

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



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

Université A. MIRA-Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie électrique



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de
MASTER EN ELECTROTECHNIQUE
Option : Techniques de la Haute Tension

Thème :

*Effet d'un traitement thermique de courte durée sur les
performances de la Silicone*

Présenté par :

Mr: SEKOUR Jugurta

Mr: HAMOUR Ahmed

Encadreur :

Melle: N. ROUHA

Jury:

✓ Mr: Y. ZEBODJ

✓ Mr: S. HARZINE

Promotion 2015/2016

Remerciