spéciale peut accroître d'une façon significative la durée de service d'un EPDM Nordel à une température donnée. On citera comme exemple, l'influence du taux de soufre sur le vieillissement à la chaleur (figure III.8) [95].

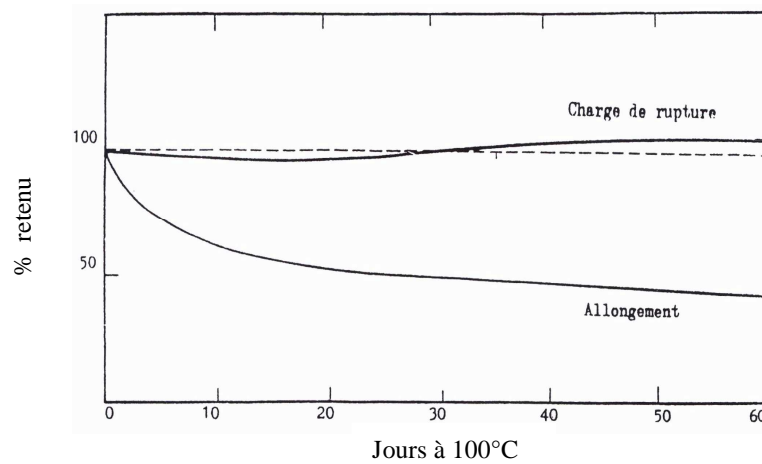


Fig III.7. Variation de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture d'un EPDM Vistalon en fonction du temps de vieillissement à 100°C [94].

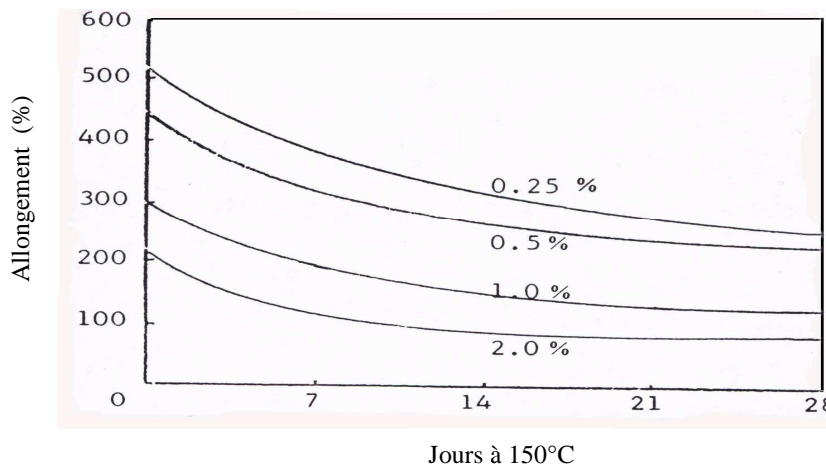


Fig III.8. Variation de l'allongement à la rupture d'un EPDM Nordel en fonction du temps de vieillissement à 150°C pour différents taux de soufre [95].

D'autres chercheurs ont trouvé que l'allongement à la rupture diminue et que la résistance à la traction augmente au début et ensuite diminue en fonction du temps d'exposition à la chaleur pour une température de 90°C pendant 7 jours. Ce comportement peut être attribué à la réticulation supplémentaire des vulcanisats suivis de la dégradation des chaînes du polymère [96].

D'autres travaux montrent que la résistance à la traction de l'EPDM sans charges diminue en fonction du temps de vieillissement à la chaleur et ce pour plusieurs températures comme le montre la figure III.9 [97]. La figure III.10 montre la diminution de l'allongement à la rupture d'un EPDM vieilli à 140°C pendant 90 jours [59].

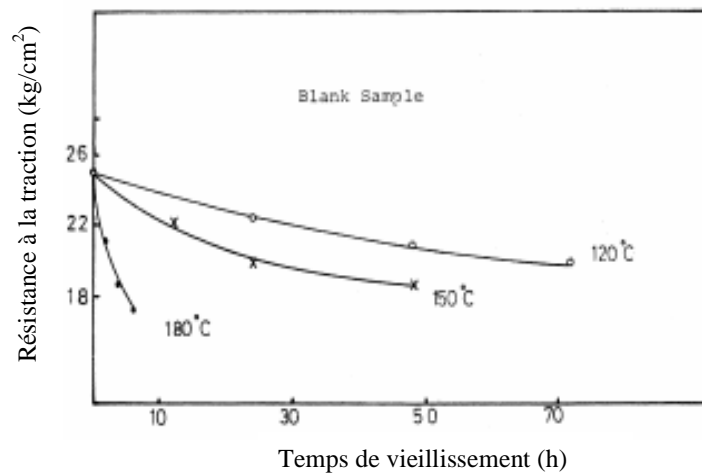


Fig III.9. Variation de la résistance à la traction de l'EPDM sans charges en fonction du temps de vieillissement à différentes températures [97].

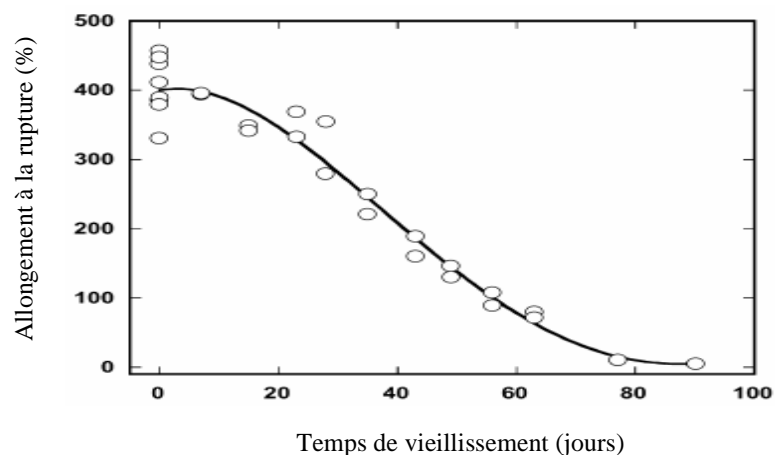


Fig III.10. Variation de l'allongement à la rupture de l'EPDM en fonction du temps de vieillissement à 140°C [59].

III.5. CONCLUSION

Nous avons vu dans ce chapitre que le vieillissement thermique des isolants solides fait intervenir un vieillissement physique et un vieillissement chimique. Le vieillissement physique est caractérisé par une modification de la morphologie liée à la mobilité moléculaire, par des fissurations sous contrainte en milieu tensioactif, par les chocs thermiques et par les phénomènes de transfert de masse incluant la pénétration des solvants et la perte d'adjuvants. Quant au vieillissement chimique, il fait intervenir les phénomènes d'oxydation, de réticulation, de dépolymérisation et de coupure de chaînes statistiques. Dans la pratique, les deux formes de vieillissement physique et chimique se superposent.

Dans une partie, nous avons fait une étude bibliographique sur l'endurance thermique des polymères. Cette étude a été consacrée à la caractérisation du vieillissement thermique utilisant le graphique d'endurance thermique pour déterminer l'indice de température ainsi que l'énergie d'activation du phénomène pour une propriété donnée. Notons que dans cette étude deux modèles ont été cités : le premier modèle considère que la vitesse de dégradation de l'isolant suit la loi d'Arrhenius et le deuxième modèle appelé modèle d'Eyring considère que le vieillissement thermique est un processus thermodynamique.

Dans la dernière partie, nous avons donné quelques exemples de variations des propriétés électriques et mécaniques en fonction de la température pour les comparer plus tard avec nos résultats qu'on exposera dans les prochains chapitres.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Verdu, “Comportement à long terme”, Techniques de l’ingénieur, A 3150, A 9 I, 1980.
- [2] P. Paloniemi, “Theory of equalization of thermal ageing processes of electrical insulation materials in thermal endurance tests. 1: Review of theoretical basis of test methods and chemical and physical aspects of ageing”, IEEE, Trans on. Elect. Ins, N°. 1, Vol. EI-16, pp.1-5, February 1981.
- [3] Y. Mecheri, “Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l’isolation des câbles moyenne tension”, Thèse de Doctorat, ENP 2008.
- [4] J. Verdu, “Vieillissement des plastiques”, Afnor technique, Edition Eyrolles, Paris 1984.
- [5] J. Verdu, “Vieillissement physique”, Techniques de l’ingénieur, A 3150, 1980.
- [6] J. Verdu, “Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques”, EDP Sciences, Echanges physique- Industrie, N°. 5, pp. 19-23, 2000.
- [7] A. Marcilla, S. Garcia, J. C. Garcia-Quesada, “Study of the migration of PVC plasticizers”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 71, pp. 475-463, 2004.
- [8] M. Nedjar, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l’isolation des câbles de haute tension”, Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 1991.
- [9] A. Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, “Influence of thermal ageing on the properties of PVC”, 2nd Middle East Power System Conference, MEPCON’92, Assiut University, Egypt, pp. 124-127, 1992.
- [10] M. Nedjar, A. Boubakeur, A. Bérroual, M. Bournane, Thermal aging of polyvinyl chloride used in electrical insulation, Annales de Chimie, Science des matériaux, Volume 28, pp. 97-104, 2003.
- [11] I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, T. Gevert, “Effects of accelerated and natural ageing on plastized polyvinyl chloride (PVC)”, polymer Degradation and Stability, Vol. 66, pp. 415-421, 1999.
- [12] A. Jiménez, L. Torre, J. M. Kenny, “Thermal dégradation of polyvinyl chloride plastisols base on low-migration polymeric plasticizers”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 73, pp. 447-453, 2001.
- [13] J. Verdu, “Vieillissement chimique”, Techniques de l’ingénieur, A 3151, 1980.
- [14] G. Bertrand, “Aspects nouveaux dans le domaine des agents de protection du vieillissement des élastomères”, RGCP, Vol. 51, N°5, 1974.

- [15] C. Menguy, "Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", Techniques de l'ingénieur, D 2310, D2II, 1997.
- [16] L. Deschamps, C. Caillot, M. Pars, J. Perret, "L'utilisation des matériaux synthétiques pour l'isolation des câbles haute tension et très haute tension", R.G.E, Tome 83, N°. 5, pp. 343-360, Mai 1983.
- [17] J. P. Trotignon, "Précis de matières plastiques - Structures, propriétés, mise en œuvre et normalisation", Edition Nathan, 1982.
- [18] J. P. Crine, H. St. Onge, "Evaluation of ageing in transmission and distribution extruded dielectric cables", RGE N°. 3, Mars 1988.
- [19] J. P. Crine, "Application of the rate theory to polymers thermal ageing and mechanical breakdown", American Chemical Society, Chicago, August 1993.
- [20] B. Fallo, "Caractéristiques des isolants solides. Méthodes de mesures. Valeurs et signification", Techniques de l'ingénieur, D 214 et D 215, D2I, 1970.
- [21] D. J. Carlson, D. M. Wiles, "Degradation", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience, Vol. 4, pp. 630, New York 1986.
- [22] N. Grassie, "Development in polymer degradation", Applied Science Publishers, Vol. 5, London 1984.
- [23] N. Grassie, G. Scott, "On polymer degradation and stabilization", Cambridge University Press, Cambridge, U. K. 1988.
- [24] T. Kleen, "Polymer degradation", Van Nostrand Rheinold, New York, 1983.
- [25] H. G. Elias, "Macromolecules", Vol. 2, Chap. 23, Wiley, New York, 1977.
- [26] H. Sawada, "Depolymerisation", Encyclopedia of polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience, Vol. 4, pp. 719, New York, 1986.
- [27] B. Fallou, "Comportements spécifiques des matériaux isolants solides soumis à diverses contraintes (chaleur, champ électrique, radiations). Résumé des connaissances actuelles et normalisation", RGE N°. 10, pp. 756- 767, Octobre 1985.
- [28] P. Belloc, B. Fallou, "Etude du vieillissement thermique des matériaux utilisés dans la construction des câbles électriques", RGE, N°. 1, pp. 243-246, Janvier 1970.
- [29] B. Fallou, P. Belloc, "Etude de l'endurance des matériaux à l'action de la température et des rayonnements", R.G.E N°. 3, pp. 217-224, Mars 1971.
- [30] E. Moriame, "L'endurance thermique des isolants et systèmes d'isolation. Incidence dans la construction des matériels. Indice de température. Contrôle du vieillissement thermique de différents matériaux isolants", RGE N° 7/8, pp. 445-451, Juillet/Août 1974.

- [31] E. Moriame, “L’endurance thermique des isolants et systèmes d’isolation. Incidence dans la construction des matériels. Nouvelles règles pour la détermination de l’endurance thyermique des matériaux”, R.G.E N° 7/8, pp. 452-466, Juillet/Août 1974.
- [32] L. Simoni, “A general approach to the endurance of electrical insulation under temperature and voltage”, IEEE Trans. Elect. Insul. Vol. 16, N°. 4, pp. 277-289, August 1981.
- [33] A. Motori, F. Sandrolini, G. C. Montanari, L. Gherardi, “A contribution to the investigation of aging mechanisms in XLPE cables”, IEEE Int. Symp. On Elect. Insul. Washington D. pp. 1-5, June 1986.
- [34] Kiati and al. “Long term aging phenomena of XLPE cable”, JICABLE ’ 87, pp. 446, 1987.
- [35] G. C. Montanari, G. Pattini, L. Simoni, “Long term behaviour of XLPE insulated cable models”, IEEE Transactions Power Delivery, Vol. 2, N°. 3, pp. 596-602, July 1987.
- [36] R. Fournie et al., “Essais d’évaluation et méthodes de diagnostic pour estimer la durée de vie et détecter les défaillances des matériels électriques”, Bulletin de la direction des études et recherches, EDF, Série B, N°. 4, pp. 45-59, 1988.
- [37] J. Peinan, W. Shude, D. Wuyi, “Estimation and analysis of XLPE cable life in China”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 4, pp. 654-667, 1988.
- [38] A. Motori, F. Sandrolini, G. C. Montanari, “Chemical, physical and microstructural properties of thermally aged XLPE cables models”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 16, pp. 764-768, 1988.
- [39] L. Simoni, “Application of a new geometrical approach to determination of combined-stress endurance of insulating materials”, IEEE Trans. Elect. Insul., Vol. 23, pp. 489-492, 1988.
- [40] G. C. Montanari, “Thermal aging of EPR cables”, IEEE, Proceeding of 2nd International Conference on Properties and Application of Dielectric Materials, pp. 320-324, 1988.
- [41] V. K. Agarwal, “Aging of multi-stressed polymeric insulators: a bibliographic survey ”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. 24, N°. 3, pp. 741-764, 1989.
- [42] P. Cygan, J. R. Laghari, “Models for insulating aging under electrical and thermal multi-stress”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. 25, N°. 5, pp. 923-934, October 1990.
- [43] G. C. Montanari, A. Motori, “Thermal endurance evaluation of XLPE insulated cables”, Journal of physics. D: Appl. Phys., Vol. 24, pp. 1172-1181, October 1991.
- [44] L. Simoni, G. Mazzanti, G. C. Montanari, “Comparison of long-term electrical behaviour of XLPE and EPR insulated cables”, 91st Meeting IEEE PES/ICC, pp. 1-10, Birmingham, England, July 1992.

- [45] C. Mayoux, "Aging of polymeric insulating materials in power cables", IEEE Trans. on Dielect. Insul., Vol. 4, N° 6, pp. 665-673, December 1997.
- [46] A. C. Gjaerrde, "A phenomenological aging model for combined thermal and electrical stress", IEEE Trans. on Dielect. and Elect. Insul., Vol. 4, N° 6, pp. 674-680, December 1997.
- [47] G. C. Montanari, "A comparative investigation of electro-thermal endurance models for insulating materials and systems characterization", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 13, N° 3, pp. 13-25, May-June 1997.
- [48] G. Mazzanti, G. C. Montanari, L. Simoni, "Insulation characterization by accelerated life tests. An application to XLPE and EPR for HV cables", IEEE Elect. Insul. Magazine, Vol. 13, N° 6, pp. 24-34, November-December 1997.
- [49] L. Simoni, "A general phenomenological life model for insulating materials under combined stresses", IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. 6, N° 2, pp. 250-258, 1999.
- [50] M. Reuter, E. Gockenbach, H. Borsi, "Impact of multi-stress aging on the dielectric relaxation behaviour of XLPE cable insulation", IEEE International Conference on Solid and Dielectrics (ICSD), Vol. 1, pp. 339-342, Toulouse, France, July 5-9, 2004.
- [51] J. V. Gulmine, L. Ackelrud, "Correlation between structure and accelerated artificial ageing of XLPE", European Polymer Journal, Vol. 42, Issue 3, pp. 553-562, March 2006.
- [52] IEC 216, "Guide for the determination of thermal endurance properties of electrical insulating materials. Part 1: General guidelines for aging procedures and evaluation of test result", 4th Issue, 1991.
- [53] CEI 611, "Guide pour la préparation de procédures d'essais pour l'évaluation de l'endurance thermique des systèmes d'isolation électrique", 1978.
- [54] G. C. Stevens, A. G. Day, B. Fallou, "Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants", Cigré, Rapport 15-05, pp. 1-8, 1982.
- [55] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, "Ageing of EPDM-2. Role of hydroperoxides in photo-and thermo-oxidation", Polymer Degradation and Stability, Vol. 60, pp. 321-331, 1998.
- [56] M. G. Markovic, N. R. Choudhury, M. Dimopoulos, D. R. G. Williams, J. Matisous, "Characterization of elastomer compounds by thermal analysis", Thermochemica Acta, Vol. 316, pp. 87-95, 1998.
- [57] P. Palmas, L. Le. Campion, C. Bourgeoisat, L. Martel, "Curing and thermal ageing of elastomers as studied by ¹H broadband and ¹³C high-resolution solid-state NMR", Polymer, Vol. 42, pp. 7675-7683, 2001.

- [58] M. M. Abdel-Aziz, A. A. Basfar, "Evaluation of some antioxidants in radiation vulcanized ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 185, pp. 346-350, 2001.
- [59] R. A. Assink, K. T. Gillen, B. Sanderson, "Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by ^1H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples", *Polymer*, Vol. 43, pp. 1349-1355, 2002.
- [60] W. Wang, B. Qu, "Photo-and thermo-oxidative degradation of photocrosslinked ethylene-propylene-diene terpolymer", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 81, pp. 531-537, 2003.
- [61] C. D. Gamlin, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, "Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomers", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 80, pp. 525-531, 2003.
- [62] M. Montoya, J. P. Tomba, J. M. Carella, M. I. Gobernado-Mitre, "Physical characterization of commercial polyolefinic thermoplastic elastomers", *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp. 2757-2766, 2004.
- [63] M. Alagar, S.M. Abdul Majeed, A. Selvaganapathi, P. Gnanasundaram, "Studies on thermal, thermal ageing and morphological characteristics of EPDM-g-VTES/LLDPE", *European Polymer Journal*, Vol. 42, pp. 336-347, 2006.
- [64] Y. Mecheri, "Influence du vieillissement thermique continu sur les propriétés diélectriques et mécaniques du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension", Thèse de Magister, ENP 1998.
- [65] L. Boukezzi, "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés électriques et mécaniques du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension", Thèse de Magister, ENP, Février 2000.
- [66] A. Boubakeur, A. Medjdoub, M. Boumerzoug, "Influence of thermal ageing of Cross linked Polyethylene used as electrical insulation of medium voltage cables", 10th International Symposium on High Voltage (ISH), Montreal, Canada, pp. 25-29, August 1997.
- [67] A. Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug, "Influence of continuous thermal ageing on the properties of XLPE used in medium voltage cables", 11th International Symposium on High Voltage Engineering (ISH), London, U.K, Vol. 4, N°. 467, IEEE, pp. 236-239, August 1999.
- [68] A. Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug, "Comportement diélectrique et mécanique du PRC soumis à un vieillissement thermique continu", *Annales de chimie, Sciences des matériaux*, Elsevier, Vol. 25, N° 6, pp. 457-470, Juillet 2000.
- [69] B. Fallou, "L'endurance thermique des isolants et systèmes d'isolation. Indice dans la construction des matériels. Nouvelles règles pour la détermination de l'endurance thermique des matériaux", *RGE* N° 7/8, pp. 445-452, Juillet/Août 1974.

- [70] R. A. Dixon, "Thermal aging predictions from an Arrhenius plot with only one data point", IEEE, Trans on. Elect. Ins, N° 4, Vol. EI-15, pp. 331-334, August 1980.
- [71] K. M. Mathes, "Thermal ageing of electrical insulation. Technology and standardisation", IEEE, International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 299-307, 1985.
- [72] R. A. Sellers and al., "Rapport", General Electric Company, Major Appliance Laboratory, 1976.
- [73] J. Carlier, "L'endurance thermique des isolants et systèmes d'isolation. Incidence dans la construction des matériels. Nouvelles règles pour la détermination de l'endurance thermique des matériaux", RGE N°. 7/8, pp. 452-466, Juillet-Aout 1974.
- [74] J. P. Crine, "A molecular model to evaluate the impact of aging space charge in polymer dielectrics", IEEE Trans. on Dielect. and Elect. Ins. Vol. 4, N°. 5, pp. 487-495, October 1997.
- [75] B. Fallou, C. Burguiere, J. F. Morel, "First approach on multiple stress accelerated life testing of electrical insulation", Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 621-628, October 1979.
- [76] T. S. Ramu, "Analysis of combined electrical and thermal stress ageing of capacitor and rotating machine insulation systems", Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 135-140, 1983.
- [77] T. S. Ramu, "On the estimation of power apparatus insulation under combined electrical and thermal stress", IEEE, Trans. Elect. Insul., Vol. 20, pp. 70-78, 1985.
- [78] B. Hemalatha, T. S. Ramu, "Insulation Degradation under multifactor stress", 5th International Symposium on High Voltage Engineering, Braunschweig, West Germany, August 1987.
- [79] L. Simoni, "General equation of the decline in the electric strength for combined thermal and electrical stress", IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. 19, N°. 1, pp. 45-52, 1984.
- [80] L. Simoni, "A geometrical approach to multistress tests of materials in order to evaluate their ability to endure multistress conditions", Proc. IEEJ Conf. EL. Ins., pp. 13-21, Tokyo, 1985.
- [81] L. Simoni, G. Mazzanti, G. C. Montanari, L. Lefebvre, "A general multistress life model for insulating materials with or without evidence of threshold", IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. 28, N°. 4, pp. 349-364, June 1993.
- [82] L. Simoni, G. Mazzanti, G. C. Montanari, "Life models for insulating materials in combined-stress conditions", IEEE ICPADM, pp. 827-832, Brisbane, Australia, July 1994.

- [83] G. C. Montanari, M. Cacciari, “A probabilistic life model for insulating materials showing electrical thresholds”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. 24, N° 1, pp. 127-137, February 1989.
- [84] G. C. Montanari, “Electrical life threshold models for insulating materials subjected to electrical and multiple stresses. Part 1: Investigation and comparison life models”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. 27, N° 5, pp. 974-986, October 1992.
- [85] G. C. Montanari, L. Simoni, “Aging phenomenology and modelling”, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. 28, N° 5, pp. 755-776, October 1993.
- [86] G. C. Montanari, G. Mazzanti, “From thermodynamic to phenomenological multi-stress model for insulating materials without or with evidence of threshold”, Journ. of Phys. D: App. Phys., Vol. 27, pp. 1691-1702, August 1994.
- [87] J. P. Crine, J. L. Parpal, C. Dang, “A new approach to the electric aging of dielectrics”, Proceeding of CEIDP, Leesburg, Virginia, 1989.
- [88] J. P. Crine, “A model of solid dielectrics aging”, IEEE Conference Record of the International Symposium of Electrical Insulation, Toronto, Canada, pp. 25-26, June 1990.
- [89] J. P. Crine, J. L. Parpal, G. Lessard, “The compensation law and polymer aging relaxations”, Proc. 3rd Int. Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Trondheim, Norway, pp. 347-351, 1989.
- [90] F. Katzanevas, “Elastomères. Méthodes d’obtention et propriétés”, Techniques de l’ingénieur, A 770 5, A7, Août 1990.
- [91] J. C. Dubois, “Propriétés diélectriques”, Techniques de l’ingénieur, A 3140, 1984.
- [92] G. Davini, G. Consortini, G. Portinari, “Recent developments in EPR insulated high voltage cables”, the IEEE Summer Power Meeting, New Orleans, L. A, Juillet 1966.
- [93] R. Bartnikas, “Performance characteristics of dielectrics in the presence of space charge”, IEEE, Trans. on Diel. and Elect. Ins, Vol. 4, N°5, pp. 544-557, October 1997.
- [94] M. W. C. Smith, M. G. F. Figini, M. F. Woods, “Les copolymères et terpolymères Vistalon dans l’industrie des câbles électriques”, R.B.E, pp. 1-33, 1969.
- [95] “Etude sur les élastomères EPDM Nordel de Du Pont”. Rapport Du Pont de Nemours, 1980.
- [96] A. F. Younan, A. M. Choneim, A. A. A. Tawfik, K. N. Abd-El-Nour, “Electrical and physical properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber loaded with semi-reinforcing furnace black”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 49, pp. 215-222, 1995.

- [97] S. S. Hamza, "Effect of aging and carbon black on the mechanical properties of EPDM rubber", *Polymer Testing*, Vol 17, pp. 131-137, 1998.

CHAPITRE IV

MESURE DES PROPRIETES ELECTRIQUES

Dans ce chapitre, nous décrivons le mode opératoire pour la préparation des échantillons, les dispositifs expérimentaux ainsi que les résultats des essais obtenus concernant les propriétés électriques de l'EPDM étudié. Nous tentons aussi d'interpréter et d'analyser ces résultats en se référant aux théories fondamentales de la physique et aux travaux antérieurs.

IV.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

IV.1.1. Mode opératoire

Le mélange « pure gomme » du polymère de base n'a que de médiocres propriétés physiques. Afin d'améliorer ses qualités, nous lui ajoutons des charges renforçantes, des plastifiants, des agents de vulcanisation et d'autres ingrédients.

Les différents constituants entrant dans la formulation du mélange sont :

- Nordel 2744 (Pastilles d'EPDM) fabriqué par Du Pont Dow Elastomers S. A. (Suisse).
- craie EV (carbonate de calcium) et craie Whitetex (silicate d'alumine anhydre), utilisés comme charges.
- Torada S22 (huile minérale), comme plastifiant.
- la paraffine (cire blanche composée d'un mélange d'hydrocarbures saturés), utilisée comme lubrifiant.
- le vinyl silane (béta méthoxy ethoxy), comme agent de pontage entre charges et élastomère.
- Perkadox comme agent de vulcanisation et le TAC (triallyl-cianurate) comme co-agent de réticulation ou activateur.
- le flectol H ou permanax TQ (trimethyldihydroquinoleine polymérisé) et le vulcanox ZMB (sel du zinc du mercaptobenzimidazole), comme agents anti-oxydants.

Pour préparer un mélange à base d'EPDM, quatre opérations principales sont nécessaires : la pesée des ingrédients, le mélangeage, la mise en forme et la vulcanisation.

Le mélangeage des matières premières (élastomère, charges, plastifiants et les agents de mise en œuvre) est effectué à l'aide d'un mélangeur à cylindres (mélangeur ouvert) à 80°C pendant une demi-heure. Après avoir obtenu le mélange homogène sous forme d'un manchon, on introduit les agents de réticulation. Le mélange retiré du cylindre est laissé se refroidir sur une surface propre. Il est ensuite acheminé à la presse à vulcaniser, préalablement réglée à 180°C, où s'effectuent simultanément en 10 minutes la mise en forme et la vulcanisation à une pression constante de 300 kN.

Les plaques obtenues ont une surface de (250x250) mm² et une épaisseur de 2 mm environ.

IV.1.2. Découpage des éprouvettes

Les plaques obtenues en mode opératoire sont découpées en éprouvettes de formes différentes selon l'essai à effectuer. Pour les essais électriques, on utilise des éprouvettes de forme circulaire de 78 mm de diamètre.

IV.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les essais ont été effectués en majorité au laboratoire de CABEL (Cablerie Electrique d'Alger sis à Gué de Constantine), spécialisée dans la fabrication des câbles électriques. L'essai de la résistivité transversale a été par contre effectué au laboratoire de l'entreprise Electro-Industries d'Azazga (Tizi-Ouzou) spécialisée dans la fabrication des transformateurs et des moteurs électriques.

IV.2.1. Mesure de la résistivité transversale

La résistivité transversale a été mesurée à l'aide d'un Téraohmètre de marque Klick équipé d'une électrode de garde.

Les essais ont été effectués sous une tension continue de 500 V. La durée d'application de la tension est de 1mn, conformément aux normes CEI 60093 [1] et VDE 0303-3 [2].

A l'aide du téraohmètre, nous avons mesuré la résistance transversale de l'éprouvette et à l'aide d'un palmer nous avons déterminé son épaisseur. Nous avons ensuite déterminé la résistivité transversale à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_t = \frac{RS}{e} \quad (\text{IV.1})$$

avec : ρ_t résistivité transversale de l'éprouvette en $\Omega \cdot \text{cm}$.

R résistance de l'isolant en Ω .

S surface de l'éprouvette en cm^2 .

e épaisseur de l'éprouvette en cm.

La surface S est donnée par la formule suivante [3] (figure IV.1):

$$S = \pi \frac{(d_1 + h)^2}{4} \quad (\text{IV.2})$$

avec : d_1 diamètre de l'électrode gardée.

h distance entre l'électrode gardée et l'anneau de garde.

On trouve dans notre cas $S = 23,758 \text{ cm}^2$.

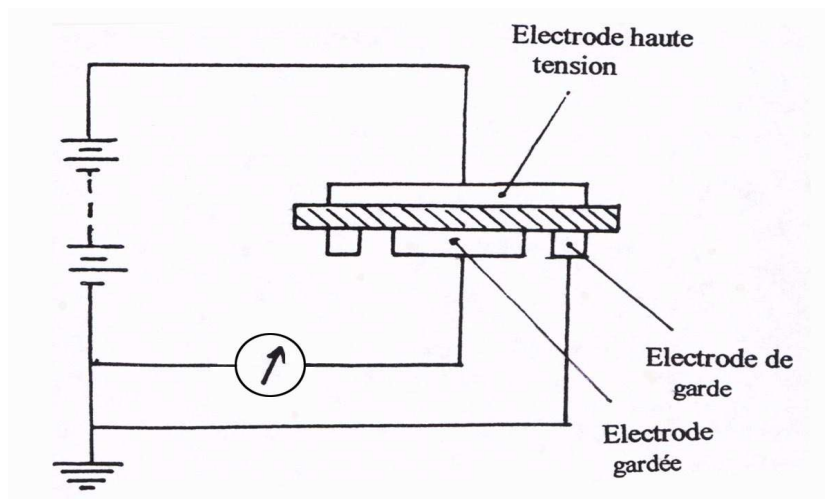


Fig.IV.1. Branchement type pour la mesure de la résistivité transversale [3].

IV.2.2. Mesure de la constante diélectrique et du facteur de pertes diélectriques

La constante diélectrique (permittivité relative ϵ_r) et le facteur de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ ont été mesurés à l'aide du pont de Shering dont le schéma électrique est donné à la figure IV.2 [4].

L'appareil utilisé est de marque Tettex AG Instruments [5]. Ce dernier est équipé d'un condensateur muni d'un anneau de garde, afin d'éliminer l'influence perturbatrice des capacités parasites sur le résultat de la mesure. Cela s'obtient en évitant au courant de fuite de passer dans l'appareil de mesure et en le faisant véhiculer vers la terre. Les électrodes utilisées sont en acier inoxydable de forme circulaire avec une surface de 20 cm^2 .

Pendant les essais, elles sont soumises à une pression grâce à un jeu de poids, afin d'éviter la présence d'air entre leur surface et l'isolant. La cellule de mesure comprend deux plaques chauffantes, permettant d'élever la température jusqu'à 150°C . Cette dernière peut-être ajustée grâce à un régulateur par l'intermédiaire d'un potentiomètre. La figure IV.3 représente le pont de Shering relié à un mégohmmètre.

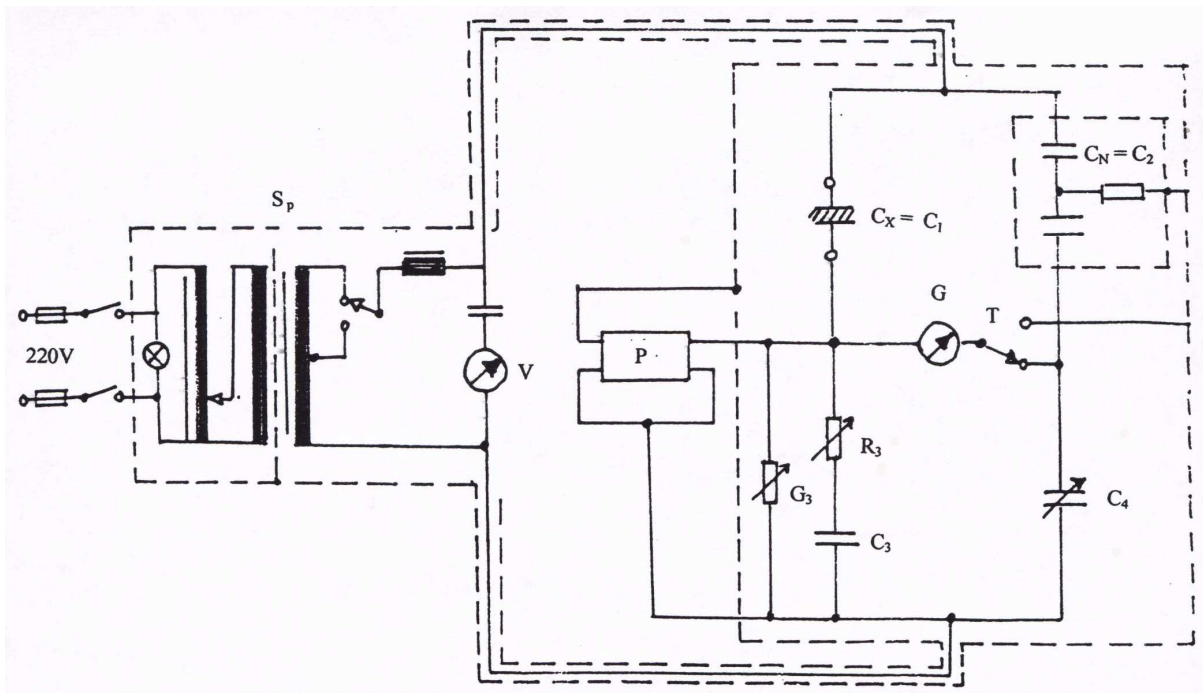


Fig.IV.2. Schéma électrique du pont de Shering [4]

Légende :

C_x capacité à mesurer.

C_N capacité étalon.

R_3 résistance variable.

G_3 décade de conductance variable.

$C_3 = 0.31318 \mu\text{F}$.

C_4 capacité variable.

P réglage automatique du potentiel de garde

S_p alimentation.

G indicateur électronique de zéro.

T commutateur de mesure/écran.

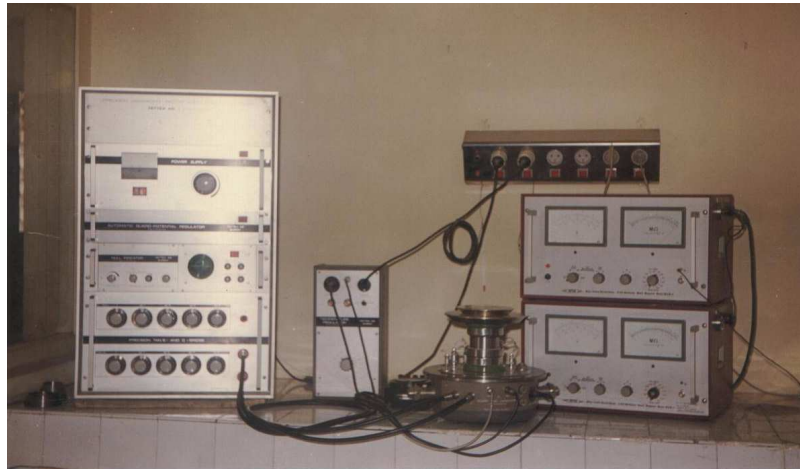


Fig IV.3. Vue d'ensemble du pont de Shering associé à un mégohmmètre.

La cellule de mesure est un condensateur à anneau de garde [6], permettant en outre de mesurer la capacité de l'isolant et d'en déduire la constante diélectrique ϵ_r , mais aussi le facteur de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ (figure. IV.4)

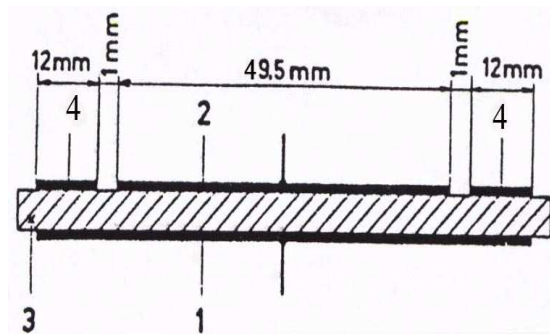


Fig.IV.4. Electrodes circulaires avec anneau de garde [6].

avec :

1-Electrode haute tension.
2-Electrode indicatrice

3-Eprouvette.
4-Anneau de garde.

L'éprouvette solide est placée entre les électrodes, sur lesquelles est exercée une pression dont l'ajustement se fait grâce à un jeu de poids. La mesure est ensuite engagée. Le niveau de tension appliquée est de 500 V, 50 Hz. Le réglage du pont de mesure basé sur le principe de Shering peut alors être opéré. La lecture du facteur de pertes diélectriques est directe. Selon la forme des électrodes, on déduit l'expression de la constante diélectrique. Dans notre cas, nous disposons d'électrodes circulaires avec anneau de garde.

L'expression de la constante diélectrique dans notre cas est donnée comme suit [6]:

$$\epsilon_r = 0,5647.C.e \quad (IV.3)$$

avec : C capacité de l'éprouvette en pF (lue sur l'appareil).
e épaisseur de l'éprouvette en cm.

Les essais ont été conduits selon la norme NFC 26-230 [7].

IV.2.3. Mesure de la rigidité diélectrique

Pour la détermination de la rigidité diélectrique, nous avons utilisé un spintermètre automatique du type Baur Olprufgerat PGO, 90 A (figure IV.5).

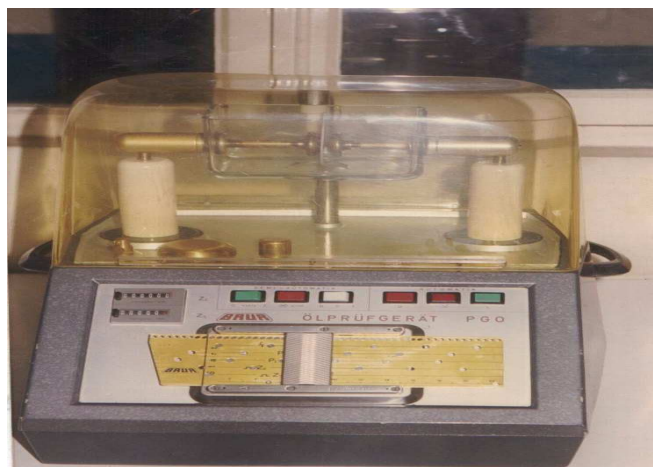


Fig.IV.5. Spintermètre.

Le système d'électrodes utilisé est un système plan-plan conformément aux recommandations de la norme VDE 0303 [8]. Ce système est représenté schématiquement à la figure IV.6. Le niveau de tension nominale délivré 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.

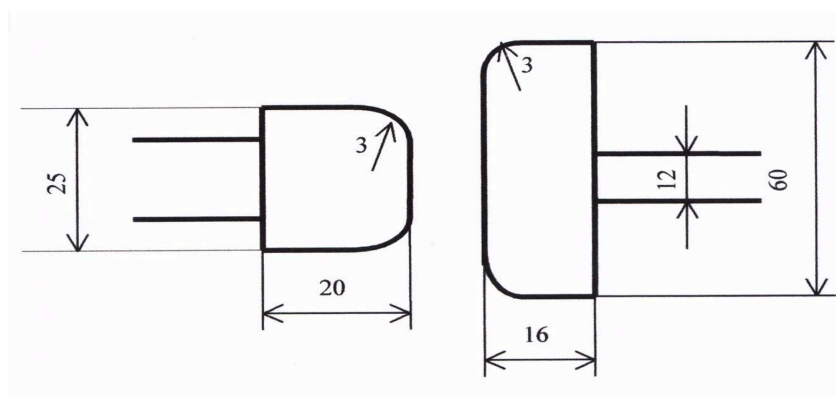


Fig.IV.6. Système plan-plan. Electrodes inégales [8].

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).

Les essais ont été effectués conformément à la norme CEI 60243-1 [9] dans l'huile de transformateur Borak 22 traitée comme milieu environnant. La vitesse de montée de la rampe est de 2 kV/s.

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

IV.3. INFLUENCE DU TEMPS DE VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'EPDM

Pour déterminer la variation des propriétés électriques de l'isolant en fonction du temps de vieillissement [10], nous avons exposé plusieurs éprouvettes dans des étuves à circulation d'air à différentes températures :140°C, 120°C, 100°C et 80°C conformément aux normes CEI 60216.1 [11] et CEI 611 [12]. Nous avons ensuite effectué des prélèvements cycliques (chaque semaine au début du vieillissement et puis chaque 500 h environ après).

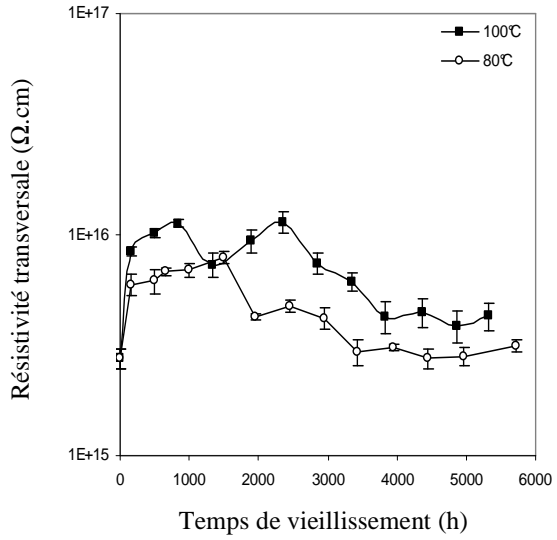
Les éprouvettes sont conditionnées juste après au moins pendant 16 h dans un dessiccateur avant tout essai, conformément aux recommandations de la norme CEI 60811.1.1 [5]. Nous avons ensuite effectué les essais sur cinq éprouvettes et représenté les résultats (en calculant la valeur moyenne conformément à la norme CEI 60493-1 [13]) sous forme de graphiques.

IV.3.1. Résistivité transversale

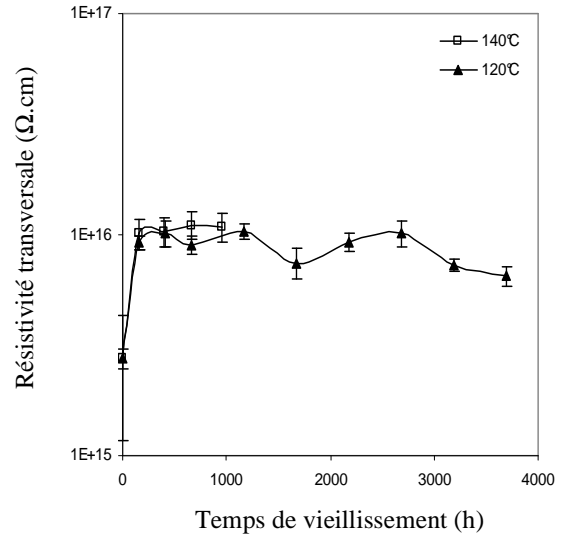
Il est à préciser que les échantillons vieillis à 140°C se dégradent aux environs de 1000 h. Au-delà, les essais ne peuvent plus être réalisés du fait de la déformation de la surface des éprouvettes.

Comme le montre la figure IV.7, la résistivité transversale varie entre $2,8.10^{15} \Omega.cm$ et $1,1.10^{16} \Omega.cm$ et ce pour toutes les températures de vieillissement.

On peut donc dire que cette caractéristique n'a pas été affectée par le vieillissement et l'isolant garde pratiquement intactes ses performances vis-à-vis de la conductivité électrique. D'ailleurs, toutes les courbes présentent le même point de départ indiquant que les échantillons sont homogènes et les mesures sont reproductibles.



(températures de vieillissement : 80°C et 100°C)

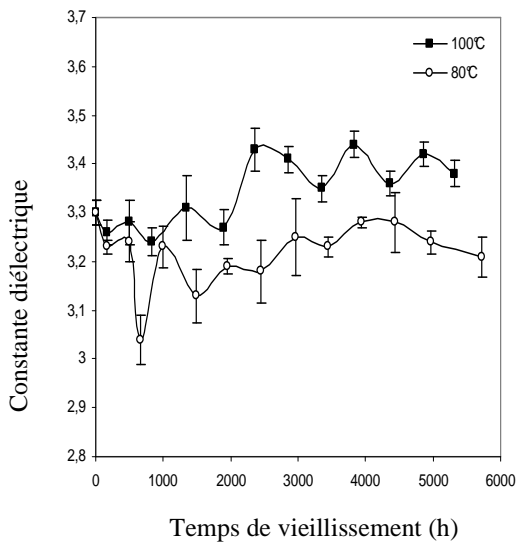


(températures de vieillissement: 120°C et 140°C)

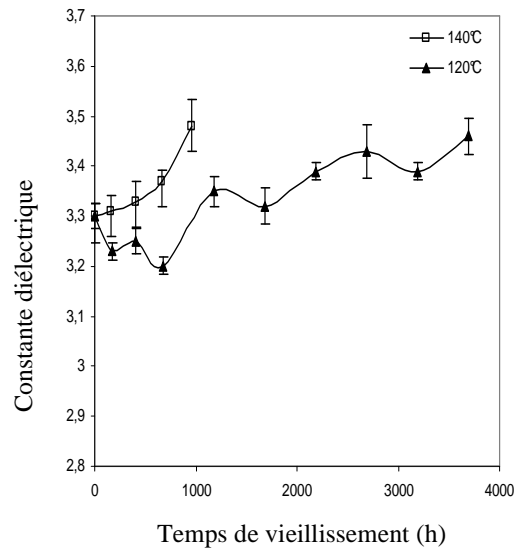
Fig.IV.7. Variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement.

IV.3.2. Constante diélectrique

Pour les températures de vieillissement de 80°C, 100°C et 120°C (figure IV.8) nous remarquons que la constante diélectrique ϵ_r a une tendance à diminuer au début du vieillissement avant de commencer à augmenter légèrement.



(températures de vieillissement : 80°C et 100°C)



(températures de vieillissement: 120°C et 140°C)

Fig.IV.8. Variation de la constante diélectrique en fonction du temps de vieillissement.

Pour 100°C, une légère augmentation de ce facteur est observée après 1900 h environ. Par contre pour la température de 120°C, l'augmentation de cette constante est notée à partir de 670 h environ. Ce comportement (une diminution suivie d'une augmentation) est semblable à celui observé par Younan et *al.* [14] à une température de vieillissement de 90°C pendant 7 jours. Pour 140°C, ϵ_r augmente d'une manière plus importante pour atteindre après un temps de vieillissement de 950 h une valeur de 3,5 approximativement.

Pour expliquer l'allure des courbes de ϵ_r décrites ci-dessus, on peut corréler les résultats avec les changements structuraux induits par la chaleur. La diminution de ϵ_r au début du vieillissement peut être expliquée par le réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation, alors que sous l'influence d'une température élevée et après un temps de vieillissement suffisamment long, l'isolant subit un rétrécissement, donc voit sa capacité augmenter, ce qui induirait une augmentation de la constante diélectrique. D'un point de vue microscopique, une autre explication peut être donnée pour cette augmentation en considérant le phénomène des chocs subis par les dipôles et le temps de relaxation associé. En effet, l'augmentation serait due au changement de ce temps qui est considéré comme le temps moyen séparant deux chocs consécutifs subis par un dipôle [15]. Le temps de relaxation est une fonction de la température [16]:

$$\tau = A \exp (\Delta H / RT) \quad (\text{IV.4})$$

avec:

A: constante.

ΔH : énergie caractéristique de la bande d'absorption considérée en J/mole.

R : constante des gaz parfaits en J/mole K.

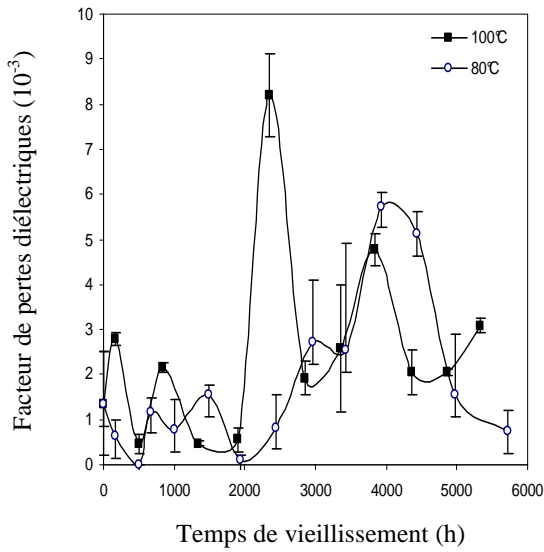
T : température absolue en K.

IV.3.3. Facteur de pertes diélectriques

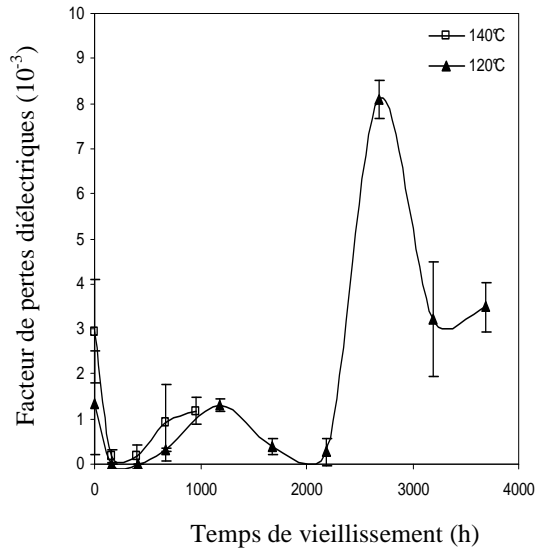
Concernant le facteur de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ et pour les trois températures de vieillissement 80°C, 100°C et 120°C, ce facteur varie en présentant divers pics, dont les plus importants se situent respectivement à 4000 h, 2300 h et 2650 h de vieillissement (figure IV.9). Pour la température de 140°C, $\text{tg}\delta$ diminue au début puis augmente.

Le facteur de pertes diélectriques décrit l'équilibre entre les comportements visqueux et élastique dans un polymère et son évolution pendant le vieillissement thermique montre alors une concurrence entre la scission des chaînes et la recombinaison des chaînes comprenant la réticulation. L'augmentation de la valeur de $\text{tg}\delta$ caractérise une augmentation de la mobilité macromoléculaire due aux scissions de chaînes. Le maximum correspond à un point critique correspondant à l'inversion du comportement moléculaire dû au vieillissement thermique [17]. D'une autre manière, on peut attribuer ces pics éventuellement à la rotation des chaînes latérales et aux mouvements des chaînes principales [18, 19]. Quant à la diminution de $\text{tg}\delta$ au début du vieillissement nous pouvons l'attribuer à l'amélioration de la qualité de l'isolant indiquant une chute de la mobilité moléculaire [17].

Dans tous les cas, l'isolant répond à la norme en vigueur CEI 60502 [20] (voir l'annexe).



(températures de vieillissement : 80°C et 100°C)

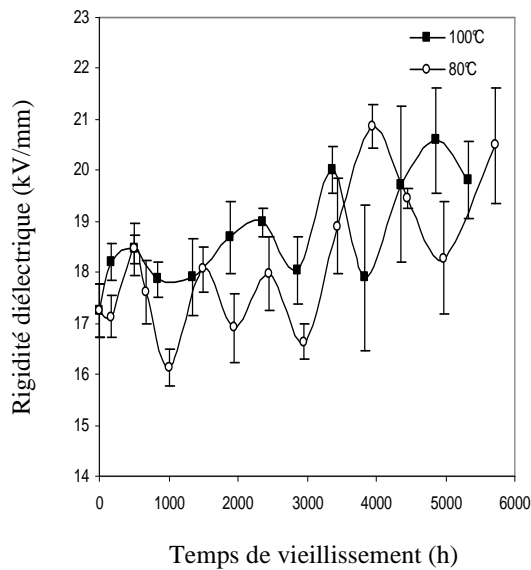


(températures de vieillissement: 120°C et 140°C)

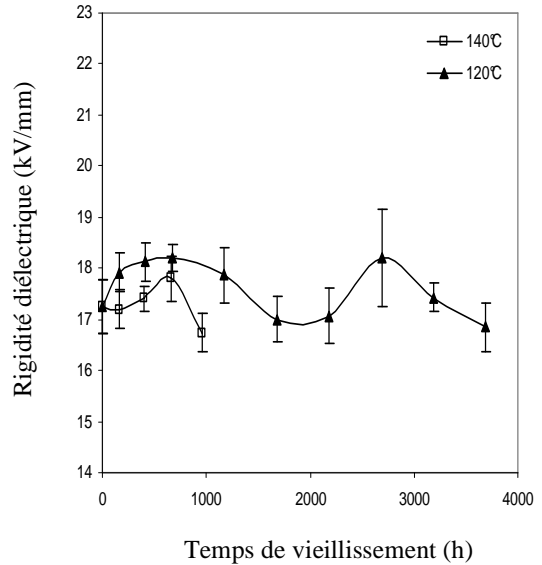
Fig.IV.9. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.

IV.3.4. Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique de l'EPDM est représentée à la figure IV.10. L'essai a été réalisé à température ambiante.



(températures de vieillissement : 80°C et 100°C)



(températures de vieillissement: 120°C et 140°C)

Fig.IV.10. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement.

Pour les températures de 140°C et 120°C, la rigidité diélectrique augmente au début respectivement jusqu'à 660 h et 2680 h environ, puis commence à diminuer (figure IV.10). Par contre pour 80°C et 100°C, le comportement est quelque peu différent, seulement on observe une augmentation dans la gamme de temps de vieillissement explorée.

L'augmentation de la rigidité diélectrique serait due probablement à un effet de réticulation et de diminution du taux d'humidité, donc à une diminution de la mobilité des porteurs de charges. Quant à la diminution de la rigidité diélectrique, elle peut être due à une rupture de chaînes de macromolécules, donc à une facilité de déplacement des porteurs de charges [21, 22]. L'existence de particules et d'impuretés, que ce soit dans le diélectrique lui-même ou dans l'huile dans laquelle il baigne peut être aussi responsable de cette réduction [23].

IV.4. VARIATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

On s'est intéressé dans cette partie à étudier la variation de la constante diélectrique, du facteur de pertes diélectriques, de l'indice de pertes diélectriques et de la résistivité transversale en fonction de la température, avant et après vieillissement à deux températures : 80°C et 120°C [24].

Les mesures ont été faites avec le pont de Shering et un mégohmètre de type Multi-Megohm-Meter MOM 11, reliés au condensateur à anneau de garde. La tension d'essai est de 500 V, 50 Hz. La température peut varier de 30°C à 150°C. Les essais ont été effectués sur un échantillon de cinq éprouvettes.

IV.4.1. Variation de la résistivité transversale en fonction de la température

Avant vieillissement, la résistivité transversale croît de $4,8 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ à $5,2 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ (tableau IV.1) et puis décroît rapidement en fonction de la température (figure IV.11). Les mêmes résultats ont été trouvés par d'autres chercheurs [25, 26] sur d'autres isolants : le PVC et le PRC.

T(°C)	Avant vieillis	80°C(5700 h)	120°C(2700 h)
30	4,80E+13	5,20E+12	3,92E+12
40	5,20E+13	7,10E+12	5,23E+12
50	2,00E+13	7,60E+12	4,46E+12
60	1,00E+13	7,00E+12	3,92E+12
70	6,24E+12	4,25E+12	2,85E+12
80	3,90E+12	3,00E+12	2,39E+12
90	2,80E+12	2,42E+12	1,81E+12
100	1,90E+12	1,76E+12	1,42E+12
110	1,36E+12	1,28E+12	1,19E+12
120	9,00E+11	8,79E+11	9,61E+11
130	6,40E+11	7,03E+11	7,15E+11
140	4,50E+11	5,42E+11	5,46E+11
150	3,40E+11	4,17E+11	4,23E+11

Tab IV.1. Ensemble des résultats correspondant à la résistivité transversale.

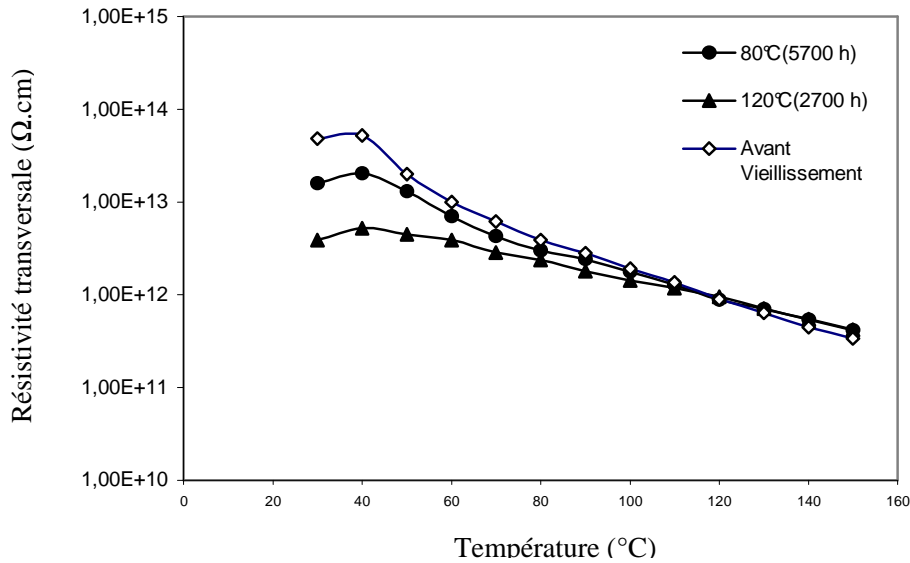


Fig.IV.11. Variation de la résistivité transversale en fonction de la température.

Après vieillissement, on voit que l'allure des courbes est la même que celle avant vieillissement, mais avec des valeurs un peu plus inférieures et ce jusqu'à la température d'essai de 110°C. Au delà de cette température toutes les courbes se rejoignent et la valeur de la résistivité transversale devient inférieure à 10^{12} Ω.cm.

Nous pouvons expliquer l'augmentation de la résistivité transversale par une diminution de l'humidité dans le matériau. Le même phénomène a été observé sur le PVC [27, 28] dans des conditions environnementales similaires.

Quant à la décroissance de la résistivité transversale, qui suit la loi d'Arrhenius [29], elle serait probablement due à la conduction ionique, ainsi que l'injection des porteurs de charges par les électrodes [30]. Cette décroissance peut être attribuée aussi à la décroissance de la cristallinité à haute température [27]. La relation entre les variations de la résistivité et la cristallinité a été mise en évidence par P. J. Phillips [31]. La dépendance entre la conduction (résistance), la cristallinité et la morphologie des polymères a été rapportée dans la littérature par Sazhin et *al.* [32], Kargin et *al.* [33] et Amborski [34].

Pour la vérification de la recommandation de la norme CEI 60502 [20] qui fixe justement la valeur de la résistivité transversale à la température maximale assignée de service à 10^{12} Ω.cm, notre isolant répond à cette exigence.

IV.4.2. Variation de la constante diélectrique en fonction de la température

Avant vieillissement, ϵ_r diminue de 3,25 jusqu'à 2,99 (tableau IV.2). Les mêmes résultats ont été trouvés sur un autre isolant : le PRC [35-37]. Après 5700 h de vieillissement à 80°C, ϵ_r décroît de 3,16 à 2,89, puis augmente (figure IV.12). La constante diélectrique atteint un minimum à la température d'essai de 130°C. Les mêmes résultats ont été trouvés pour l'EPR (Ethylène Propylène Réticulé) par un autre auteur [38].

La diminution de ϵ_r est peut-être due à la réduction de la densité du matériau quand la température augmente (resserrement du réseau moléculaire) [38, 39]. Nous pensons que le minimum observé serait probablement dû à la résonance de chaînes ou segments de chaînes de

macromolécules du polymère. Nous remarquons aussi que les valeurs de ϵ_r sont inférieures à celles obtenues avant vieillissement.

Dans le cas du vieillissement à 120°C pendant 2700 h, l'allure de la caractéristique est la même que celle obtenue à 80°C. Au début, avant le minimum qui se situe à 130°C, les valeurs trouvées sont comprises entre celles obtenues avant vieillissement et celles obtenues à 80°C. Au delà de ce minimum, les valeurs de ϵ_r dépassent celles obtenues avant vieillissement.

T(°C)	Avant vieillis	80°C(5700 h)	120°C(2700 h)
30	3,25	3,16	3,22
40	3,2	3,1	3,18
50	3,18	3,08	3,16
60	3,15	3,05	3,13
70	3,13	3,02	3,11
80	3,11	2,99	3,08
90	3,1	2,96	3,06
100	3,08	2,93	3,04
110	3,06	2,92	3,02
120	3,03	2,9	3,01
130	3,01	2,89	3
140	2,99	2,89	3,03
150	2,99	2,91	3,07

Tab IV.2. Ensemble des résultats correspondant à la constante diélectrique.

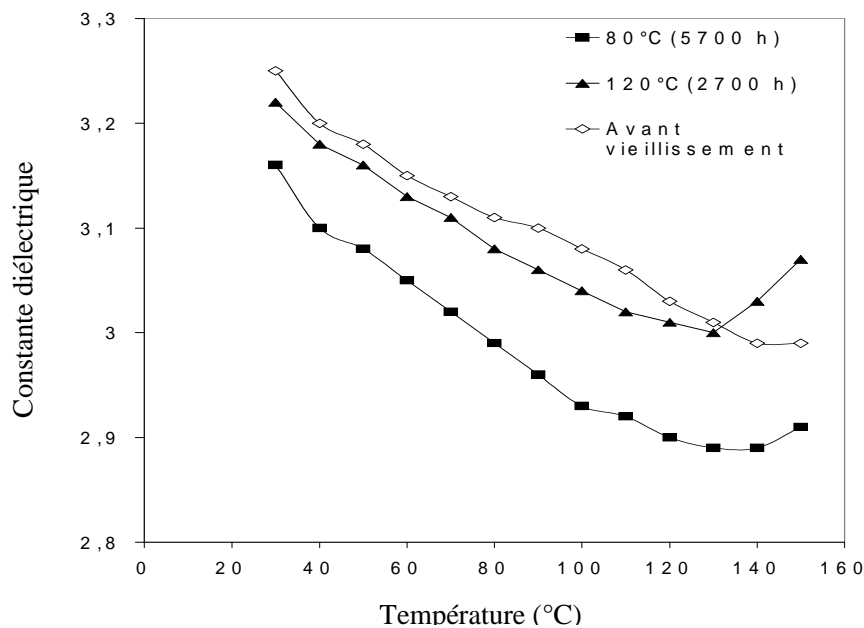


Fig.IV.12. Variation de la constante diélectrique en fonction de la température.

IV.4.3. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température

L'ensemble des résultats obtenus est représenté dans le tableau IV.3. Avant vieillissement, $\text{tg}\delta$ diminue et ensuite augmente à partir de 40°C (figure IV.13). Les mêmes résultats ont été trouvés pour l'EPR (Ethylène Propylène Réticulé) [35] et pour le PRC (Polyéthylène Réticulé Chimiquement) [27]. Cette augmentation peut être attribuée à l'accroissement de la mobilité des charges, aux pertes dues aux charges d'espace, au phénomène d'oxydation et au phénomène de relaxation des dipôles [38].

Après 5700 h et 2700 h de vieillissement respectivement à 80°C et 120°C, le facteur de pertes diélectriques reste inférieur à celui trouvé avant vieillissement, et ce jusqu'à la température d'essai de 110°C. On peut dire que le vieillissement à ces températures a été bénéfique pour le matériau, puisqu'il y a eu une amélioration de la qualité de l'isolant du point de vue pertes diélectriques. Nous pouvons expliquer cette amélioration par l'augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire (vieillissement physique) qui se traduit alors par une augmentation du taux de cristallinité [40]. A partir de la température d'essai de 110°C, $\text{tg}\delta$ devient supérieur à celui trouvé avant vieillissement.

T(°C)	Avant vieillis	80°C(5700 h)	120°C(2700 h)
30	5,38	1,81	4,7
40	4,63	2,18	3,39
50	5,29	2,79	2,89
60	6,6	4,17	4,11
70	9,04	5,78	5,9
80	11,29	8,23	9
90	16,37	12,17	13,59
100	22,34	19,88	19,84
110	29,8	28,07	29,36
120	40,15	42,02	43,85
130	56,29	62,65	67,19
140	80,32	86,66	91,6
150	111,05	117,18	126,23

Tab IV.3. Ensemble des résultats correspondant au facteur de pertes diélectriques.

Nous constatons aussi que d'après les résultats obtenus, les valeurs du facteur de pertes diélectriques répondent aux recommandations de la norme CEI 60502 [20], qui fixe une valeur maximale à la température ambiante égale à $20 \cdot 10^{-3}$ et une valeur maximale à température assignée maximale de service (90°C) égale à $40 \cdot 10^{-3}$. D'autre part, nos résultats confirment ceux présentés à la figure III.6.

L'élévation du facteur de pertes diélectriques peut s'expliquer par la diminution de la viscosité du polymère, donc à une grande mobilité des porteurs de charges d'une part [28, 41] et au phénomène d'oxydation qui conduit à la formation de composés carbonylés [36]. L'influence considérable de la température sur les valeurs de $\text{tg}\delta$ laisse présumer une dégradation thermique de type oxydante [42]. Ceci a été confirmé par des analyses physico-chimiques de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pratiquée sur des échantillons de câbles vieillis en service [43]. Il est communément admis que l'oxydation conduit à la formation de composés carbonylés électriquement dissymétriques qui jouent souvent un rôle

très important dans la dégradation des propriétés diélectriques et mécaniques [40, 44]. D'autres chercheurs [17] ont montré, en utilisant la méthode de la spectroscopie infra rouge (FTIR), que le vieillissement thermique de l'EPDM mène à des changements très importants des spectres d'absorption IR et que les sous-produits principaux résultant de l'oxydation sont des espèces de carbonyles, d'hydroxydes et d'hydro-péroxydes.

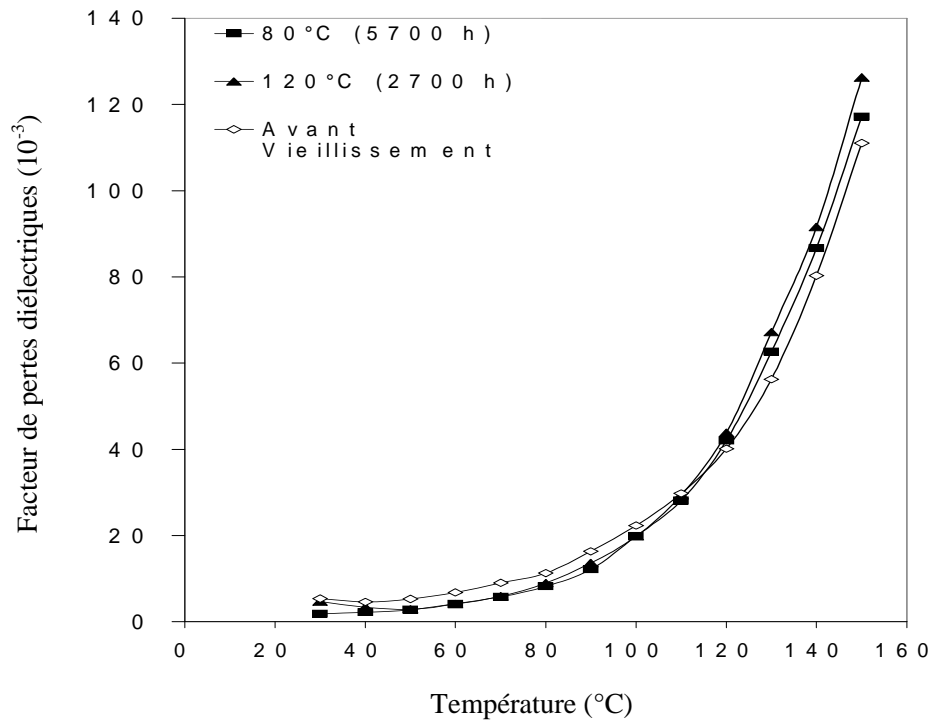


Fig.IV.13. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température.

Dans les polymères, de nombreux chercheurs insistent sur le rôle joué par les ions résultants de la dissociation d'impuretés et des produits de décomposition des peroxydes qui ont été introduits dans le matériau lors des opérations de fabrication et de mise en œuvre [37, 42].

IV.4.4. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la température

Nous constatons d'après la figure IV.14 et le tableau IV.4, que l'indice de pertes diélectriques présente pratiquement les mêmes variations que le facteur de pertes diélectriques, mais avec des amplitudes plus grandes. Nous remarquons aussi d'après les résultats trouvés que l'indice de pertes diélectriques avant vieillissement est supérieur à celui trouvé après vieillissement jusqu'à la température d'essai de 110°C . A partir de ce point, l'indice de pertes diélectriques devient supérieur à celui avant vieillissement.

T(°C)	Avant vieilliss	80°C(5700 h)	120°C(2700 h)
30	17,48	5,72	15,13
40	14,82	6,76	10,78
50	16,82	8,59	9,13
60	21,42	12,72	12,86
70	28,29	17,45	18,35
80	35,11	24,61	27,72
90	50,75	36,02	41,58
100	68,81	58,25	60,31
110	91,19	81,96	88,67
120	121,65	121,86	131,99
130	169,43	181,06	201,4
140	240,15	250,45	277,55
150	332,04	340,99	387,52

Tab IV.4. Ensemble des résultats correspondant à l'indice de pertes diélectriques.

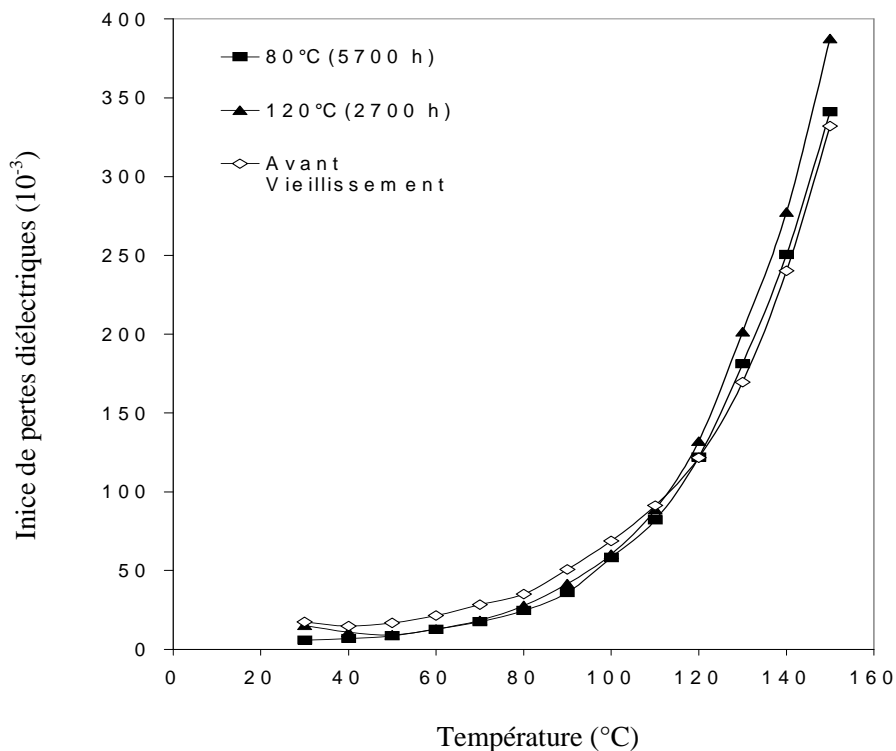


Fig IV.14. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la température.

L'évolution de l'indice de pertes diélectriques nous renseigne sur la puissance perdue dans le polymère, donc toute augmentation ou diminution de l'indice de pertes correspond à une augmentation ou diminution de la puissance perdue dans le matériau [28]. Nous pensons

aussi que la diminution de l'indice de pertes diélectriques après vieillissement correspond, comme on l'a déjà mentionné auparavant, à une amélioration de la qualité de l'isolant.

IV.5. Conclusion

Ce chapitre est divisé essentiellement en deux parties :

Tout d'abord, les méthodes expérimentales ont été décrites. Elles comprennent la préparation des échantillons, les dispositifs de mesure ainsi que les méthodes de mesure des caractéristiques électriques, à savoir la résistivité transversale, la constante diélectrique, le facteur de pertes diélectriques et la rigidité diélectrique.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons tenté d'interpréter les résultats obtenus.

Au début du vieillissement et pour les températures de vieillissement inférieures à 140°C, nous avons obtenu une amélioration de la qualité de l'isolant. Cette amélioration des propriétés serait due au phénomène de réticulation qui se traduit par une augmentation du taux de cristallinité. Après cette phase relativement courte et pendant de plus longues périodes de vieillissement, surtout pour la température de vieillissement de 140°C, la rigidité diélectrique diminue, la constante diélectrique et le facteur de pertes diélectriques augmentent. Cette dégradation résulte du phénomène d'oxydation qui provoque l'agrandissement de la phase amorphe du polymère.

Concernant la variation des caractéristiques électriques en fonction de la température, les résultats obtenus montrent que la température affecte effectivement ces propriétés, que ce soit pour les échantillons non vieillis ou vieillis sous l'action de la chaleur et que nos résultats concordent avec ceux présentés en littérature..

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CEI 60093, “Méthodes pour la mesure de la résistivité transversale et de la résistivité superficielle des matériaux isolants électriques solides”, 1996.
- [2] VDE 0303-3, “Mesure de la résistance électrique des matériaux non métalliques”, 1983.
- [3] C. Menguy, “Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides”, Techniques de l’ingénieur, D 2310, D2II, 1997.
- [4] “Precision dissipation factor and capacity measuring bridge”, Rapport Tettex AG Instruments, 1974.
- [5] CEI 60811.1.1, “Méthodes d’essais communes pour les matériaux d’isolation et de gainage des câbles électriques. 1^{ère} partie: méthodes d’application générale. Section 1 : mesure des épaisseurs et des dimensions extérieures. Détermination des propriétés mécaniques”, 1993.
- [6] “Condensateur à anneau de garde types 2903 et 2904”, Rapport Tettex AG Instruments, 1974.
- [7] NFC 26-230, “Méthodes recommandées pour la détermination de la permittivité et du facteur de dissipation des isolants électriques aux fréquences industrielles audibles et radioélectriques”, Mai 1970.
- [8] VDE 0303 –2, “Tension disruptive et rigidité diélectrique”, 1974.
- [9] CEI 60243-1, “Rigidité diélectrique des matériaux isolants. Méthodes d’essai. 1^{ère} partie : Essais aux fréquences industrielles”, 1998.
- [10] D. Bouguedad, A. Mekhaldi, A. Boubakeur, O. Jbara, “Thermal ageing effects on the properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)”, Annales de Chimie- Science des matériaux, Vol. 33, N° 4, pp. 303-313, 2008.
- [11] CEI 60216-1, “Matériaux isolants électriques. Propriétés d’endurance thermique. 1^{ère} partie: Méthodes de vieillissement et évaluation des résultats d’essai”, 2001.
- [12] CEI 611, “Guide pour la préparation de procédures d’essais pour l’évaluation de l’endurance thermique des systèmes d’isolation électrique”, 1978.
- [13] CEI 60493-1, “Guide pour l’analyse statistique des données d’essais de vieillissement. 1^{ère} partie: Méthodes basées sur les valeurs moyennes de résultats d’essais normalement distribués”, 1974.
- [14] A. F. Younan, A. M. Choneim, A. A. A. Tawfik, K. N. Abd-El-Nour, “Electrical and physical properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber loaded with semi-reinforcing furnace black”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 49, pp. 215-222, 1995.

- [15] P. Robert, Matériaux de l'électrotechnique, Edition Géorgie, Traité d'électricité, EPF Lausanne, 1982.
- [16] J. Dubois, Techniques de l'ingénieur, A 3274, A 9 I, 1989.
- [17] A. Kumar, S. Commereuc, V. Verney, "Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization", Polymer Degradation and Stability, Vol. 85, pp. 751-757, 2004 .
- [18] J. F. May, G. Vallet, "Contributions à l'étude des propriétés électriques de certains types de polymères à l'état solide", RGE N° 4, pp. 255-262, Avril 1972.
- [19] A. Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug, "Comportement diélectrique et mécanique du PRC soumis à un vieillissement thermique continu", Annales de chimie, Sciences des matériaux, Elsevier, Vol. 25, N° 6, pp. 457-470, Juillet 2000.
- [20] CEI 60502, "Câbles d'énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions assignées de 1KV ($U_n = 1,2 \text{ kV}$) à 30 kV ($U_n = 36 \text{ kV}$)", 2005.
- [21] H. The. Giam, D. Malec, Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux, Institut de Physique de l'USTHB, Alger, Proceedings, Vol. 1, pp. 96-102, 1992 .
- [22] C. Menguy, "Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", Techniques de l'ingénieur, D 2310, D2II, 1997.
- [23] R. E. James, F. E. Trick, S. L. Jones, "Effet d'anomalies sur la rigidité diélectrique globale de structures isolantes solide/liquide", Cigré, Rapport 15-08, pp.1-10, 1984.
- [24] D. Bouguedad, A. Mekhaldi, A. Boubakeur, O. Jbara, "Influence de la température sur les propriétés diélectriques de l'Ethylène-Propylène-Diène Monomère (EPDM)", 7^{ème} Conférence Nationale sur la Haute Tension, Sidi-Bel-Abbès, Proceedings, Algerian Journal of Technology, pp. 235-238, 2009.
- [25] M. Nedjar, A. Beroual, A. Boubakeur, "Influence of thermal ageing on the electrical properties of PVC", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, pp. 4728-4733, VVC2006 Wiley Periodicals, Inc (2006).
- [26] A. Boubakeur, A. Medjdoub, M. Boumerzoug, "Influence of thermal ageing of Cross linked Polyethylene used as Electrical Insulation of Medium Voltage Cables", 10th International Symposium on High Voltage ISH' 97, Montreal, Canada, pp. 25-29, 1997.
- [27] L. Boukezzi, "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PRC utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension", Thèse de Doctorat, ENP 2007.
- [28] M. Nedjar, "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension", Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 1991.
- [29] J. C. Dubois, "Propriétés diélectriques", Techniques de l'ingénieur, A 3140, 1984.

- [30] Y. Mecheri, “Influence du vieillissement thermique continu sur les propriétés diélectriques et mécaniques du PRC utilisé dans l’isolation des câbles moyenne tension”, Thèse de Magister, ENP 1998.
- [31] P. J. Philips, “Morphology-electrical property relations in polymers”, IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 13, pp. 69-81, 1978.
- [32] B. I. Sazhin, N. G. Podosenova, “Electrical conductivity of polymers- VII. Effect of crystalization”, Polymer Science (USSR), Vol. 6, Issue 1, pp. 162-169, 1964.
- [33] V. A. Kargin, N. G. Podosenova, G. P. Adrianova, B. I. Sazhin, “The effect of spherulite dimensions on electroconductivity”, Polymer Science (USSR), Vol. 9, Issue 2, pp. 323-328, 1967.
- [34] L. E. Amborski, “Structural dependence of the electrical conductivity of polyethylene terephthalate”, Journal of Polymer Science, Vol. 62, pp. 331-346, 1962.
- [35] Y. Mecheri, A. Medjdoub, A. Boubakeur, M. Boumerzoug, “Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du PRC”, Ann. Chim. Sci. Mat., Vol. 31, N° 5, pp. 571-582, 2006.
- [36] A. Boubakeur, L. Boukezzi. M. Lallouani, D. Abdesselam, “Thermal ageing influence on the electrical and mechanical behaviour of XLPE”, 12th International Symposium on High Voltage Engineering ISH’2001, Bangalore, India, Vol 4, N° 6, pp. 40-43, 2001.
- [37] L. Boukezzi, M. Nedjar, L. Mokhnache, M. Lallouani, A. Boubakeur , “Thermal aging of cross-linked polyethylene”, Annales de Chimie, Science des Matériaux, Lavoisier, Vol. 31, N° 5, pp. 561-569, Juillet 2005.
- [38] R. Bartnikas, “Performance characteristics of dielectrics in the presence of space charge”, IEEE, Trans. on Diel. and Elect. Ins, Vol. 4, N°5, pp. 544-557, October 1997.
- [39] H. St-Onge, R. Bartnikas, M. Braunovic, C. H. de Turreil, M. Duval, “Research to determine the acceptable emergency operating temperatures of extruded dielectric cables”, Electric Research Power Institute (EPRI), Final Report, EL-938, Project 933-1, November 1978.
- [40] J. Verdu, “Vieillissement des plastiques”, Afnor technique, Edition Eyrolles, Paris 1984.
- [41] G. C. Montanari, “Chemical, physical and microstructural properties of thermally aged cables models”, IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 764-768, 1988.
- [42] Y. Mecheri, “Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du PRC utilisé dans l’isolation des câbles moyenne tension”, Thèse de Doctorat, E.N.P., 2008.
- [43] S. Péliou, R. L’Eciyer, P. E. Beaudoin, G. Sarfi, J. P. Crine, “Caractérisation de câbles extrudés vieillis en service”, Rapport IREQ 4742 Hydro-Québec, Canada, 1990.

[44] J. Verdu, “Vieillessement chimique”, Techniques de l’ingénieur, A 3151, 1980.

CHAPITRE V

**MESURE DES PROPRIETES MECANIKES ET
PHYSIQUES**

Comme pour les essais électriques, les essais mécaniques et physiques ont été effectués au laboratoire de CABEL (Cablerie Electrique d'Alger sis à Gué de Constantine).

V.1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

V.1.1. Découpage des éprouvettes

Les plaques obtenues en mode opératoire sont découpées en éprouvettes sous forme d'haltère (figure V.1) conformément à la norme CEI 60811.1.1 [1].

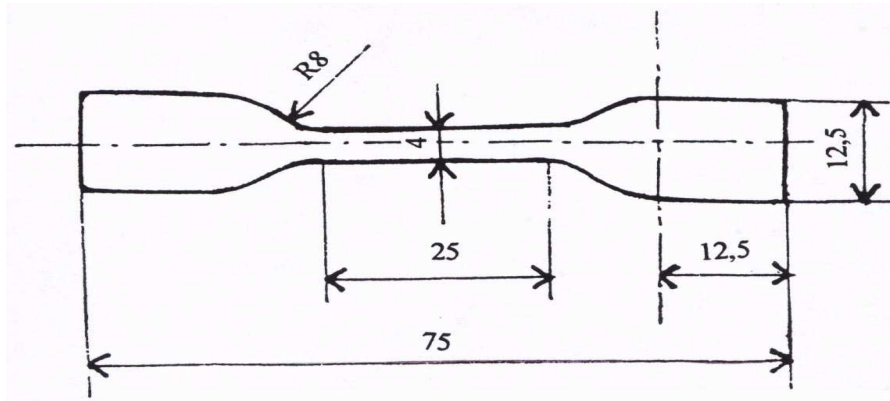


Fig V.1. Eprouvette en forme d'haltère [1].

V.1.2. Dispositif pour les essais mécaniques

L'appareil utilisé pour les essais mécaniques est une machine pour essai de traction de marque Creusot Loire Instrumentation (Adamel Ihomargy). Elle est conçue pour étirer une éprouvette de dimensions données à une vitesse constante et appropriée d'application de la charge et pour mesurer la force de rupture par traction ainsi que l'allongement à la rupture. L'appareil comprend un dynamomètre muni de mâchoires exerçant un effort de traction croissant. L'une des mâchoires est fixe, l'autre se déplace à une vitesse constante (figure V.2).



Fig.V.2. Machine à traction pour essais mécaniques.

V.1.3. Dispositif pour les essais de perte de masse

Pour les essais de perte de masse, nous avons utilisé une balance électrique Mettler P 160 N de précision de 10^{-5} g.

V.2. PROCEDURE D'ESSAIS**V.2.1. Essais mécaniques**

Après avoir exposé à la chaleur plusieurs éprouvettes en forme d'haltère, nous avons fait des prélèvements de cinq éprouvettes.

Avant l'essai, nous avons mesuré la section droite de l'éprouvette à étirer. Ensuite nous avons tracé deux repères distants de 20 mm sur la partie étroite de l'éprouvette. En effet, c'est sur cette partie que se produit la rupture.

L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à la traction, à une vitesse de réglage constante (300 mm/mn dans notre cas) jusqu'à sa rupture. On note d'une part la charge à la rupture indiquée par l'appareil et d'autre part mesurer l'allongement à la rupture [2].

V.2.1.1. Mesure de la résistance à la traction

La résistance à la traction est le rapport de la charge à la rupture par la section droite de l'éprouvette :

$$R_T = \frac{F_t}{S} \quad (\text{V.1})$$

R_T : la résistance à la traction en N/mm^2 .

F_t : la force de traction en N.

S : la section droite de l'éprouvette en mm^2 .

V.2.1.2. Mesure de l'allongement à la rupture

L'allongement à la rupture s'exprime en %. Il est donné par la relation suivante :

$$A\% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (\text{V.2})$$

L_0 : longueur initiale entre les deux repères tracés avant rupture de l'éprouvette ($L_0 = 20$ mm).

L : longueur mesurée entre les deux repères après rupture de l'éprouvette.

V.2.2. Propriétés physiques**V.2.2.1. Essai de perte de masse**

Les essais ont été effectués sur un échantillon de cinq haltères vieilles à la température de 100°C . Nous avons pesé chaque éprouvette 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 :

$$\frac{\Delta m}{m} \% = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (\text{V.3})$$

Les essais ont été effectués à une humidité relative moyenne de 66 %.

V.2.2.2. Changement de couleur

Au cours de leur dégradation, les polymères organiques tels que les élastomères subissent comme beaucoup d'autres isolants un changement de couleur, qui signifie une modification de leur structure.

Afin de mettre en évidence cette propriété, nous avons surveillé les échantillons au cours du vieillissement et pris des photographies à chaque fois qu'un changement de couleur apparaît.

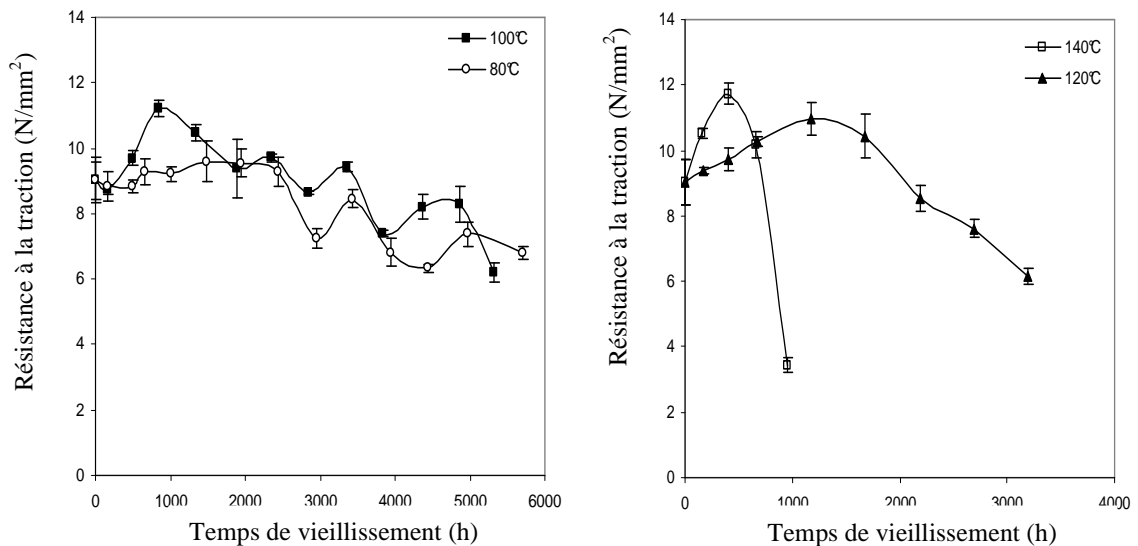
V.3. INFLUENCE DU TEMPS DE VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DE L'EPDM

Comme pour les propriétés électriques et afin de déterminer la variation des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement [3], nous avons effectué des prélèvements cycliques (chaque semaine au début du vieillissement et puis chaque 500 h environ après) et réalisé des essais sur les éprouvettes.

V.3.1. Résistance à la traction (R_T)

Avant vieillissement, la valeur de la résistance à la traction était de $9,02 \text{ N/mm}^2$ (figure V.3). Ce résultat est conforme aux recommandations de la norme CEI 60502 [4] qui exige une valeur minimale de $4,2 \text{ N/mm}^2$ pour l'EPDM.

Après vieillissement, nous constatons que pour toutes les températures, la résistance à la traction augmente au début puis atteint un maximum et décroît par la suite. Cette décroissance est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est plus grande (140°C et 120°C).



(températures de vieillissement : 80°C et 100°C) (températures de vieillissement: 120°C et 140°C)

Fig. V.3. Variation de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement.

Notons aussi que la variation de la résistance à la traction après vieillissement à 140°C pendant 7 jours est de 17%, donc conforme à la norme CEI 60502 [4] qui tolère une variation maximale de 30%.

L'augmentation de la résistance à la traction est attribuée à l'amélioration de la qualité de l'isolant due à la réticulation (phénomène auparavant montré à la figure III.7). Quant à la diminution rapide de cette caractéristique, elle est due probablement aux coupures de chaînes [5, 6]. Ce phénomène provoque une diminution de la masse moléculaire moyenne et du taux de réticulation d'une part et à une perte de plastifiants d'autre part. En effet, le processus de scission de chaînes augmente la mobilité des chaînes [6].

D'après V. Langlois *et al.*, la réduction des propriétés mécaniques est intimement liée à la dégradation thermo-oxydante du matériau qui s'accompagne de coupures de chaînes [7]. La vitesse de dégradation augmente avec l'élévation de la température [8]. De nombreux auteurs [9, 10, 11] ont montré que durant le vieillissement thermique de longue durée des réactions de dégradation peuvent survenir, comme la pyrolyse, la thermo-oxydation, etc... conduisant ainsi à la scission des chaînes macromoléculaires.

V.3.2. Allongement à la rupture (A%)

Comme pour la résistance à la traction, nous avons vérifié la condition imposée par la CEI 60502 [4]. Cette norme fixe la valeur minimale de l'allongement à la rupture de l'EPDM avant vieillissement à 200%. En effet, nous avons trouvé 215% (figure V.4).

Après vieillissement, cette caractéristique n'a pas été affectée par le vieillissement à 80°C jusqu'à plus de 5000 h. Pour les autres températures 100°C, 120°C et 140°C, nous constatons une diminution de cette caractéristique au cours du vieillissement. Ce résultat est similaire à celui trouvé par d'autres chercheurs [5-6, 12].

Notons aussi que cette diminution est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est plus grande : la durée de vie correspondant à la moitié de la valeur initiale de l'allongement à la rupture est atteinte au bout de 620 h environ à la température de 140°C, 2440 h à 120°C et 5140 h à 100°C. Le même phénomène a été montré auparavant en littérature à la figure III.10.

La diminution de l'allongement à la rupture est interprétée de la même façon que pour la résistance à la traction.

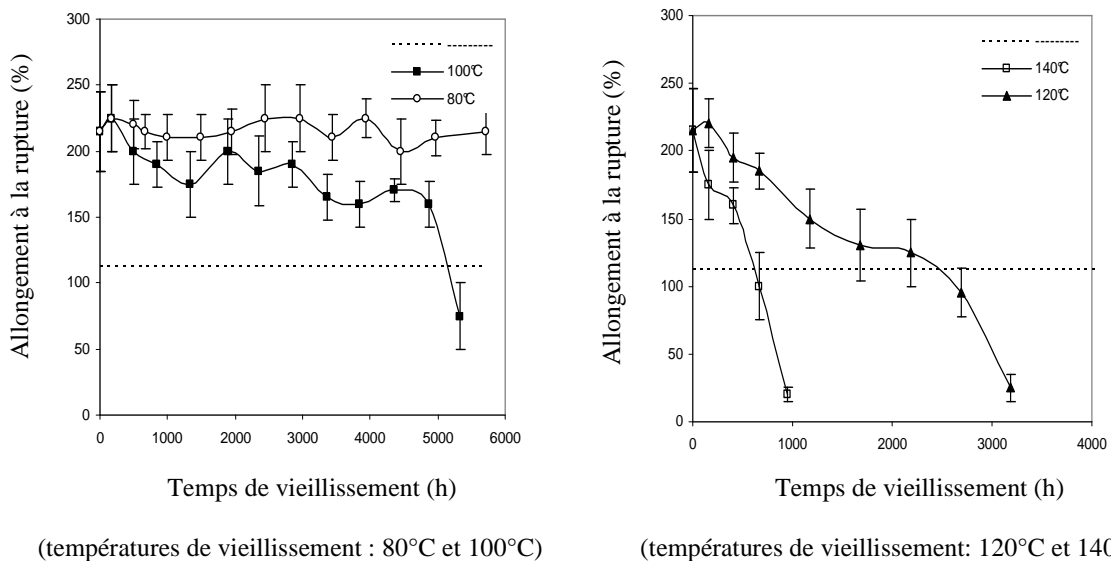


Fig. V.4. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

V.4. ENDURANCE THERMIQUE

Afin de déterminer la caractéristique d'endurance thermique de l'EPDM, nous avons exploité la caractéristique de l'allongement à la rupture représentée par la figure V.4.

V.4.1. Détermination de l'indice de température (IT)

Les matériaux isolants solides sont classés en fonction de leur indice de température. Nous nous sommes intéressés à la détermination de ce paramètre.

A cet effet, nous déterminons les durées de vie de l'isolant aux différentes températures de vieillissement. Nous considérons que le critère de fin de vie est atteint pour une diminution de 50% de la valeur initiale [13]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.1.

Il faut signaler que pour obtenir la durée de vie de l'isolant à 80°C, il est nécessaire d'effectuer des essais largement au de là de 5000 h, ce qui est coûteux à réaliser.

Afin de déterminer l'indice de température du polymère, nous avons construit le graphique d'endurance thermique représentant la durée de vie du matériau en fonction de la température de vieillissement (figure V.5). La caractéristique obtenue est une droite. Ce résultat est similaire à celui présenté dans la partie théorique (figure III.3). L'extrapolation de cette droite jusqu'à 20000 h [13] nous donne la valeur de l'indice de température de l'EPDM étudié qui est de 78.7°C.

Température de Vieillissement (°C)	Durée de vie (h)
80	-
100	5140
120	2440
140	620

Tab. V.1: Durée de vie de l'EPDM en fonction de la température de vieillissement.

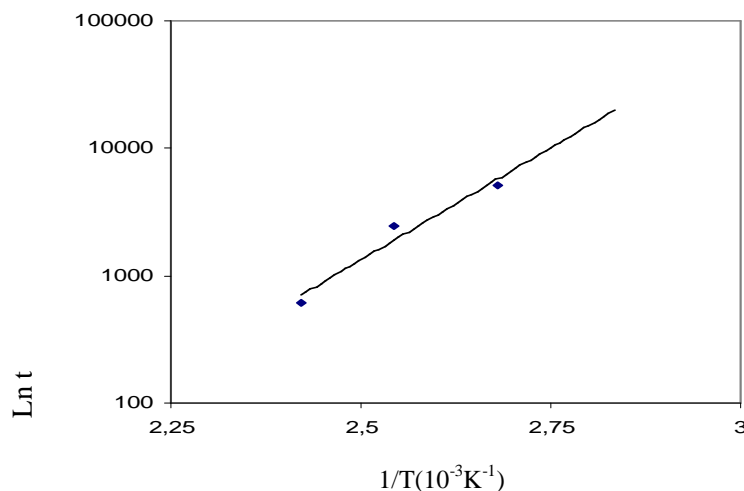


Fig. V.5. Graphique d'endurance thermique

V.4.2. Equation de durée de vie

L'équation de durée de vie est donnée par une relation de type Arrhenius [13] :

$$\ln t = C + A/T \quad (V.4)$$

où A et C sont des constantes.

A est donnée par :

$$A = E/R \quad (V.5)$$

avec E l'énergie d'activation [J/mole] et R la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole.K).

Nous obtenons (d'après la figure V.5):

$$\ln t = -13,12 + 8097,9/T \quad (V.6)$$

En utilisant les équations V.5 et V.6, nous obtenons une valeur de 67,3 kJ/mole pour l'énergie d'activation pour l'allongement à la rupture.

D'autres auteurs ont étudié le vieillissement thermique du PRC (Polyéthylène Réticulé Chimiquement) [14] et ont trouvé que l'énergie d'activation correspondant à l'allongement à la rupture est de 50,16 kJ/mole.

En comparant les deux valeurs, il est clair que l'énergie d'activation de l'EPDM est supérieure à celle du PRC.

V.5. INFLUENCE DU TEMPS DE VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'EPDM

V.5.1. Perte de masse

Nous avons représenté à la figure V.6 la variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement pour la température de 100°C.

Nous constatons que la perte de masse augmente considérablement en fonction du temps de vieillissement. Nous n'avons pas trouvé de normes donnant des prescriptions pour la perte de masse pour l'EPDM, mais si on considère que le critère de fin de vie est 3% [15], nous pouvons dire que ce critère a été atteint plus vite que prévu. Nous pouvons expliquer cette forte perte de masse par le fait que l'huile utilisée comme plastifiant est une huile de faible viscosité donc très volatile.

D'autres chercheurs [16] ont utilisé la méthode de l'analyse thermogravimétrique (TGA) pour étudier la perte de masse de l'EPDM. Cette étude a montré que cette perte de masse augmente avec la température d'essai et que le processus de déclenchement de celle-ci est initié par l'évaporation de l'huile utilisée comme plastifiant. Le même phénomène a été observé dans une étude récente concernant le vieillissement thermique de l'EPDM effectuée jusqu'à 2000 h [17].

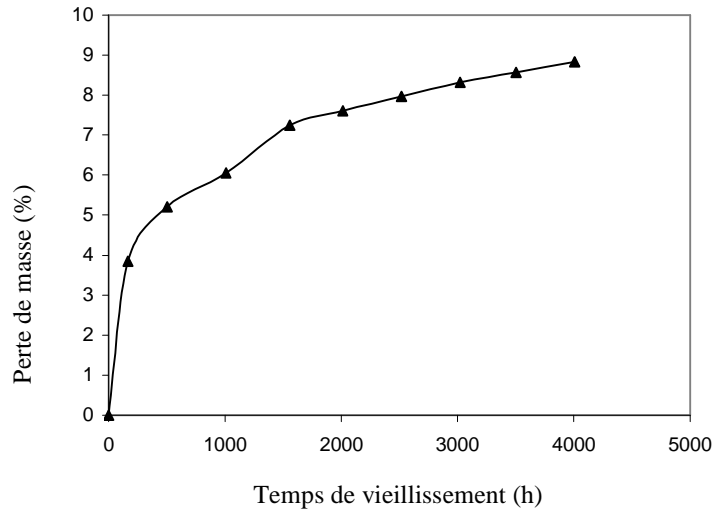


Fig. V.6. Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement.

Si nous analysons les résultats obtenus (figure V.6) 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 [18]. La vitesse de dégradation est donnée par l'expression suivante [14, 19] :

$$V = \frac{1}{m} \cdot \frac{dm}{dt} \quad [\text{h}^{-1}] \quad (\text{V.7})$$

avec :

- m : masse de l'échantillon.
- dm : variation de la masse.
- dt : variation du temps de vieillissement.

Si nous assimilons la courbe de la figure V.6 ci-dessus par la succession de trois zones linéaires (trois segments de droites), nous résumons les résultats obtenus dans le tableau V.2 suivant :

Phase	1	2	3
Intervalle de temps de vieillissement (h)	0-168	168-1560	1560-4008
Variation de perte de masse (%)	3,85	3,39	1,59
Vitesse de dégradation ($10^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	22,91	2,43	0,65

Tab. V.2 : Différentes phases de dégradation à T = 100°C.

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

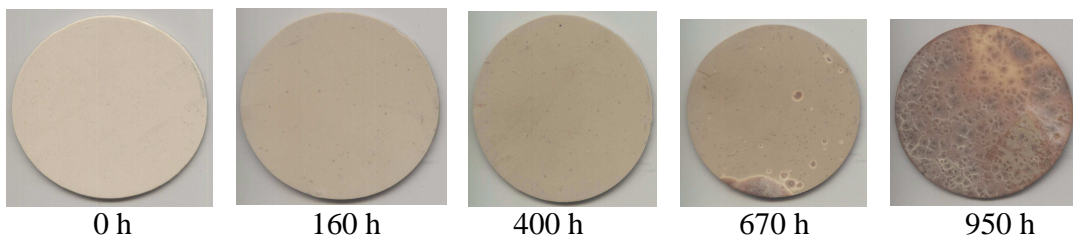
D'après la fiche technique de données de sécurité fournie par le fabricant de l'EPDM étudié, des produits de décomposition (hydrocarbures, acides organiques, aldéhydes, alcools) sont générés à partir de températures supérieures à 295°C.

La perte de masse est due à la perte d'adjuvants (évaporation des produits volatiles et produits de décomposition) [20].

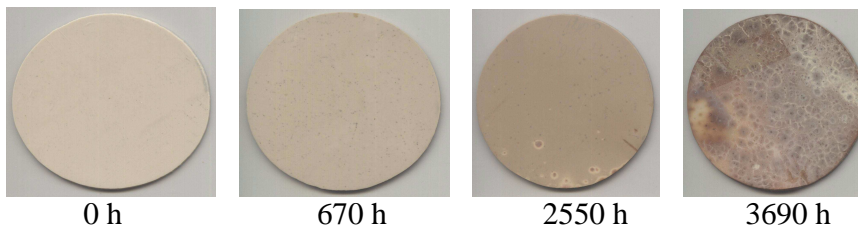
V.5.2. Changement de couleur

Nous avons représenté à la figure V.7 des photographies montrant le changement de couleur apparu au cours du vieillissement pour les différentes températures.

a) $T = 140^{\circ}\text{C}$:



b) $T = 120^{\circ}\text{C}$:



c) $T = 100^{\circ}\text{C}$:

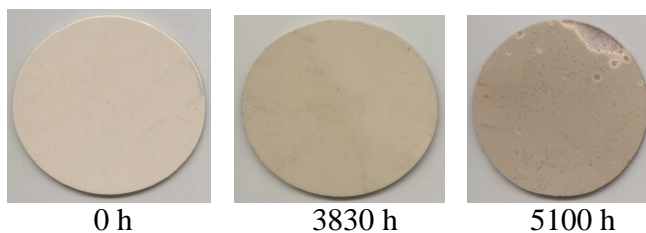


Fig.V.7. Changement de couleur de l'EPDM au cours du vieillissement.

Avant vieillissement, les éprouvettes avaient une couleur grise à crème. Pour la température de 80°C, nous n'avons remarqué presque aucun changement de couleur des éprouvettes vieilles jusqu'à 5700 h. La couleur tend légèrement au marron à 3830 h environ pour 100°C, à 670 h pour 120°C et à 160 h pour 140°C. Par la suite une couleur marron foncée apparaît sur les extrémités et sur les endroits chauds des éprouvettes. Pour des temps plus longs, la couleur marron foncée s'est répartie sur toute la surface des éprouvettes et les échantillons deviennent fragiles et cassants. Ce changement de couleur serait dû à la dépolymérisation du matériau [20].

D'autres travaux sur d'autres isolants de câbles ont mis en évidence ce changement de couleur (M. Nedjar [19] sur le PVC, C. Katz et *al.* [21], S.O. Han et *al.*[22] et L. Boukezzi [18] sur le PRC. Le changement de couleur est attribué à la formation des doubles liaisons conjuguées $(-CH=CH-)_n$ dans la structure moléculaire du matériau au cours de la dégradation thermique [23-25].

V.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons décrits les dispositifs expérimentaux pour la mesure des propriétés mécaniques et des propriétés physiques, comme nous avons présenté les résultats d'essais et les interprétations qui en découlent.

Nos investigations ont montré que les propriétés mécaniques ont été sévèrement affectées par le vieillissement aux températures de 120°C et 140°C. Nous avons constaté en effet, une chute importante de la résistance à la traction ainsi que de l'allongement à la rupture. Cette diminution est directement liée au phénomène d'oxydation qui s'accompagne de coupures de chaînes. Ces coupures de chaînes contribuent à la formation de divers composés carbonyles et d'hydroxydes qui sont responsables du changement de couleur de l'EPDM durant le vieillissement.

Nous avons noté aussi au début du vieillissement et pour toutes les températures de vieillissement une amélioration de la qualité de l'isolant due à la réticulation.

La dégradation du matériau a été aussi mise en évidence par l'étude de la perte de masse. La dégradation est caractérisée par l'existence de trois phases de vitesses différentes dont la première est la plus importante. Cette perte de masse est due à l'évaporation des produits volatiles.

Cette étude nous a permis aussi de déterminer l'indice de température ainsi que l'équation de durée de vie du matériau étudié.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CEI 60811.1.1, “Méthodes d’essais communes pour les matériaux d’isolation et de gainage des câbles électriques. 1^{ère} partie: méthodes d’application générale. Section 1 : mesure des épaisseurs et des dimensions extérieures. Détermination des propriétés mécaniques”, 1993.
- [2] NFT 46.002, “Essai de traction, Septembre 1988”.
- [3] D. Bouguedad, A. Mekhaldi, A. Boubakeur, O. Jbara, Thermal ageing effects on the properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), *Annales de Chimie- Science des matériaux*, Vol. 33, N° 4, pp. 303-313, 2008.
- [4] CEI 60502, “Câbles d’énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions assignées de 1KV ($U_n = 1,2 \text{ kV}$) à 30 kV ($U_n = 36 \text{ kV}$)”, 2005.
- [5] A. F. Younan, A. M. Choneim, A. A. A. Tawfik, K. N. Abd-El-Nour, “Electrical and physical properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber loaded with semi-reinforcing furnace black”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 49, pp. 215-222, 1995.
- [6] R. A. Assink, K. T. Gillen, B. Sanderson, “Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by ^1H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples”, *Polymer*, Vol. 43, pp. 1349-1355, 2002.
- [7] Y. Mecheri, “Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du PRC utilisé dans l’isolation des câbles moyenne tension”, Thèse de Doctorat, ENP 2008.
- [8] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, M. Meyer, “Vieillissement thermique du polyéthylène réticulé”, Journées d’études des polymères (JEPO18), Groupement Français d’études et d’applications des Polymères (G.F.P), Evieux-Larbesle, Septembre 1990.
- [9] Z. Ozawa, “Inhibition of metal-catalysed degradation of polymers”, *Developments in Polymer Stabilisation 7*, Ed. G. Scott. Elsevier Appl. Sci. Publ. , London, 193-232, 1984.
- [10] N.C. Billingham, D. C. Bott, A. S. Manke, “Application of thermal analysis methods to oxidation and stabilisation of polymers”, *Developments in Polymer Degradation*, Elsevier Appl. Sci. Publ., London, pp. 63-100, 1981.
- [11] N.C. Billingham, P. D. Calvert, “The physical chemistry of oxidation and stabilisation of polyolefins”, *Developments in Polymer Stabilisation*, Elsevier Appl. Sci. Publ., London, pp. 139-190, 1980.
- [12] S. S. Hamza, “Effect of aging and carbon black on the mechanical properties of EPDM rubber”, *Polymer Testing*, Vol. 17, pp. 131-137, 1998.

- [13] C. Menguy, “Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides”, Techniques de l’ingénieur, D 2310, D2II, 1997.
- [14] L. Boukezzi, M. Nedjar, L. Mokhnache, M. Lallouani, A. Boubakeur, “Thermal aging of cross-linked polyethylene”, Annales de Chimie, Science des Matériaux, Vol. 31 N° 5, pp. 561-569, 2006.
- [15] G. C. Montanari, IEEE, Proceeding of 2nd International Conference on Properties and Application of Dielectric Materials, pp. 320-324, 1988.
- [16] M. G. Markovic, N. R. Choudhury, M. Dimopoulos, D. R. G. Williams, J. Matisous, “Characterization of elastomer compounds by thermal analysis”, Thermochemica Acta, Vol. 316, pp. 87-95, 1998.
- [17] D. Bouguedad, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l’éthylène-propylène-diène monomère (EPDM)”, Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 2002.
- [18] L. Boukezzi, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PRC utilisé dans l’isolation des câbles de haute tension”, Thèse de Doctorat, ENP 2007.
- [19] M. Nedjar, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l’isolation des câbles de haute tension”, Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 1991.
- [20] D. Bouguedad, A. Mekhaldi, A. Boubakeur, O. Jbara, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques et physiques de l’Éthylène-Propylène-Diène Monomère (EPDM)”, 6^{ème} Conférence Nationale sur la Haute Tension, Taghit, Proceedings, Algerian Journal of Technology, pp. 265-269, 2007.
- [21] C. Katz, A. Dima et *al.*, “Emergency over load characteristics of extruded dielectric cables operating at 130°C and above”, IEEE. Transactions on Power Apparatus and Systems, December 1984.
- [22] S.O. Han, D.W. Lee, O.H. Han, “Thermal degradation of Crosslinked high density polyethylene”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 63, pp. 237-243, 1999.
- [23] L. Gervat, P. Morel, “Analysis of the main parameters affecting the change of color and physical properties of weathered PVC profiles”, Journal of Vinyl & Additive Technology, Vol. 2, N° 1, pp. 37-43, 1996.
- [24] I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, T. Gevert, “Effects of accelerated and natural ageing on plastized polyvinyl chloride (PVC)”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 66, pp. 415-421, 1999.
- [25] 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.

CHAPITRE VI

**PHENOMENES DE CHARGE DE L'EPDM SOUMIS A
UNE IRRADIATION ELECTRONIQUE PERMANENTE :
ETUDE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE**

VI.1. INTRODUCTION

L'utilisation sans cesse croissante des matériaux diélectriques dans les domaines notamment de l'isolation électrique de forte puissance a suscité ces dernières années un grand intérêt à la caractérisation aussi bien microscopique que macroscopique de ces matériaux. L'importance de cette caractérisation a conduit alors la communauté scientifique à faire preuve d'une grande imagination et d'innovation pour proposer toute une panoplie de techniques à la mesure du problème à résoudre. Le choix de la technique adéquate est souvent conditionné par le fait que le matériau doit être placé dans des conditions proches de celles de son régime de fonctionnement de manière à déterminer le domaine d'utilisation dans lequel on minimise le risque de comportement catastrophique. Bien que la gamme des techniques disponibles soit riche et que les résultats des études qui en découlent soient nombreux, les utilisateurs de matériaux diélectriques sont toujours confrontés à des comportements non prévus lorsque ces matériaux sont soumis à des contraintes de natures différentes.

Dans le cas d'une irradiation électronique, les isolants sont le siège de phénomènes très complexes appelés « effets de charge » qui résultent de la localisation de charges et d'énergie à l'interface vide-isolant. Pour l'observation des isolants en microscopie électronique, ces effets constituent plutôt une gêne qui se manifeste par l'instabilité de l'image électronique. En revanche cet aspect négatif peut constituer un outil pour optimiser d'une part l'élaboration des matériaux isolants et leurs procédés de fabrication et d'autre part de sélectionner les matériaux destinés aux applications industrielles, électriques ou mécaniques. Dans ce contexte, diverses méthodes permettant notamment l'évaluation de l'aptitude d'un isolant à charger ont été mises au point et mises en œuvre au sein d'un MEB (microscope électronique à balayage). Elles sont basées sur la mesure de la charge piégée dans l'isolant et son évolution au cours de l'irradiation. Un travail considérable a été accompli pour extraire de ces mesures des informations concernant les caractéristiques structurelle, chimique et électrique de l'isolant [1-6].

Ainsi, dans ce chapitre nous étudierons le vieillissement thermique de l'EPDM en observant son comportement électrique face à une irradiation électronique dans un (MEB) associé à la spectroscopie d'émission X et à une technique basée sur le phénomène d'influence électrostatique.

Avant de présenter cette étude expérimentale nous passerons en revue tout d'abord les éléments de base nécessaires à la compréhension des résultats qui en découlent. Il s'agit de l'interaction électron-matière en général et électron-isolant en particulier. Les différents processus physiques accompagnant l'injection d'une charge dans un isolant et le comportement de ce dernier suite à cette injection seront décrits. Les propriétés des isolants d'une manière globale telles que le rôle du désordre dans la localisation de la charge, l'influence des défauts aussi bien intrinsèques qu'induits par l'irradiation électronique et les processus de transport de charges seront également présentés.

VI.2. ASPECTS FONDAMENTAUX DE L'IRRADIATION ELECTRONIQUE DES SOLIDES

VI.2.1 Volume d'interaction et profondeur de pénétration

Lors du cheminement d'un électron incident d'énergie E_0 dans un échantillon solide, on distingue habituellement deux types d'interactions concomitantes, les interactions élastiques et les interactions inélastiques [7]. L'interaction est élastique lorsqu'un électron pénétrant dans la zone d'influence du potentiel qui règne autour d'un cœur ionique est dévié sans perte d'énergie

appréciable. Si l'énergie de l'électron varie d'une manière significative, par exemple en transmettant une partie de son énergie à un électron d'une couche atomique, l'interaction est dite inélastique. Au gré de ces deux types d'interactions les électrons incidents empruntent des parcours aléatoires dans la matière jusqu'à la perte totale de leur énergie cinétique. Un exemple de ces trajectoires obtenu par simulation numérique suivant la méthode de Monte Carlo est donné sur la figure VI.1(a) le lieu de l'ensemble de ces interactions est appelé volume ou "poire" d'interaction. Les dimensions latérales z_m (profondeur moyenne de pénétration, de quelques nm à quelques μm) de ce volume dépendent principalement de l'énergie incidente et des propriétés physico-chimiques de la cible [8].

VI.2.2. Les différentes émissions

Dans le volume d'interaction, des émissions multiples et de natures physiques différentes sont générées. Il s'agit principalement de l'émission électronique, de l'émission photonique, de la cathodoluminescence, des plasmons (liés aux oscillations collectives des électrons de valence), des phonons (associés à l'agitation thermique d'une structure périodique) ainsi que de la création de paires électron-trou. La plupart de ces signaux illustrés sur la figure VI.1(b) dans le cas d'une cible mince sont produits simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi dans un microscope électronique à balayage.

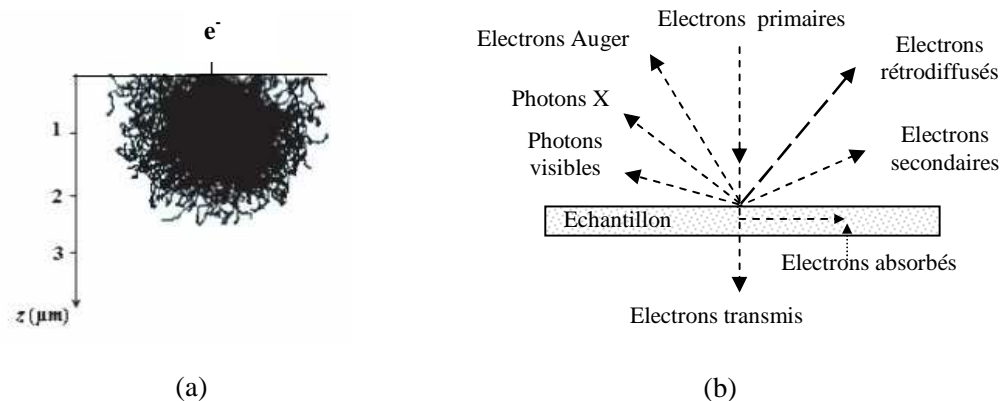


Fig. VI.1. (a) Trajectoires électroniques simulées par la méthode de Monte Carlo (Al_2O_3 à 20 keV [9]).
(b) Bombardement électronique d'une cible mince et signaux résultants.

Par souci de simplification et pour les besoins de ce chapitre seules l'émission électronique (i.e électrons secondaires et rétrodiffusés) et l'émission photonique (Photons X) seront sommairement décrites.

VI.2.2.1. Emission électronique a. Electrons rétrodiffusés

Ces électrons issus du faisceau primaire sont ressortis du matériau irradié après avoir ou non cédé une part plus ou moins importante de leur énergie. Ils proviennent d'une profondeur moyenne estimée à $R/2$ (R profondeur de pénétration maximale) par Niedrig *et al.* [10] et leur

distribution spectrale à la sortie de la cible s'étend de 50 eV à l'énergie des électrons primaires. On caractérise souvent les électrons rétrodiffusés par ce qu'on appelle le coefficient de rétrodiffusion η défini par le rapport de l'intensité du courant dû aux électrons rétrodiffusés, I_r , à l'intensité du courant primaire I_0 . La littérature concernant la rétrodiffusion étant importante [10 et références incluses] ; nous nous contenterons d'un bref rappel de quelques notions caractéristiques de cette émission [11].

- Pour une énergie primaire comprise entre 10 – 30 kV, le coefficient de rétrodiffusion est pratiquement indépendant de l'énergie primaire.

- Aux basses énergies, ce coefficient diminue en fonction de l'énergie pour les cibles composées d'éléments légers et augmente pour les cibles composées d'éléments lourds.

b. Emission électronique secondaire

Le phénomène d'émission électronique secondaire a fait l'objet de nombreux travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux concernant les mécanismes et les processus élémentaires intervenant dans cette émission. A l'heure actuelle l'interprétation la plus complète et la plus satisfaisante des propriétés émissives des cibles métalliques peut être trouvée dans les articles de Dionne [12], Shih [13], Schwarz [14] notamment.

b.1. Mécanisme

Le phénomène d'émission secondaire se déroule selon trois processus différents : La génération, le transport vers la surface de l'échantillon et enfin le franchissement de cette dernière.

La génération d'électrons secondaires se fait le long du parcours des électrons primaires dans le volume d'interaction et se déroule d'une manière isotrope. En perdant une partie de son énergie, l'électron incident excite les électrons des couches externes des atomes de la cible qui sont faiblement liés. La distribution en profondeur du taux de production d'électrons secondaires est proportionnelle à celle des pertes d'énergie. L'émission étant isotrope, seule une fraction (en première approximation, la moitié) des électrons générés migrent dans la direction de l'interface cible/vide. Cependant à cause des interactions avec les électrons de la bande de conduction et avec les phonons, seuls les électrons créés entre la surface et ce qu'on appelle la profondeur d'échappement parviennent à cette interface. Selon les travaux de Seiler [15] la profondeur maximum d'échappement des électrons secondaires est d'environ 5λ (λ étant le libre parcours moyen des électrons). Notons que le transport des électrons secondaires vers l'interface cible/vide est plus facile dans un isolant que dans un métal car $\lambda \approx 0.5-1.5$ nm dans les métaux alors que dans les isolants $\lambda \approx 10-20$ nm [15] : les électrons secondaires interagissant uniquement avec les phonons. En outre pour franchir l'interface cible/vide, les électrons secondaires doivent avoir au moins une énergie égale au travail de sortie dans le cas d'un métal ou à l'affinité électronique (énergie minimale à fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction pour l'éjecter dans le vide) dans le cas d'un isolant ou un semi-conducteur. A titre d'exemple, les affinités électroniques χ de l'alumine (Al_2O_3) et de la silice (SiO_2), toutes deux monocristallines, sont proches de $\chi = 1$ eV [16]. Finalement, les électrons secondaires émis sont peu énergétiques (intervalle entre 0 et 50 eV, selon la limite conventionnelle) et proviennent de régions voisines de la surface (de l'ordre de quelques nm). Le taux d'émission électronique secondaire ou rendement d'électrons secondaires, δ est défini comme étant le rapport de l'intensité du courant des électrons secondaires et de celle du courant primaire.

b.2. Rendement d'émission total

Le rendement d'émission électronique total σ est défini par la relation suivante :

$$\sigma = \delta + \eta \quad (\text{VI.1})$$

avec δ rendement d'émission secondaire et η coefficient de rétrodiffusion.

La figure IV.2 représente schématiquement l'allure caractéristique de ce rendement ainsi que ses deux composantes δ et η en fonction de l'énergie E_0 du faisceau primaire.

Cette allure est la même pour tous les matériaux. Le coefficient de rétrodiffusion η étant pratiquement constant et sa variation est très faible (par rapport à δ), l'allure de σ est par conséquent dictée par la variation du rendement δ excepté aux très basses énergies. Pour expliquer la variation du rendement d'émission électronique total σ en fonction de l'énergie primaire E_0 ainsi que l'influence de l'angle d'incidence sur le rendement d'émission secondaire le lecteur est renvoyé à quelques travaux sur le sujet [11, 14].

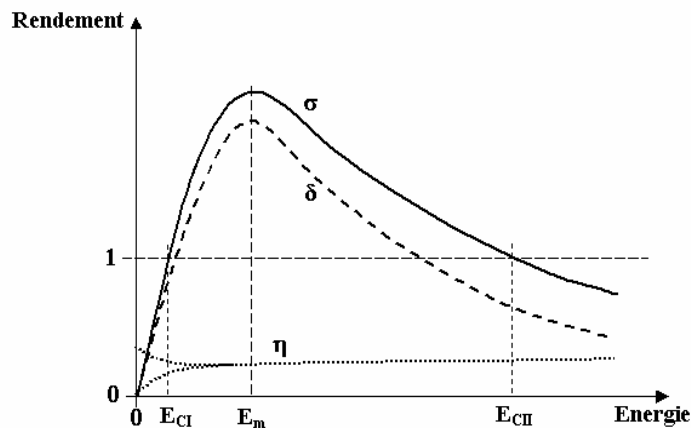


Fig.VI.2. Tracé schématisé du rendement d'émission électronique total σ en fonction de l'énergie des électrons primaires.

VI.2.2.2. Emission des photons X

Nous avons vu précédemment que lorsque les électrons cheminent dans un milieu matériel, ils interagissent avec lui subissant des collisions aussi bien élastiques qu'inélastiques. Ces dernières peuvent donner naissance à des lacunes dans les couches internes des atomes qui se trouvent ainsi dans un état excité. Le retour à un état d'équilibre (désexcitation) s'effectue soit par émission radiative (émission X) soit par émission non radiative (émission Auger). Dans le premier cas la lacune créée est comblée par un électron d'une couche supérieure (la transition obéit aux règles de sélection de la mécanique quantique) et la différence d'énergie entre les deux niveaux mis en jeu est transformée en un photon X (figure VI.3).

L'irradiation électronique d'un matériau s'accompagne donc de l'émission de photons X d'énergies bien définies et caractéristiques des atomes composant la cible. Ce mécanisme constitue le principe de base de la microanalyse X. A côté de cette émission caractéristique, le bombardement électronique d'une cible solide génère un rayonnement continu lié au ralentissement des électrons incidents dans les forts champs électromagnétiques des noyaux

des atomes de la cible. Ce rayonnement (Bremsstrahlung) constitue en microanalyse X le fond continu sur lequel vont s'inscrire les raies caractéristiques. Notons que l'énergie maximale de ce rayonnement X continu qui ne pourra excéder l'énergie des électrons primaires constitue une limite qu'on appelle « limite de Duane-Hunt » et qu'on utilise souvent pour contrôler la tension d'accélération du microscope électronique à balayage sur des cibles métalliques ou pour mesurer le potentiel de surface quand il s'agit de cibles isolantes.

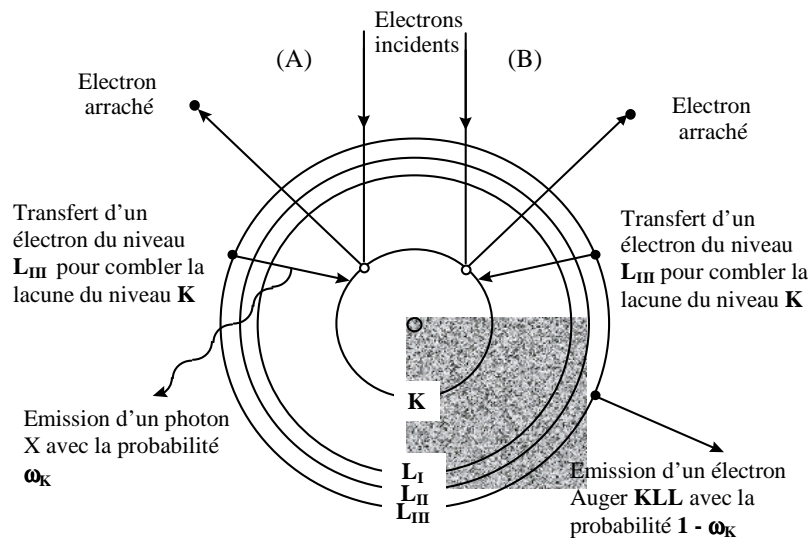


Fig.VI.3. Illustration schématique (modèle de Bohr) du processus d'émission de photons X caractéristiques (A) ou d'émission d'électrons Auger (B).

VI.3. PHYSIQUE DES ISOLANTS

VI.3.1. Généralités

Les matériaux dits isolants, que l'on rencontre un peu partout dans notre environnement (verres, céramiques, oxydes métalliques, micas, caoutchouc, paraffine, papier, polymères, composites etc.) ont des résistivités largement supérieures à celles des métaux et à celles des semi-conducteurs même intrinsèques et à large bande interdite (voir figure VI.4). Ceci est dû principalement à une densité de porteurs de charge mobiles très faible, bien que la mobilité de ces porteurs puissent souvent approcher celle des métaux, voire la dépasser. L'isolant a une conductivité très faible à cause de l'absence de charges libres et non pas parce qu'il n'est pas apte à conduire ces charges. Une autre propriété est, qu'à la différence d'un métal, un isolant piège les charges en raison des défauts et des impuretés qu'il contient. Ce qui débouche sur les « phénomènes de charge ». Les isolants se polarisent également quand on leur applique un champ électrique.

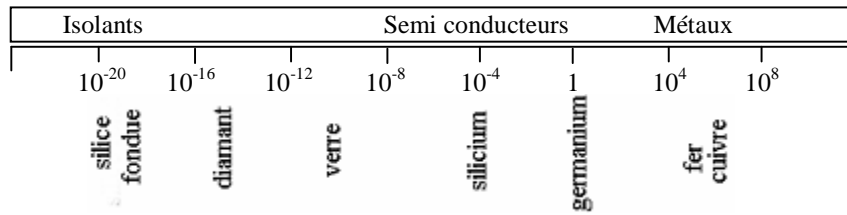


Fig. VI.4. Domaine de conductivités électriques des isolants comparées à celles des métaux et des semi conducteurs (en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$)

VI.3.2. Isolants sous irradiation électronique

VI.3.2.1. Phénomènes microscopiques

a. Emission secondaire des isolants

Lors de l'irradiation électronique d'un isolant on assiste tout au long du trajet de l'électron incident, jusqu'à sa profondeur maximale de pénétration R, à la création de paires électron-trous (e.h). Cette création résulte essentiellement de deux processus, l'un direct (transition BV-BC) et l'autre indirect (relaxation des plasmons). Le nombre de paires e.h créées par électron incident est $n(e.h)=E_0/E(e.h)$ (avec E_0 énergie des électrons incidents, $E(e.h)$ énergie de création d'une paire qui est situé entre 10 et 25 eV dans les matériaux considérés [17]). Les électrons très lents (quelques eV par rapport au bas de la BC) résultant de la création de ces paires et qui ne se recombinent pas spontanément avec les trous, se propagent dans l'isolant et peuvent s'échapper dans le vide si leur énergie finale est supérieure à l'affinité de l'isolant. Dans le cadre de cette étude il peut être intéressant de faire la comparaison de l'émission secondaire des métaux et des isolants sous bombardement électronique, sachant que cette comparaison est délicate puisque ces derniers se chargent et qu'à mesure que l'isolant se charge le rendement varie. Cette comparaison est illustrée schématiquement sur la figure VI.5).

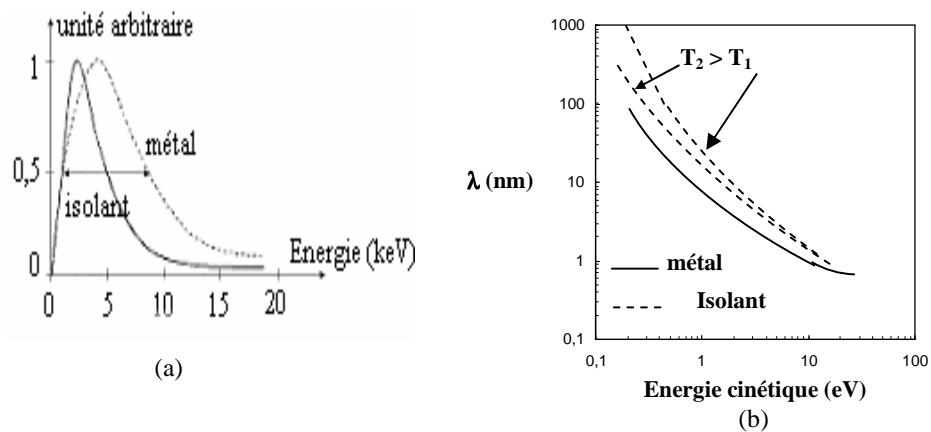


Fig. VI.5. (a) Comparaison des rendements d'émission électronique secondaire des isolants et des métaux.

(b) Profondeur d'échappement des électrons secondaires en fonction de leur énergie cinétique [20].

Le pic d'émission des métaux admet une largeur à mi-hauteur toujours plus grande que celle des isolants. Elle est de l'ordre de 10 eV pour les métaux et de l'ordre de 5 eV pour les matériaux isolants [18]. La faiblesse de la densité électronique dans la bande de conduction entraîne une émission secondaire maximale δ_{Max} qui peut être, pour les isolants non chargés, d'un ordre de grandeur supérieure à celle des métaux. L'émission secondaire maximale des métaux est généralement comprise entre 1 et 2. Celle des isolants peut être supérieure d'un peu plus d'un ordre de grandeur ; même si celle des polymères se limite souvent à l'intervalle $3 < \delta_m < 7$ [19], pour MgO monocristallin $\delta_m \approx 22$ [18] et ce rendement peut atteindre des valeurs extrêmement élevées comme celui obtenu récemment sur un échantillon de diamant ($\delta_m \approx 84$) [13] à une énergie de 3 keV.

La différence de comportement observée sur les deux classes de matériaux vis-à-vis de l'émission secondaire peut être discutée de manière qualitative à partir de l'étude de la génération des électrons secondaires et de leur transport jusqu'à leur sortie à la surface de l'échantillon. Plusieurs considérations théoriques [13, 21, 22] attribuent les résultats expérimentaux observés au manque d'interaction électron-électron durant le transport des électrons secondaires générés dans les isolants et à leur affinité très basse ou également négative. Ce manque d'électrons permet une augmentation des libres parcours moyens (dans les isolants non chargés) et la faible affinité permet souvent aux électrons secondaires générés de s'échapper dans le vide [13]. La profondeur d'échappement (qui gouverne la valeur de δ) des électrons secondaires ($\lambda_s \cong 50 - 100$ nm) est d'un ordre de grandeur supérieure à celle des métaux ($\lambda_s \approx 5 - 10$ nm). Les interactions des électrons secondaires avec les phonons ou avec les défauts cristallins expliquent la diminution de cette profondeur quand la température augmente (voir figure VI.5) ou quand un échantillon polycristallin (plutôt qu'un échantillon monocristallin) est irradié [23]. Pour les isolants irradiés, l'émission secondaire dans le vide laisse en principe à la surface de l'échantillon une zone chargée positivement et les effets de charge résultant entraînent des processus d'autorégulation qui limitent l'émission secondaire.

b. Défauts induits et désorption des espèces

L'interaction des particules incidentes avec les électrons et les noyaux atomiques de la cible entraîne la création de défauts qui sont généralement classés en deux catégories. Ceux qui proviennent de la rupture des liaisons due à l'ionisation des niveaux atomiques et ceux qui proviennent de la distorsion du réseau dû à un déplacement atomique. Ce dernier est peu probable dans les conditions d'irradiation du MEB car il se produit quand des particules incidentes de haute énergie interagissent avec le réseau.

La rupture des liaisons est due à l'ionisation des niveaux atomiques des constituants de la cible par les électrons incidents qui entraîne, par désexcitation, l'émission de photons X avec la probabilité ω_{ij} mais aussi l'émission d'électrons Auger avec la probabilité complémentaire a_{ijk} . Suite aux lacunes électroniques créées (en quelques 10^{-15} secondes) des transitions en cascade impliquant des niveaux électroniques de plus en plus externes prennent naissance. Les niveaux électroniques finaux vont se trouver ainsi dépeuplés d'électrons. Dans le cas des métaux la charge électronique de chaque atome est restaurée par les électrons de conduction, alors que dans le cas des isolants la restauration n'est pas possible puisque ces électrons sont quasiment inexistantes.

Ainsi, dans les oxydes irradiés l'ionisation du niveau 1s de l'oxygène va transformer (temporairement) l'ion O^{2-} en O^0 (par l'émission la plus probable, $a_{ijk} > 99$ %, de l'électron Auger O_{KLL}) alors que dans les fluorures irradiés, l'ionisation du niveau 1s du fluor va transformer l'ion F^- en F^+ (par l'émission la plus probable de l'électron Auger F_{KLL}). Il peut y avoir des réarrangements électroniques avec les atomes voisins mais l'inversion de signe de

certaines ions "halogène" entraînera l'inversion de leur énergie de Madelung et conduira à leur expulsion (coulombienne) hors de leur site initial [9, 24, 25]. Le résultat le plus spectaculaire concerne donc la possibilité de déplacements atomiques (et leur désorption dans le vide) d'espèces atomiques (initialement négatives) par simple irradiation des isolants à l'aide de particules incidentes (électrons ou photons X) dont l'énergie cinétique initiale peut ne pas excéder le keV [26].

Citons trois exemples de matériaux dont les défauts induits par l'irradiation sont assez bien décrits dans la littérature, il s'agit de la silice et de l'alumine [27] ainsi que du quartz [28]. Ces défauts sont souvent identifiés à l'aide de techniques telle que la RPE (résonance paramagnétique électronique) et les mécanismes proposés pour leur interprétation sont différents de celle basée sur le mécanisme Auger ci-dessus.

Dans le cas de la silice ces défauts sont essentiellement de trois types : le premier est la lacune d'oxygène (neutre notée $\equiv \text{Si}^- \dots \text{Si}^- \equiv$, ou positive appelé centre E' notée $\equiv \text{Si}^- \dots \text{Si}^+ \equiv$) accompagné d'une relaxation des atomes voisins. Ce type de processus est favorisé si le trou est formé dans la partie de la bande de valence correspondant aux liaisons Si-O [29-32]. Le deuxième type est le radical peroxyde ($\equiv \text{Si}^- \text{O} \cdot \text{O}^-$), qui peut résulter soit d'un centre E' soit d'un pont peroxyde ($\equiv \text{Si}^- \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Si}^- \equiv$) [33, 34]. Le troisième type est un oxygène ou un silicium non pontant (NBO) [33]. Ces défauts sont associés à des ruptures de liaisons dans l'enchaînement entre les atomes de silicium et d'oxygène, caractéristiques d'un désordre à très courte distance. Ces ruptures peuvent être créées par irradiation ou pendant l'élaboration de la silice. Dans le cas du quartz les défauts induits sont essentiellement des défauts du réseau cristallin induits par l'irradiation qui favorisent la formation d'excitons responsables de la création de paires lacune d'oxygène- liaison peroxyde [28].

Dans le cas de l'alumine, à l'état fondamental, la configuration électronique de l'oxygène est proche de O^- . A la position d'une lacune d'oxygène, on attend donc une distribution électronique équivalente à environ un électron. Par suite de l'absence du cœur atomique, cette distribution est fortement couplée aux modes de vibration du réseau. Un tel centre est appelé centre F^+ . A un centre F^+ est associé un état électronique localisé dans la bande interdite, partiellement occupé par des électrons du réseau. Le piégeage d'un électron par un centre F^+ donne un centre F (lacune d'oxygène occupée par deux électrons). Au centre F est associé un état électronique occupé moins fortement lié que celui du centre F^+ . A chaque centre F^+ et F, sont associés des niveaux excités. Le piégeage d'un électron se fait uniquement par l'intermédiaire des niveaux faiblement liés, donc situés très près du bas de la bande de conduction. Pour un centre F^+ il se fait dans des états fortement excités.

En se basant sur l'interprétation basée sur le mécanisme Auger, outre le phénomène de piégeage (paragraphe suivant), une des conséquences de la désorption initiée par ce mécanisme est le fait que l'ion O^{2-} des oxydes devient neutre entraînant une réduction des métaux (ou semiconducteurs) associés. La désorption peut s'amplifier quand les atomes excités appartiennent à la deuxième rangée de la classification périodique, de Na à Cl, car le mécanisme Auger peut entraîner la perte de 4 électrons (transition KLL suivie de deux transitions LVV). D'autres mécanismes peuvent être impliqués dans la création de défauts, il s'agit de la production d'ions chargés dans les solides partiellement ioniques. Ces effets qui permettent d'interpréter la migration électrique de certaines espèces négatives et leur éjection dans le vide dans les isolants irradiés par les électrons ont fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature [35, 36].

c. Piégeage et transport de charges

c.1. Les différents processus

Plusieurs approches ont été proposées pour interpréter les phénomènes de conduction et de piégeage des électrons dans un isolant. La première approche trouve son origine dans la grande résistivité de l'isolant au courant électrique ce qui revient à dire que les charges sont fixées par un processus ohmique. Les charges injectées devraient s'écouler lentement, et après thermalisation, apparaître quasiment immobiles. La constante $\tau = \epsilon \cdot \rho$ représenterait alors le temps caractéristique de ce type de propagation suivant une loi exponentielle $e^{-t/\tau}$. Les valeurs de la constante de temps τ de la plupart des isolants sont de l'ordre de 10^{-7} s à plusieurs jours. Cette approche se heurte cependant à deux problèmes : le premier est lié au fait qu'il existe des isolants notamment les céramiques monocristallines telles que MgO, Al₂O₃ (Saphir) qui peuvent ne pas se charger à température ambiante après un traitement thermique approprié. Le second concerne le fait que la résistivité ne peut pas rendre compte de la capacité de l'isolant à piéger les électrons par un processus ohmique. En effet la notion de résistivité s'applique aux porteurs de charge intrinsèques au matériau, tandis que les phénomènes de charge sont dus aux porteurs de charge extérieurs injectés dans le solide.

Une autre approche est basée sur la structure de bande en admettant l'existence de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite liée aux défauts (impuretés, dopants...) et d'états électroniques localisés en queue de bandes (BC ou BV) (états d'Andersen) (paragraphe VI.3.2). Cette dernière semble incomplète car elle ne prend en compte ni les effets de polarisation du matériau autour d'une charge piégée, ni les changements de propriétés thermodynamiques mises en évidence par Moya [37].

Après cette description des différentes approches de piégeage, on peut dire que, dès qu'il pénètre dans l'échantillon bombardé, l'électron va perdre son énergie cinétique soit en la cédant au réseau soit en excitant des électrons du milieu. Des paires électron-trou sont créées dans l'isolant mais la majorité de ces paires se recombinent rapidement et seulement quelques électrons et trous se déplacent dans les bandes de conduction et de valence avant d'être piégés (à nouveau) dans les niveaux localisés dans la bande interdite représentant les impuretés et les défauts de structure produits sous irradiation électronique et/ou préexistants dans le matériau.

L'aptitude des électrons au piégeage sera une fonction croissante de la densité des centres de piégeage et de leur énergie de piégeage [38]. Cette aptitude croîtra donc avec le désordre cristallin, c'est-à-dire en passant du monocristal à l'amorphe. La répartition des différents centres de piégeage caractérisés par leur énergie de piégeage bien connue pour la silice peut être en partie révélée par les expériences de cathodoluminescence permettant de mettre en évidence la relation entre charges piégées et centres colorés [39]. Dans le cas idéal d'un isolant parfaitement monocristallin sans défauts structuraux (ni préexistants, ni induits par le rayonnement incident) et sans impuretés, le piégeage des électrons ne peut se concevoir que sur la surface de l'échantillon [40, 41]. Si l'isolant parfait est mis à la masse, l'électron excédentaire injecté sera rapidement évacué et aucune localisation (ou piégeage) de charge n'est possible.

c.2. Mobilité des porteurs dans les isolants désordonnés

Les effets du désordre sur la localisation et sur le transport d'électrons injectés dans un isolant ont été récemment revus par Blaise [42].

Bien que cette analyse n'inclue pas les effets dus au champ électrique induit par la charge piégée elle-même sur le transport des électrons, à savoir le dépiégeage des charges piégées et le ralentissement ou l'accélération des porteurs de charge [17, 43, 44], on peut dire que, selon le degré de désordre il apparaît une compétition entre la conductivité due à la mobilité dans les

états étendus et la conductivité due à la mobilité dans les états localisés (en bas de la bande de conduction). Notons que pour un certain nombre d'isolants et à partir d'un certain degré de désordre la conduction dans les états localisés est activée à température ambiante.

VI.3.2.2. Phénomènes macroscopiques : effets de charge

La seule caractéristique commune des diverses variétés des isolants sous irradiation électronique est liée au fait que leur faible densité électronique dans la bande de conduction leur interdit de compenser spontanément le déficit de charges électriques qui résulte de cette irradiation. Il en résulte deux types de phénomènes inhérents au champ électrique créé par l'excès de charges électriques (+ ou -) qui vont être successivement traités ci-dessous, à savoir, d'une part des effets de charge directs qui conduisent en particulier à la déflexion du faisceau incident (responsable de la distorsion de l'image électronique dans un MEB) et de la modification des paramètres physiques des interactions électron-matière qui entraînent la modification de l'émission secondaire et de l'émission X notamment et d'autre part de la modification chimique éventuelle de l'échantillon qui résulte de la migration des ions mobiles ou de la désorption stimulée des espèces. La littérature abonde de la descriptions des phénomènes de charge et il est impossible ici d'en dresser la liste exhaustive, aussi le lecteur intéressé est renvoyé à quelques n° spéciaux qui traitent de ces phénomènes [45, 46].

a. Loi générale de conservation du courant et charge induite

La charge totale accumulée dans l'isolant résulte de la compétition entre l'émission électronique, le piégeage et le transport de charges.

Si I_0 et I_L sont respectivement le courant primaire et le courant de fuite résultant du transport de quelques charges excédentaires vers la masse, la loi de conservation de courant s'écrit alors :

$$I_o = \sigma I_o \pm I_L + \frac{dQ}{dt} \quad (\text{VI.2})$$

avec σ coefficient d'émission électronique total et dQ/dt variation au cours du temps de la charge piégée.

Conceptuellement la charge totale Q peut être positive ou négative selon que l'émission secondaire l'emporte ou non sur les électrons incidents implantés et évacués. Si $Q > 0$, le courant I_L sera ohmique (lié à la conductivité) alors que quand $Q < 0$ ce courant sera non ohmique (lié à I_0).

La charge positive qui résulte de l'émission électronique secondaire, δ , s'étend sur une couche d'épaisseur s correspondant à la profondeur d'émission des électrons secondaires. La charge négative résultant de l'injection dans l'échantillon d'électrons incidents (moins les e^- rétrodiffusés) s'étend sur une couche d'épaisseur R correspondant sensiblement à la profondeur maximale de pénétration des électrons primaires. La charge globale de l'échantillon dépendra alors de la valeur de l'énergie primaire initiale, E_0 .

b. Auto-régulation et approche conventionnelle : signe de la charge induite

Au cours de l'irradiation électronique on assiste à une compétition entre les charges positives résultant de l'émission secondaire et les charges négatives qui résultent du piégeage des charges incidentes dans l'isolant. En l'absence de courant de fuite les phénomènes de

compensation prennent place et conduisent à un état final caractérisé par un rendement total unitaire qui correspond à l'égalité entre le courant entrant et le courant sortant de l'échantillon. Si l'état initial de l'échantillon est caractérisée par $\delta+\eta > 1$, les charges positives en excès conduisent à un potentiel de surface V_s positif qui ré attire les électrons secondaires les plus lents et gèle leur émission (dès que V_s atteint quelques volts). A l'inverse si l'état initial est caractérisé par $\delta+\eta < 1$, les charges négatives en excès conduisent à un potentiel de surface négatif qui ralentit les incidents à l'extérieur de l'échantillon ; leur énergie effective à la surface (énergie d'atterrissage) est donc E_0+qV_s (avec $V_s < 0$) et l'émission secondaire croit vers un état stationnaire ou son rendement est unitaire. Les phénomènes d'autorégulation (gel ou accroissement de l'émission secondaire) conduisent à l'approche conventionnelle $\delta = f(E_0)$ fondée sur des arguments tirés de la courbe d'émission électronique totale obtenue généralement par la technique dite « par impulsion » [47] (technique qui permet de s'affranchir pratiquement des phénomènes de charge). Cette approche prédit le signe des charges majoritaires implantés dans les isolants irradiés avec des électrons. En effet l'échantillon se charge positivement quand $E_{C1} < E_0 < E_{C2}$ et négativement quand $E_0 > E_{C2}$ (ou bien $< E_{C1}$). E_{C1} et E_{C2} sont les énergies critiques pour lesquelles $\delta+\eta = 1$. Pour la plupart des isolants l'utilisation de la méthode d'impulsion conduit à un rendement d'émission électronique total souvent supérieur (plusieurs ordres de grandeur) à celui des métaux et par conséquent à une énergie critique E_{C2} supérieure ou égale à 10 keV [13, 18, 48].

Dans le cas d'une irradiation permanente une charge négative est souvent observée pour des énergies primaires aussi faibles que $E_{C2} \sim 2-3$ keV, correspondant à des rendements d'émission électronique obtenus par la méthode d'impulsion presque à leur maximum [48 et références incluses], (l'approche conventionnelle prédit une charge positive dans ce cas). Ainsi les prévisions de l'approche conventionnelle se trouvent en contradiction avec de nombreux résultats expérimentaux [48 et références incluses] notamment ceux portant sur les halogénures alcalins monocristallins étudiés par la méthode d'impulsion et pour lesquels le maximum du rendement d'émission électronique secondaire δ_m est systématiquement supérieur à 5 (le plus souvent 10) pour des énergies primaires dans l'intervalle 1-2 keV. Dans le cas d'une irradiation permanente de LiF et de NaCl, sous incidence normale, les énergies critiques E_{C2} obtenues sont respectivement égales à 2 keV et à 2.5 keV [49]] ce qui correspond à une charge négative.

Pour lever cette ambiguïté une approche récemment proposée [17, 48] permet de distinguer le rendement nominal δ^0 (correspondant à l'énergie critique E_{C2}^0) obtenu à l'aide de la méthode d'impulsion du rendement pratique δ (correspondant à l'énergie critique E_{C2}) obtenu suite à une irradiation permanente. Dans le cas d'une irradiation permanente, l'analyse du laboratoire suggère qu'un potentiel nul ne peut être atteint que lorsque la profondeur de pénétration des électrons est proche de la profondeur d'échappement des électrons secondaires. Cet état correspond à la nouvelle énergie critique $E_{C2} = E(R \approx 3s)$ (figure.VI.6) située peu après l'énergie correspondant au maximum de la fonction δ et donc inférieure à E_{C2}^0 .

En conclusion, l'approche conventionnelle du rendement d'émission électronique totale peut être appliquée dans les conditions d'utilisation d'une irradiation permanente mais en remplaçant l'énergie critique E_{C2}^0 par $E(R \approx 3s)$. La prise en compte du courant de fuite conduit à une évacuation partielle de la charge négative en excès et par conséquent à une diminution du potentiel de surface négatif. Dans ce cas l'énergie effective des électrons primaires peut être supérieure à $E(R \approx 3s)$ [48].

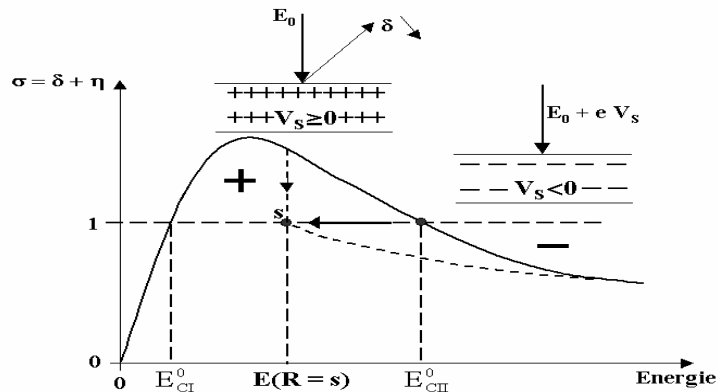


Fig. VI.6. Déplacement de l'énergie critique E_{CII}^0 à l'énergie $E(R = s)$ sous irradiation permanente. Le point s étant le nouvel état d'équilibre (d'après [48]). En pointillé : courbe schématique $\delta = f(E)$ de l'isolant chargé.

En conclusion, l'approche conventionnelle du rendement d'émission électronique totale peut être appliquée dans les conditions d'utilisation d'une irradiation permanente mais en remplaçant l'énergie critique E_{C2}^0 par $E(R \approx 3s)$. La prise en compte du courant de fuite conduit à une évacuation partielle de la charge négative en excès et par conséquent à une diminution du potentiel de surface négatif. Dans ce cas l'énergie effective des électrons primaires peut être supérieure à $E(R \approx 3s)$ [48].

VI.4. PRINCIPE DES CHARGES IMAGES ET DU COURANT D'INFLUENCE

La mesure de la charge piégée Q_p dans un isolant irradié est basée essentiellement dans cette étude sur la mesure du courant induit par l'influence électrostatique. Après une brève description du phénomène d'influence électrostatique, nous donnerons le principe de la méthode, basée sur ce phénomène, qui a été utilisée pour mesurer la charge piégée.

VI.4.1. Généralités

VI.4.1.1. Effet d'un champ électrique sur un conducteur

L'équilibre d'un conducteur dépend généralement de toutes les charges qui l'entourent. Les modifications qu'il subit en présence de ces charges sont appelées phénomènes d'influence. Ces phénomènes sont particulièrement faciles à décrire et à analyser dans le cas d'un conducteur isolé et neutre que l'on considère d'abord seul dans l'espace, puis plongé dans le champ électrique, produit par des charges extérieures (figure VI.7).

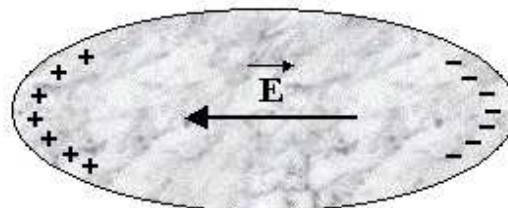


Fig.VI. 7. Comportement d'un métal face à un champ électrique \vec{E}

Sous l'influence de ce champ, les charges électriques mobiles du conducteur vont se déplacer ; dans le cas de la figure VI.7, des charges électriques positives viendront s'accumuler sur la partie gauche du conducteur, des charges négatives sur la partie droite. Les charges ainsi déplacées créeront un champ dont le sens, à l'intérieur du conducteur, sera opposé au sens du champ et le déplacement de "l'électricité" ne s'arrêtera que lorsque la résultante de ces deux champs sera nulle en tous les points à l'intérieur du conducteur. On dit que le conducteur s'est électrisé par influence ; il semble être créées sur sa surface, des charges électriques. La somme des charges électriques positives et négatives développées par influence sur un conducteur est nulle.

VI.4.1.2. Influence totale, influence partielle

On dit qu'il y a influence totale quand le conducteur influencé entoure complètement les charges électriques influençantes. Dans la cavité d'un conducteur creux sont placées, des charges électriques : soit Q_p la somme de ces charges, que nous supposons par exemple négative. Si le conducteur influencé est isolé (figure VI.8) toutes les lignes de force de cette charge aboutissent sur la surface intérieure du conducteur.

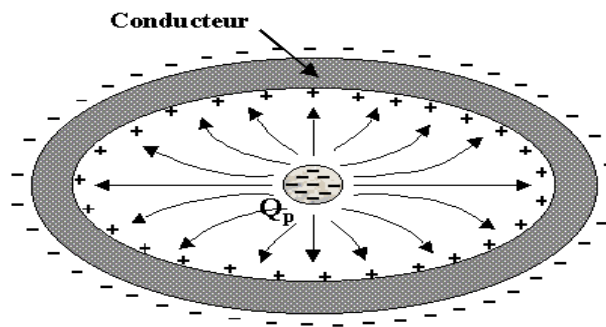


Fig.VI.8. Représentation schématique de la notion d'influence totale.

D'après le théorème des éléments correspondants (Les charges portées par deux éléments correspondants sont égales en valeur absolue et de signes contraires) les charges qui apparaissent sur la face intérieure du conducteur sont donc égales à Q_p et de signes opposés. Si le conducteur est initialement neutre, il apparaît sur sa surface extérieure une charge égale à Q_p .

Dans le cas où le conducteur n'enveloppe pas toute la charge Q_p (figure VI.9) les lignes de force qui partent de cette dernière n'aboutissent pas toutes sur le conducteur et dans ce cas on a une influence partielle.

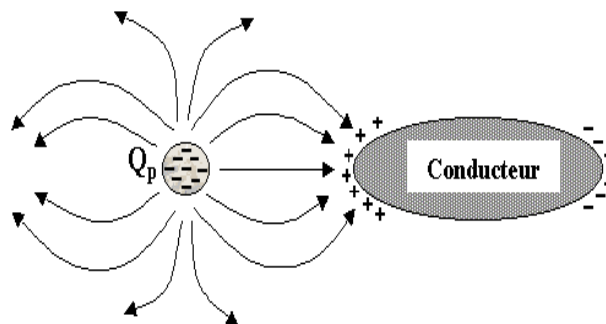


Fig.VI.9 . Représentation schématique de la notion d'influence partielle.

VI.4.2. Principe des charges images

En électrostatique classique une distribution quelconque de charges électriques q_i dans le vide en présence d'un plan conducteur au potentiel nul (lié à la masse) est considérée (côté vide) comme un système constitué des charges initiales en présence des charges "images" symétriques des précédentes (par rapport au plan du conducteur) et de signe opposé, $-q_i$ (dans le cas d'une influence totale). Cette équivalence permet de résoudre de façon élégante l'équation de Laplace dans le vide et d'avoir une solution qui satisfait à la condition aux limites sur le plan conducteur ($V = 0$) tout en ayant un champ électrique (côté vide) normal à la surface du conducteur. La densité superficielle de charge σ qui se développe sous l'influence des charges q_i situées dans le vide à l'interface vide/ métal est :

$$Q_{inf} = \iint_{Surf.cond} \sigma . dS = - \sum q_i \quad (VI.3)$$

Si les charges images dans le conducteur ne sont pas des charges réelles, la charge totale Q_{inf} développée par influence sur le plan conducteur est néanmoins égale à la somme des charges réelles placées dans le vide (changée de signe).

En procédant en sens inverse, la solution de l'équation de Laplace permet de calculer les champs électriques puis la charge totale portée par le métal [50].

VI.4.3. Mesure de la charge piégée à partir du courant d'influence et loi de conservation du courant

VI.4.3.1. Mesure de la charge piégée à partir du courant d'influence

Le principe de la mesure par influence électrostatique d'une charge négative Q_p contenue dans un matériau quelconque est fondée sur la loi établie par Faraday, à savoir qu'une charge Q_p placée au voisinage d'un conducteur relié à la masse, induit sur la paroi en face de celle-ci une charge d'influence Q_{inf} , souvent improprement appelé charge image. Donc le conducteur relié à la masse peut être simulé par une cage de Faraday (figure VI.10).

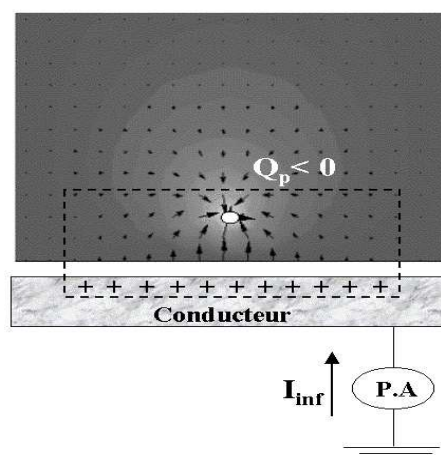


Fig.VI.10. Mesure d'une charge piégée par la méthode d'influence dans le cas expérimental (influence partielle).

Plaçons un picoampèremètre entre la masse et le conducteur, lorsque les charges d'influence de signe opposé à Q_p viennent s'accumuler sur la paroi du conducteur en face de Q_p , les charges négatives de l'autre face du conducteur sont neutralisées en partant vers la terre, c'est ainsi qu'un courant dit d'influence est généré. Dans le cas d'une influence partielle l'intégrale dans le temps de ce courant est égale à $-Q_p$ à une constante K près. Cette constante appelée coefficient d'influence est donnée par :

$$K Q_p = \int_0^t I_{inf} .dt = Q_{im} \quad (VI.4)$$

La charge image Q_{im} étant toujours inférieure à la charge piégée Q_p puisqu' il s'agit d'un phénomène d'influence partielle (K toujours inférieur à l'unité).

Dans le cas d'une influence totale $K = 1$ et on a :

$$Q_p = \int_0^t I_{inf} .dt = Q_{im} \quad (VI.5)$$

Ce dernier cas n'est pas réalisable expérimentalement car l'échantillon doit être complètement enveloppé par le métal et en même temps doit être dénudé pour permettre l'injection des charges.

Dans ce travail nous utilisons l'influence partielle. Le facteur d'influence dépend aussi bien de la nature de l'échantillon (*via* sa constante diélectrique relative) que de son épaisseur. K devrait donc être évalué expérimentalement pour chaque échantillon qui diffère soit par sa composition chimique soit par ses dimensions.

Notons que le courant échantillon induit par l'irradiation diffère du courant d'influence parce qu'il prend une valeur significative en fin d'irradiation (quand celle-ci est prolongée) et il peut être éliminé en supprimant le contact entre échantillon et porte échantillon métallique.

Ainsi, pour l'essentiel, nous allons voir que l'intérêt majeur de la mesure de la charge piégée par la méthode d'influence électrostatique est d'avoir accès à l'évolution au cours du temps des charges piégées dans l'isolant à partir de la mesure de l'évolution du courant d'influence.

VI.4.3.2. Loi de conservation du courant

D'un point de vue macroscopique (la mesure), il est possible d'accéder à la charge totale piégée dans l'isolant. Cette charge résulte de la compétition entre l'émission électronique, la localisation et le transport de charges. Si I_0 et I_L sont respectivement le courant primaire et le courant de fuite résultant du transport de quelques charges excédentaires vers la masse, la loi de conservation de courant s'écrit alors :

$$I_0 = \sigma . I_0 + I_L + \frac{dQ_p}{dt} = I_\sigma + I_L + \frac{dQ_p}{dt} \quad (VI.6)$$

avec σ et dQ_p/dt le coefficient d'émission électronique total et la variation au cours du temps de la charge piégée respectivement.

La charge piégée négative induit une charge image positive Q_{im} sur la plaque destinée à la mesure du courant d'influence I_{inf} de sorte que :

$$Q_{im} = K Q_p \quad (VI.7)$$

où K est le facteur d'influence électrostatique qui dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de sa constante diélectrique et des caractéristiques électriques de l'environnement de l'échantillon.

La charge piégée dans l'échantillon ne dépend pas uniquement de l'émission électronique totale mais aussi du courant de fuite dont nous proposons une méthode de mesure dans le chapitre suivant.

$$\frac{dQ_p}{dt} = I_0 (1 - \sigma) - I_L \quad (\text{VI.8})$$

Le courant d'influence I_{inf} est alors le résultat de la variation au cours du temps de la charge piégée.

$$I_{\text{inf}} = K \frac{dQ_p}{dt} \quad (\text{VI.9})$$

VI.5. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DE LA CHARGE PIEGEE

VI.5.1. Introduction

Dans ce chapitre il s'agit de mesurer les courants d'influence et de fuite pour en déduire la charge piégée dans un isolant soumis à une irradiation électronique à l'aide d'une technique qui a été mise au point par O. Jbara et son équipe [51]. Cette technique basée sur le phénomène d'influence électrostatique (voir section IV 4.3), offre la possibilité non seulement de déterminer l'évolution de la charge piégée au cours de l'irradiation mais également d'observer l'évolution de cette charge après interruption du faisceau primaire.

VI.5.2. Principe

Quand on place une charge électrique Q_p au voisinage d'un conducteur dont le potentiel est nul (mis à la masse), une charge Q_{im} proportionnelle à Q_p et de signe opposé se développe sur la surface de ce conducteur (voir chapitre II), tout en gardant un potentiel électrique nul. L'établissement de Q_{im} s'accompagne d'une circulation d'électrons du conducteur vers la masse dans le cas où Q_p est négative et dans le sens opposé dans le cas où Q_p est positive. La variation de la charge dans le temps induit donc un courant, I_{inf} , appelé courant d'influence proportionnel à dQ_p/dt entre le conducteur et la masse. Le coefficient de proportionnalité, K , est communément appelé le coefficient d'influence.

En s'appuyant sur les considérations électrostatiques, [4, 52] et ultérieurement différents auteurs [4, 53, 54] ont proposé l'utilisation du courant d'influence pour mesurer la charge piégée. En effet dans le contexte d'un MEB, Q_p est la charge piégée dans l'isolant et le porte échantillon joue le rôle du conducteur mis à la masse. Par conséquent, si la variation au cours du temps de I_{inf} et le coefficient K sont connus, la charge piégée peut être déduite à tout instant t à partir de la relation suivante :

$$Q_p = \frac{1}{K} \int_0^t I_{\text{inf}} .dt + Q_0 \quad (\text{VI.10})$$

où Q_0 est une éventuelle charge présente dans l'isolant avant l'irradiation. Cette charge résiduelle est considérée comme nulle car à chaque irradiation correspond un échantillon sans charge initiale (non préirradié).

VI.5.3. Description

Le dispositif expérimental proposé est représenté à la figure IV.11. Ce dispositif, installé dans le MEB, consiste en une enceinte cylindrique en métal (fabriquée en laiton) munie d'un

trou circulaire de diamètre 3.8 mm sur sa surface supérieure. Cette enceinte liée à la masse à travers un pico-ampermètre (Keithley 610 C) a pour rôle d'éliminer toute source d'électrons parasites (électrons secondaires et rétrodiffusés émis par les parois de la chambre objet du MEB) qui peuvent être collectés par les électrodes (B) et (C) et entraînent par conséquent une perturbation de la mesure des courants.

La plaque en cuivre (C), jouant le rôle d'une électrode destinée à la mesure de la charge image Q_{im} (mesure du courant d'influence I_{inf}), est placée au milieu de l'enceinte métallique (A) sur un disque isolant en téflon permettant d'éviter tout contact électrique entre (C) et (A). L'électrode (B), destinée à la mesure du courant de fuite I_L , est une plaque également en cuivre d'épaisseur 0.5 mm, de dimensions latérales (1cm x1cm) et d'une ouverture carrée de 0.9 cm x 0.9 cm (ou circulaire de diamètre 0.9 cm). Cette plaque (B) est placée au-dessus de (C) sur une feuille de Téflon d'épaisseur 0.3 mm possédant la même ouverture carrée que celle de (B) (voir figure IV.11). La feuille de téflon assure l'isolation électrique entre (B) et (C).

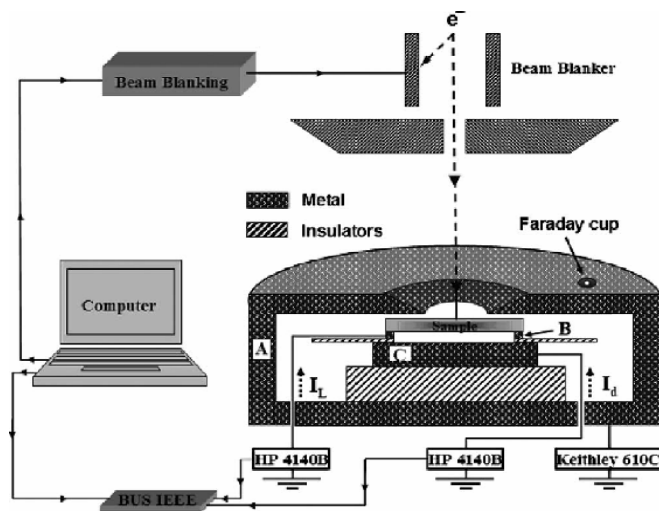


Fig.VI.11. Schéma descriptif du dispositif expérimental pour la mesure des courants d'influence et de fuite. Notons que les flèches en discontinu définissent le sens positif du courant.

L'échantillon qui repose sur la plaque (B) avec un contact électrique intime assuré par la métallisation de la périphérie de sa surface inférieure (film d'argent de 0.5 mm de large et d'épaisseur 15 nm) est placé en dessous de l'ouverture circulaire de l'enceinte métallique (A). La surface de l'échantillon n'est pas en contact avec l'enceinte métallique (A), une distance de 0.5 mm les sépare. La surface de contact (métallisée) de l'échantillon correspond exactement à la surface de l'électrode (B). La partie non métallisée de la surface inférieure de l'échantillon est séparée de la plaque (C) par un espace vide de 0.8 mm. Les électrodes (B) et (C) connectées chacune à un pico-ampermètre (HP 4140 B) interfacé à un micro-ordinateur (P.C) permettent de mesurer respectivement le courant de fuite I_L et le courant d'influence I_{inf} . La photo représentée sur la figure IV.12 donne une vue générale du microscope électronique à balayage ainsi que l'ensemble des accessoires associés.

Les avantages du dispositif expérimental réalisé par rapport aux dispositifs utilisés par ailleurs [4, 55] résident d'une part dans le fait que l'électrode de mesure (C) ne soit pas en contact avec l'échantillon, ce qui permet de mesurer uniquement le courant électrostatique d'influence (on évite la superposition des courants de conduction induit par irradiation

électronique et d'influence comme c'est le cas dans les dispositifs classiques). D'autre part, l'adjonction d'une deuxième électrode (B) qui est en contact avec l'échantillon et qui permet de mesurer le courant de fuite résultant du processus de conduction à travers le volume ou/et la surface de l'échantillon parmi d'autres processus.



Fig.VI.12. Ensemble des appareils de mesure des courants d'influence et de fuite.

Afin d'éviter toute charge résiduelle, qui peut résulter d'une pré-irradiation, le faisceau d'électrons incidents est déclenché automatiquement à l'aide du dispositif « beam blanking » une fois que l'échantillon est centrée sur le support de l'échantillon en utilisant une caméra infrarouge.

VI.5.4. Optimisation du dispositif

L'optimisation consiste d'une part à réduire le plus possible toutes les sources parasites et d'autre part de définir la géométrie qui donne des signaux utiles (courant d'influence mesuré par (C) et le courant de fuite mesuré par (B)) les plus significatifs possibles. En effet, pour réduire l'influence des électrons parasites provenant des parois de la chambre objet du MEB, il est nécessaire d'utiliser des distances de travail de l'ordre de 20 à 30 mm.

Par ailleurs, le dispositif est muni de deux électrodes, l'une (C) ne doit mesurer que le courant d'influence et l'autre (B) ne doit mesurer que le courant de fuite. Cependant l'électrode (B) peut subir également l'influence de la charge piégée et recueillir par conséquent un courant d'influence. Il est donc nécessaire de minimiser ce dernier. Le courant d'influence mesuré par (C) doit être quand à lui le plus important possible. Ainsi pour satisfaire ces deux conditions la surface irradiée ainsi que la surface de contact de l'échantillon avec (B) doivent être optimisées.

Pour se faire, des calculs électrostatiques basés sur la méthode des éléments finis ont été effectués pour déterminer la charge image développée sur l'électrode (B) en fonction des dimensions de cette électrode [56]. Les résultats obtenus montrent que la charge image induite sur la plaque (B) décroît quand la surface de contact de l'échantillon décroît tandis que la charge mesurée induite sur (C) augmente puisque l'ouverture de la plaque (B) augmente. Ainsi, la meilleure géométrie correspond à une plaque (B) munie d'une ouverture de dimension 0.9 cm x 0.9 cm avec une surface de contact avec l'échantillon de 0.5 mm de largeur. Cette

géométrie conduit à une charge image développée sur la plaque (B) inférieure à 2% de la charge injectée.

Cette optimisation de la géométrie tient compte également de l'influence de l'irradiation de l'échantillon par les électrons doublement rétrodiffusés (par l'échantillon puis par les parois de la chambre objet du MEB) [57-59] sur les courants mesurés. Pour déterminer le poids de cette influence le courant d'influence a été mesuré en considérant deux configurations différentes. La première correspond au cas où les pièces polaires de la chambre objet du MEB sont couvertes avec une feuille de carbone et la seconde au cas où les pièces polaires sont non couvertes de carbone. Pour chaque configuration la surface totale de l'échantillon ou seulement une partie de cette surface a été irradiée.

Dans le cas d'une irradiation totale, les résultats montrent que la majeure partie des électrons doublement rétrodiffusés n'atteignent pas la surface de l'échantillon. En effet, la distribution de charge plane résultant de l'irradiation de la surface totale de l'échantillon produit un potentiel électrique qui est maximal au milieu de la zone chargée et qui décroît en $1/r^3$ à l'extérieur de cette zone. Le champ électrique correspondant défléchit les électrons doublement rétrodiffusés en dehors de la surface chargée qui percutent l'enceinte (A) liée à la masse.

Dans le cas d'une irradiation partielle (le tiers de la surface), la différence entre les deux courants est bien plus importante par rapport au cas précédent (de l'ordre de 10 %). Ainsi les meilleures conditions expérimentales consistent à irradier totalement la surface.

VI.5.5. Limite de la méthode sensibilité, dynamique et incertitudes

Le pico-ampèremètre (HP 4140B) que nous avons utilisé a un temps d'échantillonnage, Δt , de l'ordre de 0.2 s dans la gamme des courants utilisés (10^{-14} - 10^{-11} A). Cependant, nous attirons l'attention sur le fait que ce temps peut augmenter de façon significative lors d'une variation rapide, sur quelques décades du courant mesuré. La figure VI.13 montre la réponse de ce pico-ampèremètre à un créneau de courant primaire de 3,7 nA.

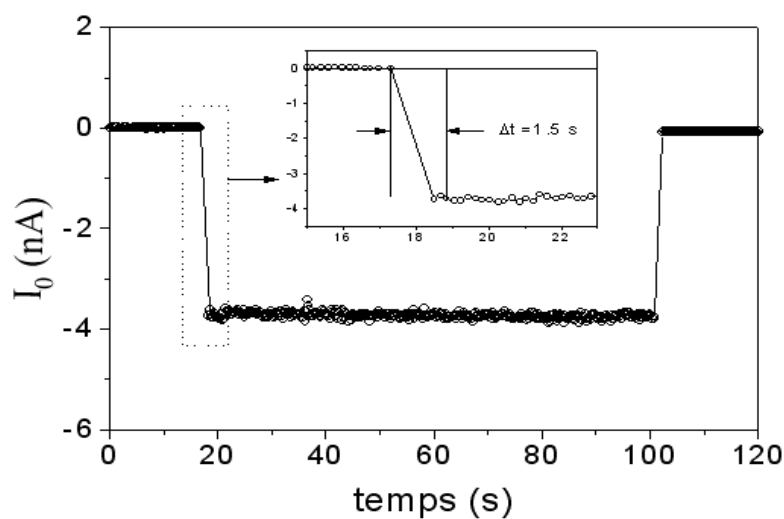


Fig.VI.13. Réponse du pico-ampèremètre (HP 4140B) à un créneau de courant primaire de 3,7 nA. Le faisceau primaire est mesuré à l'aide d'une cage de Faraday connectée au pico-ampèremètre.

Nous notons, une interruption de l'acquisition au début et à la fin de l'irradiation d'une durée approximative de 1,5 s. Nous montrons dans la suite de ce paragraphe que l'effet de ce temps mort sur la mesure de la charge piégée reste relativement faible (au maximum 10% d'erreur).

Nous ne pouvons donc pas mesurer le courant d'influence aux premiers instants de l'irradiation. Nous donnons l'exemple de mesure du courant d'influence au cours de l'irradiation d'un verre (zone grisée sur la figure VI.14) [60].

Tout au long de ce travail nous présentons et nous considérerons la valeur moyenne de la charge image. Ainsi une autre source d'erreurs possible peut provenir du fait que le courant d'influence, I_{inf} , traduit une variation de la charge piégée. En effet, si la zone irradiée contient une charge résiduelle due notamment à une pré-irradiation ou autre cause, l'intégration du courant I_{inf} ne fournira qu'une mesure de la charge additionnée. Cette possibilité ne figure pas dans cette étude car nous utilisons systématiquement pour chaque irradiation un échantillon vierge non pré irradié.

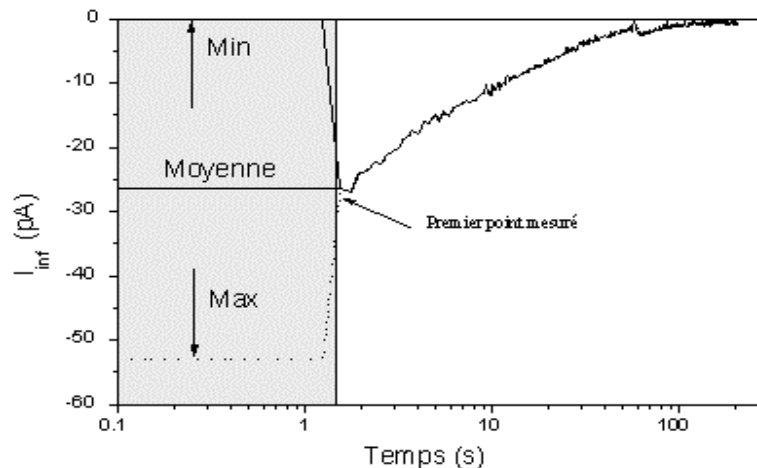


Fig. VI.14. Variation du courant d'influence au cours de l'irradiation d'un verre avec une tension d'accélération de 14.3 kV et un courant primaire de 0.5 nA. (échelle logarithmique).

VI.5.6. Détermination du facteur d'influence : étalonnage

La méthode d'influence donne accès à la charge image reliée à la charge piégée par une relation qui implique un coefficient K (voir section VI.4) appelé coefficient d'influence. Ainsi la détermination de la charge piégée nécessite la connaissance de ce coefficient. Pour déterminer K deux approches sont possibles, l'une expérimentale et l'autre théorique. Dans le premier cas nous utilisons les courants d'influence et de fuite mesurés simultanément au cours de la décharge (interruption du faisceau d'électrons primaires) quand celle-ci se produit. Dans le second cas nous utilisons un programme permettant de calculer la modification des trajectoires électroniques sous l'action du champ électrique induit par la charge piégée.

L'approche expérimentale est basée sur l'utilisation de l'équation de conservation du courant (équation VI.6). En effet, quand l'irradiation est arrêtée, I_0 et I_σ étant nuls, la neutralisation de la charge est due uniquement au courant de fuite I_L soit :

$$I_L = -\frac{dQ_p}{dt} \quad (VI.11)$$

avec $\frac{dQ_p}{dt}$ la variation de la charge piégée après l'interruption du faisceau primaire. Cette équation combinée avec l'équation (VI.9) donne le facteur d'influence électrostatique:

$$K = -\frac{I_{inf}}{I_L} \quad (VI.12)$$

Bien que la décharge obtenue soit faible, les valeurs acquises des courants restent exploitables pour calculer le facteur d'influence. L'évolution de ce facteur au cours du temps lors de l'irradiation de l'EPDM avec une énergie primaire de 15 keV et un courant de 1 nA est représentée sur la figure.VI.15.

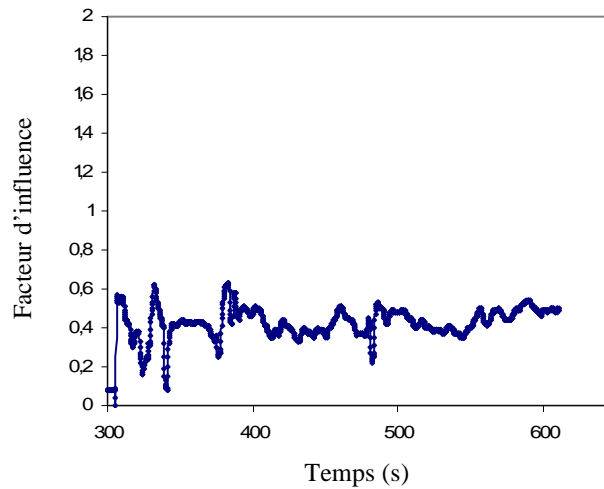


Fig.VI.15. Evolution temporelle du tacteur d'influence électrostatique K.

En principe, le coefficient d'influence n'est pas constant car il résulte de trois phénomènes physiques différents : la conduction (i), l'étalement de la charge (ii) et le phénomène de recombinaison électrons-trous (iii). Pour approcher ce facteur il faut considérer sa valeur quand la charge d'espace se stabilise (plateau) c'est-à-dire quand la contribution des phénomènes (ii) et (iii) est négligeable. Dans le cas de l'EPDM le facteur K est constant, en moyenne, car seul le phénomène (i) intervint.

VI.6. EXPERIENCE

VI.6.1. Conditions expérimentales

Les expériences sont effectuées dans un MEB (JEOL JSM 6460 LA) à la température ambiante et à une pression de 10^{-5} à 10^{-6} torr. La distance de travail (distance entre le dernier diaphragme de la sortie du faisceau primaire et la surface de l'échantillon) est de 80 mm. La tension d'accélération du faisceau du MEB est de 15 kV. Le courant primaire est de 1 nA, mesuré à l'aide d'une cage de Faraday placée sur l'enceinte (A) qui est connectée à un picoampèremètre Keithley 610C (figure VI.11). Ce courant est maintenu constant durant la manipulation. Les échantillons sont irradiés en mode de balayage rapide (50 images par seconde : mode TV) et chaque échantillon est irradié une seule fois. L'échantillon ne doit en aucun cas être préirradié, pour cela on utilise une camera IR pour placer l'échantillon et un dispositif de beam blanking pour déclencher le bombardement électronique.

Les échantillons utilisés sont de forme carrée de 1 cm de côté et de 1 mm d'épaisseur préalablement vieillis dans une étuve à la température de 90°C. Nous avons effectué des prélèvements périodiques chaque 500 h environ. Les échantillons sont par la suite conditionnés dans un dessiccateur pour qu'ils soient à l'abri de l'humidité. Les différents temps de vieillissement sont donnés dans le tableau suivant et exprimés en heures (h).

Echantillon	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	T ₉
Temps de Vieillessement	0	500	1500	2025	2530	3055	3560	4400	4900	6600

Pour chaque temps de vieillissement les mesures ont été effectuées sur cinq échantillons et la valeur moyenne des résultats a été retenue.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude du vieillissement thermique sur les phénomènes de charge de l'EPDM pour des échantillons non pollués et pour des échantillons pollués à l'aide d'une solution NaCl ayant une conductivité de 1 mS/cm.

VI.6.2. Résultats et interprétations

Dans cette partie la méthode d'influence électrostatique (section VI.4.3) a été appliquée pour étudier l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés électriques de l'EPDM. Il s'agit de comprendre les mécanismes physiques de charge et de décharge de ce matériau qui mettent en jeu plusieurs processus dynamiques complexes et interconnectés. Ces processus impliquent de nombreux paramètres notamment, le rendement d'émission électronique secondaire et le courant de fuite. Dans cette étude une attention particulière sera accordée au courant de fuite.

VI.6.2.1. Allure du courant de fuite et du courant d'influence

La figure VI.16 représente l'évolution au cours du temps des courants de fuite et d'influence d'un échantillon d'EPDM non vieilli mesurés simultanément pendant et après l'irradiation à une tension d'accélération de 15 kV et un courant primaire fixe $I_0 = 1$ nA .

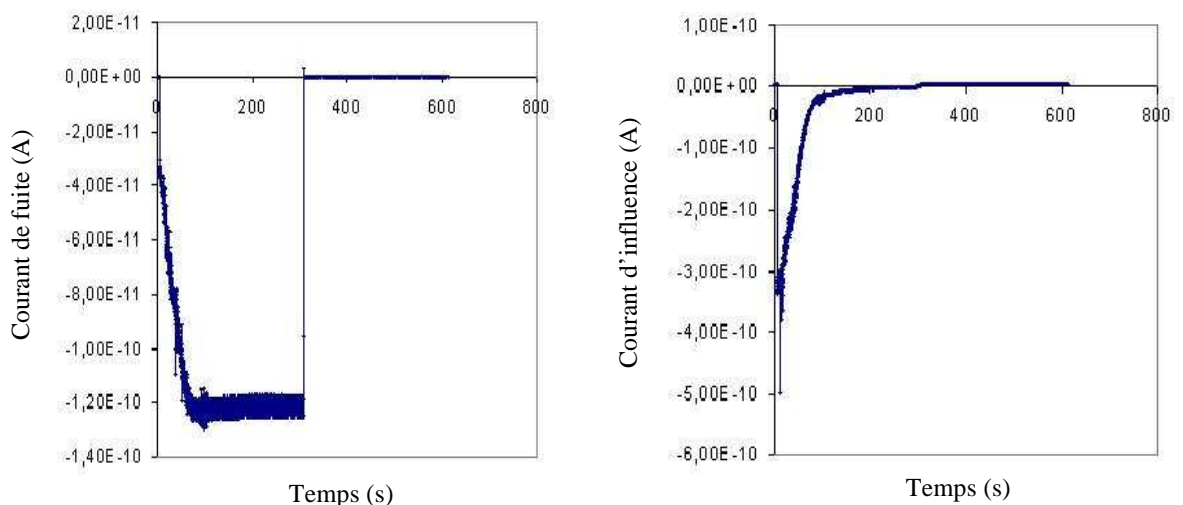


Fig.VI.16. Evolution temporelle des courants de fuite et d'influence pendant et après l'irradiation à une tension d'accélération de 15 kV et un courant primaire de 1 nA .

a. Etape d'irradiation

Au cours de l'irradiation, les courants de fuite et d'influence ont le même signe (négatif). Le signe négatif du courant d'influence est dû au fait qu'au cours de l'irradiation, la charge négative Q qui se développe à la surface de l'échantillon induit une charge image positive sur l'électrode (C) qui s'accompagne d'une évacuation d'électrons de cette dernière vers la masse. La valeur absolue du courant d'influence est maximale au début de l'irradiation (le taux de piégeage est maximal) et décroît ensuite progressivement pour atteindre une valeur de saturation nulle. En effet, l'augmentation du potentiel de surface négatif V_s à l'interface isolant/vide [60, 61] induite par l'augmentation de la charge piégée (négative) au cours de l'irradiation, s'accompagne d'une diminution de l'énergie effective E_{eff} ($E_{eff} = E_0 + e.V_s$) des électrons primaires qui entraîne l'accroissement du rendement total de l'émission électronique σ [50, 62]. Cet accroissement entraîne une diminution progressive de la charge piégée et par conséquent une diminution progressive du courant d'influence. Lorsque le flux constitué des électrons émis par l'échantillon et de ceux évacués vers la masse équilibre celui des électrons incidents, la charge piégée atteint son état d'équilibre et le courant d'influence s'annule. En première approximation, l'augmentation du courant de fuite au cours de l'irradiation est directement liée à l'augmentation du potentiel de surface induit par la charge piégée.

b. Etape après l'arrêt d'irradiation

La figure VI.17 donne une représentation agrandie de l'évolution temporelle des courants au cours de la phase de décharge de l'isolant après l'interruption du faisceau primaire. On constate que le courant d'influence change subitement de signe (par rapport à la période d'irradiation) et continue à diminuer jusqu'à la valeur zéro. Ce changement de signe est dû essentiellement au fait que l'évacuation vers la masse d'une fraction de la charge préalablement piégée provoque une diminution de la charge image Q_{im} qui s'accompagne d'une circulation d'électrons de la masse vers (C).

Concernant le courant de fuite on constate qu'il garde son signe initial (négatif) et diminue pour atteindre également la valeur zéro. L'ordre de grandeur de ce courant après l'interruption du faisceau dépend principalement de la nature de l'isolant irradié.

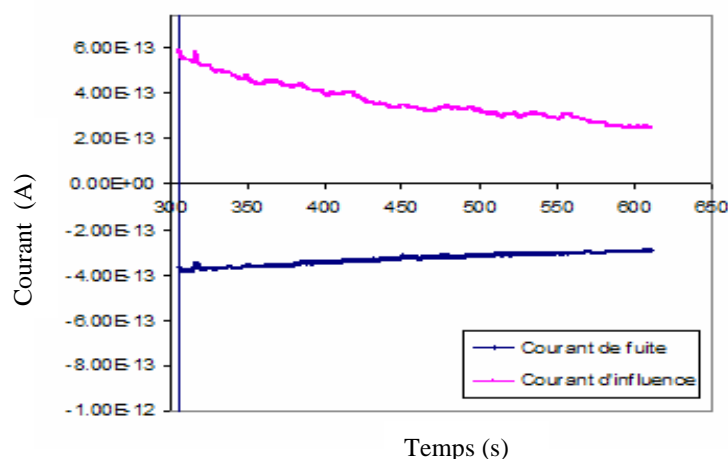


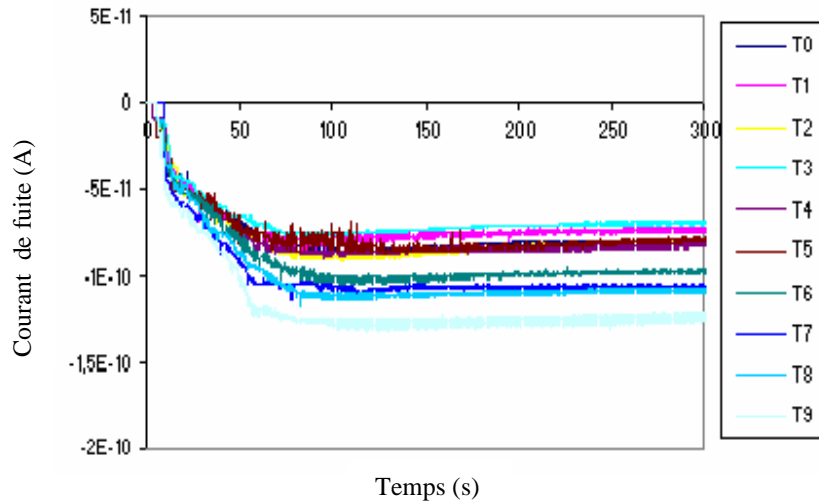
Fig.VI.17. Représentation agrandie de l'étape de décharge déduite de la figure VI.16

VI.6.2.2. Influence du temps de vieillissement sur les phénomènes de charges

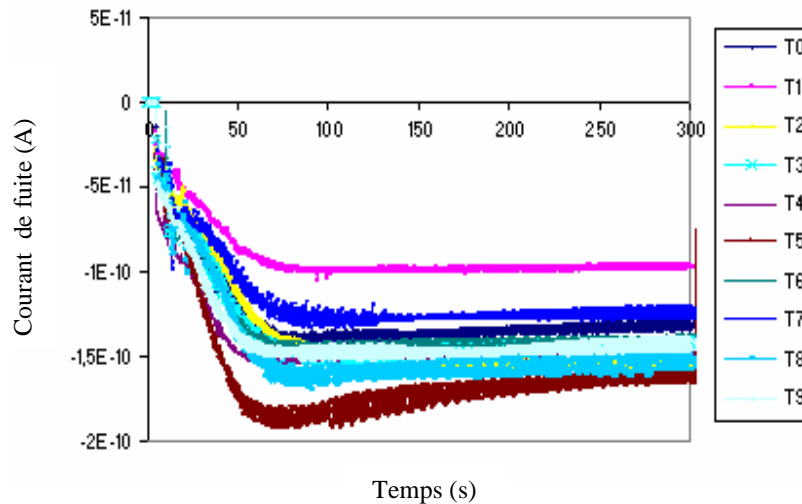
Dans cette partie nous avons étudié l'influence du temps de vieillissement sur les phénomènes de charge pour des échantillons non pollués et pour des échantillons pollués par une solution NaCl ayant une conductivité de 1 mS/cm.

a. Variation du courant de fuite

Les figure VI.18 a et b montrent respectivement l'évolution temporelle des courants de fuite pour différents temps de vieillissement thermique de l'EPDM non pollué et pollué.



a- Echantillons non pollués



b- Echantillons pollués par une solution NaCl de conductivité de 1 mS/cm

Fig.VI.18. Variation du courant de fuite en fonction du temps de charge pour différents temps de vieillissement.

Indépendamment du temps de vieillissement on constate que les allures de courbes restent identiques alors que l'effet du vieillissement thermique apparaît clairement dans la modification de leurs intensités. Cet effet étant plus accentué dans le cas des échantillons non pollués. En effet, en comparant les courants de fuite à l'équilibre (saturation) en fonction du temps de vieillissement des deux échantillons non pollué et pollué de l'EPDM (figure VI.19), on observe, à la fin d'un temps de vieillissement de 6600 h, des augmentations de 50 % et 20 % respectivement par rapport au matériau non vieilli. Pour les échantillons pollués les valeurs du courant de fuite sont supérieures à celles des échantillons non pollués car la couche créée par la solution saline à la surface des échantillons est responsable de l'augmentation de la conductivité de cette dernière. Dans le cas de l'EPDM non pollué on constate que l'intensité du courant de fuite diminue au début du vieillissement et à partir d'un temps de service de 1000 h environ il augmente. Dans le cas de l'EPDM pollué à la solution saline on observe une augmentation régulière suivie d'une saturation.

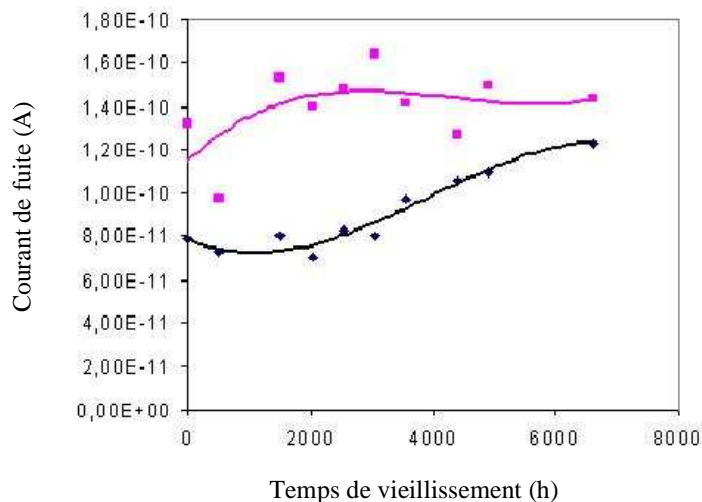


Fig.VI.19. Variation du courant de fuite à la saturation en fonction du temps de vieillissement.
 ——— échantillons non pollués
 ——— échantillons pollués par une solution NaCl de conductivité de 1 mS/cm.

On note également que la courbe du courant de fuite dans le cas de l'EPDM non pollué a la même forme que celle correspondante de la résistivité en fonction du temps de vieillissement obtenu au paragraphe IV.3.1. Ce résultat est physiquement cohérent puisqu'une augmentation de la résistivité entraîne logiquement une baisse du courant de fuite et vice-versa.

L'augmentation de la résistivité, au début du vieillissement résulte probablement de la perte d'humidité que subit le matériau. Lorsque le temps de vieillissement atteint environ 1000 h, cette tendance est inversée. La phase d'augmentation correspond logiquement à l'amélioration de la qualité de l'isolant qui est due à l'augmentation de la compacité du réseau suite à la volatilisation d'espèces conductrices.

L'explication d'un point de vue de la physique du solide peut faire appel à la structure de bandes d'énergie et plus particulièrement à la modification de bande interdite (BI). En règle générale, le vieillissement thermique peut causer des changements dans les propriétés physico-chimiques des matériaux. En effet, en plus de la réticulation on assiste à la scission de chaînes ce qui se traduit par conséquent par une réduction du degré de liberté de l'ensemble des

macromolécules du polymère. Le degré de cristallinité final peut alors être affecté par le niveau de réticulation du polymère. En d'autres termes, cela pourrait accentuer le désordre dans le matériau, ce qui entraîne une plus grande densité de défauts conduisant à un nombre accru de niveaux localisés dans la BI normale de l'isolant [63]. La bande interdite du matériau se trouve réduite et les porteurs de charge peuvent facilement sous l'effet d'une contrainte (thermique, électrique, etc.) passer facilement dans la bande de conduction (BC). Le schéma présenté dans la figure VI.20 montre la structure de bande modifiée avec une forte densité d'états d'énergie localisés près des bords de bande.

Ainsi dans notre cas le vieillissement thermique de l'EPDM peut induire une diminution de la résistivité (chapitre IV, paragraphe IV.3.1), donc une augmentation du courant de fuite.

Cette explication est valable pour la deuxième étape du vieillissement qui démarre à 1000 h environ. Quand à la première étape du vieillissement qui présente une diminution du courant de fuite, l'explication fait toujours appel à la modification de la BI mais cette fois-ci avec un élargissement de cette dernière. Dans ce cas nous supposons qu'il y a une guérison des défauts dus à la présence d'humidité (espèces conductrices) qui disparaissent sous l'effet de l'énergie thermique.

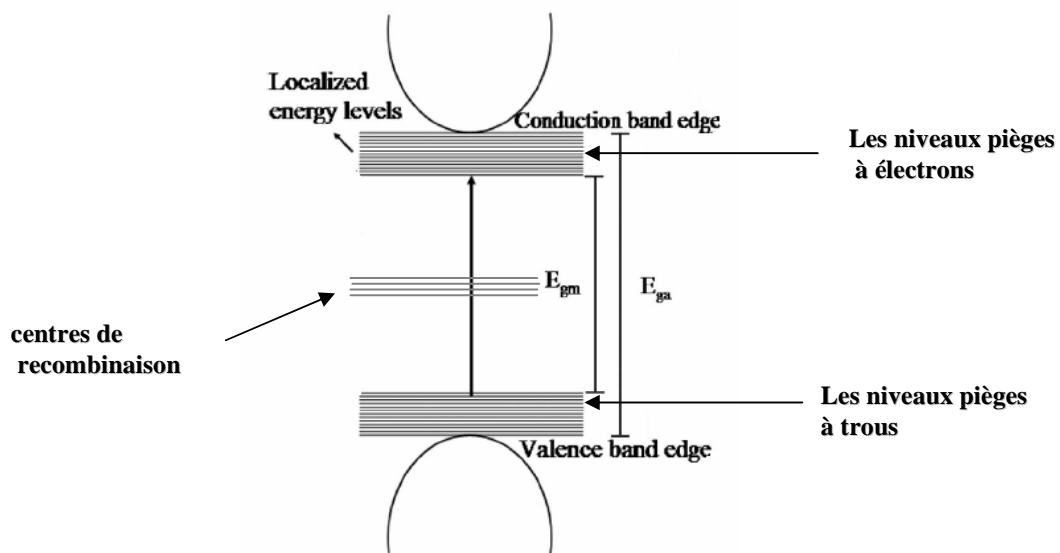


Fig.VI.20: Représentation schématique de la densité d'états possibles dans un isolant cristallin contenant un certain nombre de défauts ponctuels.

b. Variation de la charge piégée

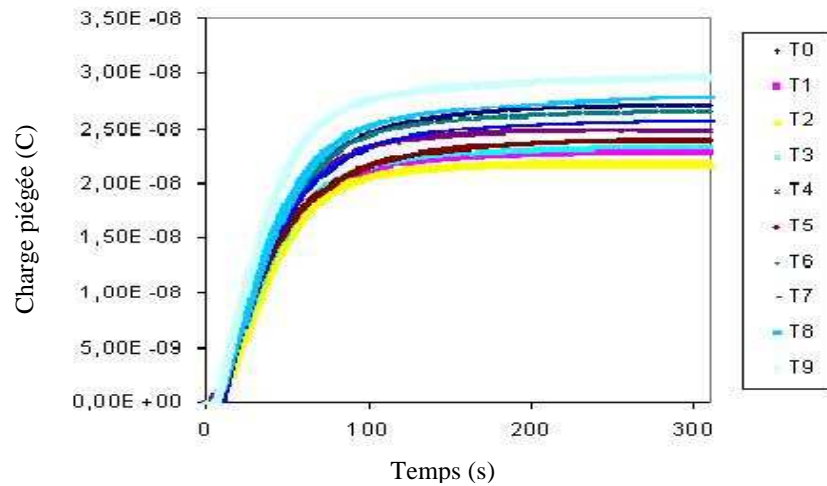
Les figures VI.21 a et b représentent respectivement l'évolution de la charge piégée au cours de la période d'irradiation électronique pour différents temps de vieillissement thermique de l'EPDM non pollué et pollué.

Indépendamment de l'échantillon et du temps de vieillissement, pendant la période d'irradiation, la charge piégée obéit approximativement à une cinétique de premier ordre [4, 5, 58, 64] telle que:

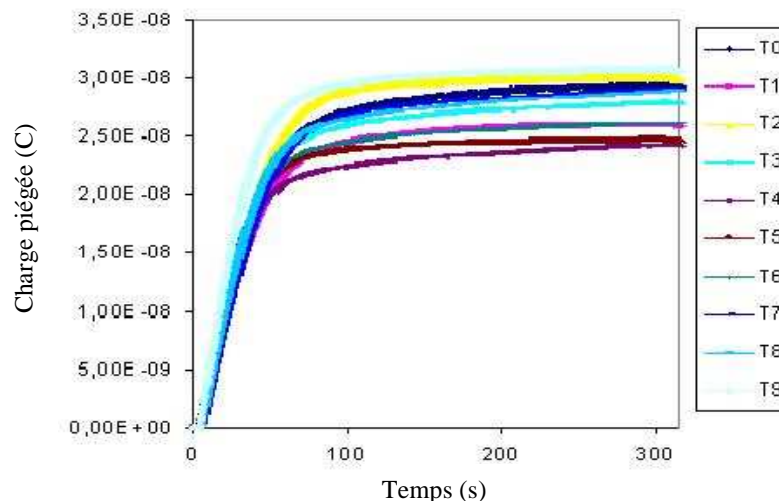
$$Q = Q_s (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{VI.13})$$

Q_s est la quantité de charge piégée à l'état d'équilibre et τ la constante de temps de charge.

La charge piégée augmente au début de l'irradiation pour atteindre ensuite un palier de saturation au bout de quelques dizaines de secondes. On constate que ce palier ainsi que la constante de temps de charge dépendent de la nature de l'échantillon et de son état de vieillissement. En l'occurrence, la figure VI.22 donne la variation de la charge piégée, Q_s , à l'équilibre en fonction du temps de vieillissement. Pour les échantillons non pollués, nous constatons, comme pour le courant de fuite, que la charge piégée diminue au début du vieillissement jusqu'à environ 1500 h, puis commence à augmenter au delà.



a- Echantillons non pollués.



b- Echantillons pollués par une solution NaCl de conductivité de 1mS/cm.

Fig.VI.21. Variation de la charge piégée en fonction du temps d'irradiation pour différents temps de vieillissement.

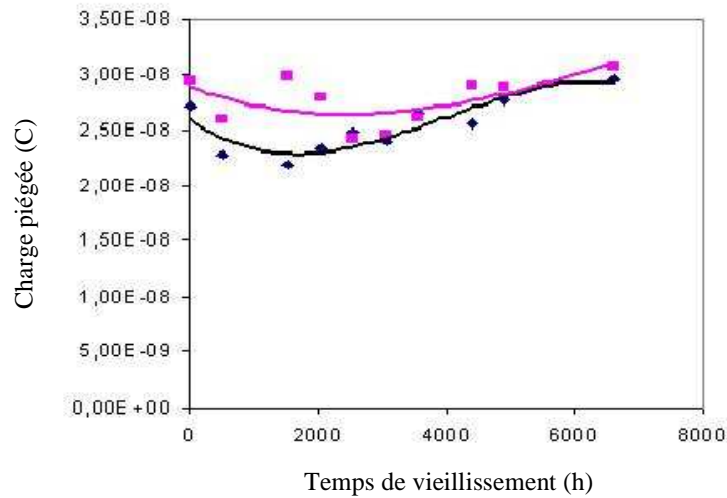


Fig.VI.22. Variation de la charge piégée en fonction du temps de vieillissement.

— échantillons non pollués.
— échantillons pollués par une solution NaCl de conductivité de 1 mS/cm.

Pour expliquer l'allure de l'évolution de la charge piégée au cours du vieillissement nous faisons appel aux deux processus physiques principaux qui régulent la charge piégée. Il s'agit de l'émission électronique totale et du courant de fuite (voir équation VI.6). En effet, l'émission électronique induit à la surface de l'échantillon une charge positive qui aura tendance à affaiblir la charge négative piégée et le courant de fuite, si il existe, peut affaiblir la charge piégée (évacuation d'électrons vers la masse). En définitive, qu'il s'agisse de l'émission secondaire ou du courant de fuite, ces deux phénomènes conduisent systématiquement à une diminution de la charge piégée.

Dans le cas de l'EPDM, la diminution de la charge piégée au début du vieillissement ne peut s'expliquer que par une augmentation de l'émission électronique secondaire pendant cette période. En effet, l'échantillon devient plus isolant en perdant son humidité et le rendement d'émission secondaire augmente car contrairement aux cas des conducteurs (métaux), les électrons secondaires (très lents : qqs eV) se propageant dans un isolant ne peuvent pas interagir avec les électrons de conduction (puisque'il n'y en a pas). Leur profondeur d'échappement sera donc plus grande. En ce qui concerne l'étape d'augmentation de la charge piégée, l'explication s'appuie logiquement sur une diminution de l'émission secondaire puisque l'échantillon devient plus conducteur (augmentation du courant de fuite).

Dans le cas de l'EPDM vieilli et pollué par une solution NaCl de conductivité de 1mS/cm, l'évolution de la charge piégée en fonction du temps de vieillissement présente la même allure par rapport au cas non pollué mais la charge reste cependant plus élevée.

Comme pour l'EPDM non pollué, l'explication de la décroissance est toujours liée à la perte d'humidité alors que celle de l'écart elle doit probablement reposer sur le phénomène de désorption d'espèces stimulées par les électrons (ESD) [65, 66] qui entraîne naturellement une modification chimique de la surface irradiée. En effet, les ions négatifs (Cl⁻) sont expulsés de leur site initial par un mécanisme microscopique dû à une transition Auger Cl (LMM) générée par le bombardement électronique et qui conduirait par perte de deux électrons à changer le signe des ions négatifs en ions positifs (Cl⁺) [9, 25]. Ainsi le chlore quitte l'échantillon alors que les ions sodium, en piégeant des électrons, se transforment en une couche métallique nanométrique flottante (électriquement) recouvrant la surface de l'EPDM. L'émission

secondaire est principalement limité à cette couche métallique et n'influe pas sur la charge piégée dans le volume et dont la valeur est par conséquent plus élevée.

VI.7. CONCLUSION

L'objet de notre travail dans cette partie a été l'étude du vieillissement thermique de l'EPDM via son comportement sous irradiation électronique dans un microscope électronique à balayage. Le dispositif expérimental développé, basé sur le phénomène d'influence électrostatique, est capable de mesurer simultanément, au cours de l'irradiation, le courant d'influence et le courant de fuite. Ces deux courants nous permettent non seulement de déterminer la charge piégée dans l'isolant irradié, mais également de suivre son évolution au cours de l'irradiation.

Les phénomènes de charge dans les isolants soumis à une irradiation électronique dépendent essentiellement de trois facteurs, les paramètres reliés à l'injection électronique, l'effet de la charge elle-même ainsi que les caractéristiques de l'échantillon. Dans ce dernier cadre nous nous sommes intéressés à l'effet du vieillissement thermique sur les effets de charge pour en déduire les modifications résultantes des propriétés électriques du matériau irradié.

Deux types d'échantillons d'EPDM ont été étudiés, des échantillons non pollués et des échantillons pollués à l'aide d'une solution NaCl ayant une conductivité de 1 mS/cm.

Certains résultats obtenus par les méthodes électriques conventionnelles (chapitre IV) notamment la modification de la constante diélectrique sous l'effet du vieillissement thermique ont été corroborés par ceux obtenus à l'aide de la méthode d'influence. En effet pour les échantillons non pollués, le courant de fuite diminue au début du vieillissement puis croît ensuite à partir d'un certain temps t_i . Cette tendance est semblable à celle de la constante diélectrique. La diminution correspond à l'amélioration de la qualité de l'isolant qui est due à l'augmentation de la compacité du réseau. D'un point de vue de la physique du solide, quand le temps de vieillissement augmente ($t > t_i$), la bande interdite se rétrécit et les porteurs de charge augmentent, ce qui induit une augmentation du courant de fuite. La charge piégée a également la même allure que le courant de fuite mais l'explication est lié à la modification de l'émission secondaire au cours de l'irradiation.

Pour les échantillons pollués, comme on peut s'y attendre, les valeurs du courant de fuite sont supérieures à celles des échantillons non pollués car la solution saline forme à la surface des échantillons une couche conductrice.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Brunner, E. Menzel, "Surface potential measurements on floating targets with a parallel beam technique", *J. Vac. Sci. Technol. B1*, pp.1344-1347, 1983.
- [2] B. Valayer, G. Blaise, D. Tréheux, "Space charge measurement in dielectric material after irradiation with a 30 kV electron beam: Application to single-crystals oxide trapping properties", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 70, pp. 3102–3112, 1999.
- [3] C. K. Ong, Z. G. Song, K.H. Oh, H. Gong, C. Le Gressus, "variation of the relative permittivity of charged dielectrics", *Appl. Phys. Let.*, Vol. 72, pp. 317-319, 1998.
- [4] Z. G. Song, C. K. Ong, H. Gong, "A time-resolved current method for the investigation of the charging ability of insulators under electron beam irradiation", *J. Appl. Phys. Vol. 79*, pp. 7123–7128, 1996.
- [5] M. Belhaj, S. Odof, K. Msellak, O. Jbara, "Time dependent measurement of trapped charge in electron irradiated insulators: Application of Al₂O₃-sapphire", *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, pp. 2289-2294, 2000.
- [6] J. Bigarré, S. Fayeule, O. Paulhe O, D. Tréheux, "Characterisation of the trapping of charges in polystyrene", *IEEE Tran. Dielectr Electr Insul Annual Report-Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 101–104, 1997.
- [7] H. Seiler, "Electron beam interaction with solids (SEM, Inc., Chicago, IL, 1984)", Edité par D.F. Kyser, H. Niedrig, D.E. Newbury et R. Shimizu, p. 33.
- [8] H. J. Fitting, "Transmission, energy distribution, and SE excitation of fast electrons in thin solid films", *Phy. Stat. Sol. (a)* 26, pp. 525- 535, 1974.
- [9] O. Jbara, J. Cazaux, G. Remond, C. Gilles, "Halogen ion electric field assisted diffusion in fluorite and polyvinyl chloride during electron irradiation". *J. Appl. Phys. Vol.79*, pp. 2309–2313, 1996.
- [10] H. Niedrig, "Electron Backscattering from thin film", *J. Appl. Phys. Vol. 53*, pp. 4-1982.
- [11] D. C. Joy, "A database on electron-solid interactions", *Scanning*, Vol.17, pp. 270-275, 1995.
- [12] G. F. Dionne, "Origin of secondary electron emission yield curve parameters," *J. Appl. Phys.*, Vol. 46, pp. 3347-3351, 1975.
- [13] A. J. Shih A, J. Yater, C. Hor, R. Abrams, "Secondary electron emission", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 111, pp. 251-258, 1997.
- [14] S. A. Schwarz, "Application of semi-empirical sputtering model to secondary electron emission", *J. Appl. Phys.*, Vol. 68, pp. 2382-2391,1990.

- [15] H. Seiler, "Some problems of secondary electron emission", *Angew Z Phys.*, Vol. 22, pp. 249-263, 1967.
- [16] R. C. Alig, S. Bloom, "Secondary electron escape probabilities", *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, pp. 3476-3480, 1978.
- [17] J. Cazaux, "Some considerations on electron emission from e-irradiated insulators", *J. Appl. Phys.*, Vol. 85, pp.1137-1147, 1999.
- [18] N. R. Whetten, "Cleavage in high vacuums of alkali halide single crystals-secondary electron emission", *J. Appl. Phys.*, Vol. 35, pp. 3279-3282, 1964.
- [19] R. F. Willis, D. K. Skinner, "Secondary electron emission yield behaviour of polymers", *Solid State Commun.*, Vol. 13, pp. 685-688, 1973.
- [20] J. Cazaux J, "Correlations between ionisation radiation damage and charging effects in transmission electron microscope", *Ultramicroscopy*, Vol. 60, pp. 411-425, 1995.
- [21] I. Khairi, L. Grais, A. M. Bastawros, "A study of secondary electron emission in insulators and semiconductors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, pp. 5239-5242, 1982.
- [22] A. Akkerman, T. Boutboul, A. Breskin, R. Check, A. Gibreekhtman, "Low energy electron transport in alkali halides", *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, pp. 4656-4662, 1994.
- [23] J. Cazaux, "Ionization of solids by heavy Particles", *NATO ASI Series B 306 Physics*, edited by R. A. Baragiola (Plenum, New York, 1993), p.325.
- [24] F. Sato, K. Goto, J. I. Chikawa, "Solid-phase epitaxy with x-ray irradiation to grow dislocation-free silicon films at low temperatures", *Jap. J. Appl. Phys*, Vol. 30, pp. 205-208, 1991.
- [25] J. Cazaux, "The role of the Auger mechanism in the radiation damage of insulators", *Microsc. Microanal. Microstruct.* Vol. 6, pp. 345-352, 1995.
- [26] Bennewitz, M. Reichling, E. Matthias, "Force microscopy of cleaved and electron-irradiated CaF₂ (111) surfaces in ultra high vacuum", *Surf. Interf*, Vol. 387, pp. 69-77, 1997.
- [27] P. Jonnard P and C. Bonnelle, G. Blaise, G. Remond and C. Roques-Carmes, "F⁺ and F centers in a-Al₂O₃ by electron-induced x-ray emission spectroscopy and cathodoluminescence", *J. Appl. Phys*, Vol. 88, pp. 6413-6417, 2000.
- [28] J. P. Vigouroux, J. P. Durad, A. Le Moel, C. Le Gressus, D. L. Griscom, "Electron trapping in amorphous SiO₂ studied by charge build up under electron bombardment", *J. Appl. Phys.* Vol. 57, pp. 5139-5144, 1985.
- [29] R. A. Weeks, "Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz", *J. Appl. Phys.*, Vol. 27, pp. 1376-1382, 1956.
- [30] D. L. E. Griscom, "Center in glassy SiO₂: ¹⁷O,¹H, and "very weak" ²⁹Si superhyperfine structure", *Phys. Rev. B*, Vol. 22, pp. 4192-4202, 1980.

- [31] F. J. Feigl, W. B. Fowler, K. L. Yip K, "Oxygen vacancy model for the E_1' center in SiO_2 , Solid State Commun., Vol. 14, pp. 225-229, 1974.
- [32] A. H. Edwards, W. B. Fowler, "Theory of the peroxy-radical defect in $\alpha\text{-SiO}_2$ ", Phys. Rev. B, Vol. 26, pp. 6649-6660, 1982.
- [33] D. L. Griscom, "Defects in amorphous insulators", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 31, pp. 241-266, 1978.
- [34] D. L. Griscom, E. J. Friebele, "Fundamental defect centers in glass: ^{29}Si hyperfine structure of the nonbridging oxygen hole center and the peroxy radical in $\alpha\text{-SiO}_2$ ", Phys. Rev. B, Vol. 24, pp. 4896-4898, 1981.
- [35] O. Jbara, J. Cazaux, P. Trebbia, "Sodium diffusion in glasses during electron irradiation", J. Appl. Phys., Vol. 78, pp. 868-875, 1995.
- [36] O. Gedeon, K. Jurek, V. Hulinsky, "Fast migration of alkali ions in glass irradiated by electrons", J. Non-Cryst. Sol., Vol. 246, pp. 1-8, 1999.
- [37] D. Moya-Sciesse, A. Sami, G. Moya, "Characterization of charge Trapping/Detrapping Phenomena by Calorimetric Measurement in Charged Dielectrics", Proceeding CEIDP; IEEE annual report, pp. 104-109 et pp. 146-149, 1993.
- [38] J. Cazaux, "Electron probe microanalysis of insulating materials", X-Ray Spectrometry, Vol. 25, pp. 265-280, 1996.
- [39] C. Jardin, P. Durupt, C. Riviere, M. Robin, C. Legressus, "Simultaneous measurements of the surface potential and the cathodoluminescence of Al_2O_3 samples", Le vide, science, technique et applications- Supplément N° 275, pp. 557-561, 1995.
- [40] J. Cazaux, K. H. Kim, O. Jbara, G. Salace, "Charging effects of MgO under electron bombardment and nonohmic behavior of the induced specimen current", J. Appl. Phys., Vol. 70, pp. 960-965, 1990.
- [41] J. Cazaux, C. Le Gressus, "Phenomena relating to charge in insulators macroscopic effects and microscopic causes", Scanning Microscopy, Vol. 5, pp. 17-26, 1991.
- [42] G. Blaise, "Charge localization and transport in disordered dielectric materials", Journal of Electrostatics, Vol. 50, pp. 69-89, 2001.
- [43] H. J. Wintle, "Surface conduction on insulators: Analysis and interpretation of Faraday cage experiment", J. Appl. Phys. Vol. 81, pp. 2682-2685, 1997.
- [44] M. P. Pépin, J. H. Wintle, "Charge injection and conduction on the surface of insulators", J. Appl. Phys., Vol. 83, pp. 5870-5879, 1998.
- [45] Le vide, science, technique et applications - Supplément N° 275, 2th International Conference on Space Charges in Solid Dielectrics, Antibes France, 1995.
- [46] Le vide, science, technique et applications - N° special, 4th International Conference on Space Charges in non Conductive Materials, Tours France, 2001.

- [47] H. Bruining, "In physics and applications of secondary electron emission (McGraw-Hill, New York,), 1954.
- [48] J. Cazaux, "About the secondary electron yield and the sign of charging of electron irradiated insulators", Eur. Phys. J. A. P, Vol. 15, pp. 167-172, 2001.
- [49] L. Reimer, V. Golla, R. Bongeler, M. Kassens, M. Schindler, R. Senkel, "Charging of bulk specimens, insulating layers and free-supporting films in scanning electron microscopy", Optik, Vol. 92, pp. 14-22, 1992.
- [50] J. Cazaux, "Some considerations on the secondary electron emission, δ , from e^- irradiated insulators", J. Appl. Phys., Vol. 85, N° 2, pp. 1137-1147, 1999.
- [51] O. Jbara, S. Fakhfakh, M. Belhaj, J. Cazaux, E.I. Rau, M. Filippov and M.V. Andrianov, "A new experimental approach for characterizing the internal trapped charge and electric field build up in ground-coated insulators during their irradiation", Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res B, Vol. 194, pp. 302-310, 2002.
- [52] Z. G. Song, H. Gong, C. K. Ong, "The effect of Al^{3+} , Na^+ and Li^+ impurities on the charging ability of single-crystalline quartz under electron beam irradiation", Materials Science and Engineering B, Vol. 52, pp.12-16, 1998.
- [53] A. Berroug, J. Bigarré, S. Fayeule, D. Tréheux, "Charging effects under electron beam injection on sapphire implanted with zirconium ions", Annual Report-Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vol. 1, pp. 97-100, 1997.
- [54] J. Liebault, J. Vallayer, D. Goeuriot, D. Tréheux, F. Thevenot, "How the trapping of charges can explain the dielectric breakdown performance of alumina ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, pp. 389-397, 2001.
- [55] D. L. Chinaglia, R. Hessel, O. N. Oliviera Jr, "Using shifts in the electronic emission curve to evaluate polymer surface degradation", Polymer Degradation and Stability, Vol. 74, pp. 97-101, 2001
- [56] Quick Field Finite Element Analysis System, Tera Analysis, Svendborg, 2001.
- [57] M. Belhaj, O. Jbara, M. N. Filippov E. I. Rau and M. V. Andrianov, "Analysis of two methods of measurement of insulators surface potential in scanning electron microscope : electron spectroscopy and X-ray spectroscopy", Appl. Surf. Sci., Vol. 177, pp. 58-65, 2001.
- [58] O. Jbara, M. Belhaj, S. Odof, K. Msellak, E. Rau and M. Andrianov, "Surface potential measurements of electron-irradiated insulators using back-scattered and secondary electron spectra from an electrostatic toroidal spectrometer adapted for SEM applications", Rev. Sci. Instr., Vol. 72, pp.1788-1795, 2001.
- [59] M. V. Andrianov, E.I. Rau, J. Cazaux, O. Jbara, M. Belhaj, "Electron backscattering from dielectric target surfaces analysis", Surface Investigation, X-ray synchrotron & neutron techniques, Vol. 12, pp. 9-14, 2000.

- [60] S. Fakhfakh, "Etude des phénomènes de charge des matériaux diélectriques soumis à une irradiation électronique permanente", Thèse de Doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 2004.
- [61] M. Belhaj, O. Jbara, S. Odof, K. Msellak, E.I. Rau and M.V. Andrianov, "An anomalous contrast in scanning electron microscopy of insulators : the pseudo mirror effect", Scanning, Vol. 22, pp. 352-356, 2000.
- [62] L. Reimer, "Physics of Image Formation and Microanalyses", Scanning Electron Microscopy, (Spinger, Berlin), 1985.
- [63] B. G. Streetman, "Solid state electronic devices", 3 rd edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey,.....
- [64] S. Fakhfakh, O. Jbara, M. Belhaj, Z. Fakhfakh, A. Kallel and E. I. Rau, "An experimental approach for dynamic investigation of the trapping properties of glass-ceramic under electron beam irradiation from a scanning electron microscope", Eur. Phys. J. A. P, Vol. 21, pp. 137-146, 2003.
- [65] C. G. Pantano, A. S. D'Souza, A. M. Then, "Electron beam damage at solid surfaces in beam effects, surface topography and depth profiling in surface analysis", Edited par A. W. Czanderna, T. E. Madey and C. J. Powel, Plenum Press NY, pp. 39-96, 1998.
- [66] N. Itoh, A. M. Stoneham, "In materials modification by electronic excitation", Cambridge University Press, Cambridge UK, 2000.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié le vieillissement thermique de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), isolant électrique utilisé dans l'isolation des câbles électriques moyenne et basse tension et fabriqué par la câblerie d'Alger (CABEL).

Nous nous sommes intéressés à l'évolution des propriétés électriques, des propriétés mécaniques et des propriétés physiques de l'EPDM en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures. Nous avons étudié aussi la variation des propriétés électriques en fonction de la température, avant et après vieillissement.

Nous constatons que l'EPDM étudié répond aux normes en vigueur. En fait, au début du vieillissement et pour les températures de vieillissement inférieures à 140°C, nous avons obtenu une amélioration de la qualité de l'isolant. Cette amélioration est caractérisée par une réduction de la constante diélectrique et du facteur de pertes diélectriques. La résistivité transversale n'a pas été affectée par le vieillissement et reste supérieure à $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, valeur largement supérieure à celle prescrite par la norme CEI 60502 (voir annexe) et ce pour toutes les températures de vieillissement. De même pour la rigidité diélectrique, elle n'a pas subi d'importantes variations. Quant aux propriétés mécaniques, elles répondent parfaitement aux exigences de la CEI 60502 qui fixe les valeurs minimales de ces propriétés avant vieillissement et les variations maximales autorisées après vieillissement (voir annexe). Cette amélioration des propriétés serait due au phénomène de réticulation caractérisé par une augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire qui se traduit par une augmentation du taux de cristallinité. On peut dire alors, que le vieillissement à ces températures a été bénéfique pour l'isolation.

Après cette phase relativement courte et pendant de plus longues périodes de vieillissement, nous observons une dégradation des propriétés du matériau. La rigidité diélectrique diminue, la constante diélectrique et le facteur de pertes diélectriques augmentent. Cette augmentation résulte du phénomène d'oxydation qui mène à la formation d'hydroperoxydes, qui provoque avec le temps l'agrandissement de la phase amorphe du polymère.

Les propriétés mécaniques ont été sévèrement atteintes par le vieillissement et surtout pour la température de 140°C. Nous avons constaté à cet effet, une chute importante et au bout d'un temps très court, de la résistance à la traction ainsi que de l'allongement à la rupture. Ces deux caractéristiques importantes pour l'isolation des câbles électriques ont atteint la moitié de leurs valeurs initiales au bout de 620 h environ. En général, plus la température de vieillissement est importante, plus la dégradation s'accroît.

Cette diminution est directement liée à la dégradation thermo-oxydante qui s'accompagne de coupure de chaînes. Ces coupures de chaînes contribuent à la formation de divers composés carbonyles et d'hydroxydes qui sont responsables du changement de couleur de l'EPDM durant le vieillissement. Il convient de signaler que la cristallinité joue un rôle prépondérant dans l'évolution des propriétés mécaniques.

Ces pertes de performances de l'isolant ont été aussi mises en évidence par la dégradation des propriétés physiques. Nous avons constaté des effritements sur la surface des éprouvettes, un changement de couleur brusque qui tend à devenir de plus en plus marron et une perte de masse qui devient de plus en plus importante. La perte de masse est due à la perte d'adjuvants (évaporation des produits volatiles et produits de décomposition). Après vieillissement à long terme, le matériau est devenu très fragile et cassant. Tous ces signes sont des conséquences de la dégradation du matériau.

Afin de remédier au problème de la perte de masse, qui s'est posé dans notre cas, il est recommandé de bien choisir l'huile utilisée comme plastifiant. On préfère une huile ayant une grande viscosité, donc une faible volatilité.

Notons aussi que les résultats concernant la variation de la constante diélectrique, le facteur de pertes diélectriques, l'indice de pertes diélectriques et la résistivité transversale en fonction de la température avant et après vieillissement concordent parfaitement avec ceux cités dans la littérature.

Il faut signaler que cette étude nous a permis de déterminer l'indice de température ainsi que l'équation de durée de vie de l'EPDM étudié, paramètres importants pour les utilisateurs de cet isolant de câbles électriques.

Nous avons vu aussi que l'étude du comportement de l'EPDM sous irradiation électronique a montré que la méthode d'influence induit la création dans l'isolant d'un courant de fuite et d'une charge piégée. Sous vieillissement thermique continu et pour des échantillons non pollués, ces deux paramètres diminuent au début du vieillissement, puis croissent ensuite. La diminution est due à l'augmentation de la compacité du réseau suite à la volatilisation d'espèces conductrices. L'augmentation par la suite est due à la diminution de l'émission secondaire, puisque l'échantillon devient plus conducteur à cause de la présence de défauts conduisant à un nombre accru de niveaux localisés dans la bande interdite de l'isolant. Celle-ci se trouve alors réduite et les porteurs de charge peuvent facilement passer dans la bande de conduction.

L'introduction d'une couche polluante représentée par une solution NaCl sur la surface des échantillons accroît les valeurs du courant de fuite et de la charge piégée car la solution saline constitue une source de porteurs de charges.

En perspectives, il est recommandé de réaliser des essais d'analyse physico-chimiques, afin de comprendre les mécanismes de dégradation thermique de l'EPDM et de faire une bonne interprétation des résultats obtenus : l'analyse des spectres infrarouges (FTIR), l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et l'examen des spectres obtenus par la diffraction aux rayons X (Xray) permettent de mettre en évidence les changements au niveau de la morphologie du matériau au cours du vieillissement. L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de déterminer avec exactitude les mécanismes moléculaires responsables de l'évolutions des propriétés mécaniques dans un grand domaine de températures et de fréquences. Une analyse par activation neutronique (AAN) est recommandée pour déterminer l'effet du vieillissement thermique sur la concentration en impuretés de l'isolant.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude peuvent être utilisés comme une base de données dans l'utilisation des systèmes d'intelligence artificielle (réseaux de neurones artificiels, logique floue, algorithmes génétiques), pour la prédiction de la durée de vie des isolants solides soumis au vieillissement thermique. Ainsi il serait utile d'établir des modèles mathématiques pour une modélisation du vieillissement thermique des isolants solides.

Il serait aussi souhaitable d'étudier l'effet simultané de la contrainte thermique et de la contrainte électrique pour se rapprocher le plus possible du vieillissement en service des câbles électriques, car l'effet simultané de ces deux contraintes accélère nécessairement le vieillissement.

Annexe

Prescriptions de la norme CEI 60502 pour l'EPDM :

A 1. Prescriptions pour les essais électriques de type :

- a- Résistivité transversale à 90°C : $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$.
- b- Constante d'isolement à 90°C : 3.67.
- c- Pertes diélectriques en fonction de la tension à température ambiante
($\frac{U_0}{U} > \frac{6}{10} \text{kV}$) :
 - $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ à $U_0 = 20 \cdot 10^{-3}$.
 - Variation maximale de $\text{tg}\delta$ entre $0.5 U_0$ et $2U_0 = 2.5 \cdot 10^{-3}$.
- d- Pertes diélectriques en fonction de la température à 2kV :
 - $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ à température ambiante : $20 \cdot 10^{-3}$.
 - $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ à 90°C : $40 \cdot 10^{-3}$.

A 2. Prescriptions d'essai pour les essais mécaniques des matériaux pour enveloppes isolantes (avant et après vieillissement) :

- a- Avant vieillissement :
 - Résistance à la traction minimale : 4.2 N/mm^2 .
 - Allongement à la rupture minimal : 200%.
- b- Après vieillissement à 135°C pendant 7 jours :
 - Résistance à la traction : variation max $\pm 30\%$.
 - Allongement à la rupture : : variation max $\pm 30\%$.

Variation : différence entre la valeur médiane obtenue après vieillissement et la valeur médiane obtenue sans vieillissement (%).

Résumé :

Dans cette thèse, nous présentons le comportement diélectrique et mécanique de l'Éthylène Propylène Diène Monomère (EPDM) utilisé dans l'isolation des câbles électriques de moyenne et de haute tension, vieilli thermiquement. Des essais diélectriques et mécaniques ont été effectués sous vieillissement thermique continu allant jusqu'à 5000 heures sur des échantillons à quatre températures de vieillissement différentes variant de 80°C à 140°C. Toutes les 500 heures environ nous mesurons la résistivité transversale, la constante diélectrique, le facteur de pertes diélectriques et la rigidité diélectrique. Les propriétés mécaniques, allongement à la rupture et résistance à la traction, ont été mesurées avant et après vieillissement. Les propriétés physiques ont été également étudiées. Elles concernent aussi bien la perte de masse que le changement de couleur de l'échantillon. Cette caractérisation a été complétée par l'étude des phénomènes de charge dans le matériau sous l'irradiation d'un faisceau d'électrons de basse énergie dans un microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus ont révélé que le vieillissement thermique affecte considérablement les propriétés du matériau pour des températures de vieillissement importantes.

Abstract:

In this thesis, we present the dielectric and mechanical behaviour under thermal ageing of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM), used in medium and high voltage cables. Dielectric and mechanical tests were carried out under continuous thermal ageing going up to 5000 hours on samples at four ageing temperatures varying from 80°C to 140°C. Every 500 hours approximately, we measure the transverse resistivity, the dielectric constant, the dielectric losses factor and the dielectric strength. The mechanical properties, elongation at break and tensile strength, were measured before and after ageing. The physical properties were also studied. They relate to the loss of mass as well as to the colour change of the sample. This characterization was supplemented by the study of the charge phenomena in the material under electron beam irradiation of low energy in a scanning electron microscope. The results revealed that the thermal ageing affects considerably the material properties at important ageing temperatures.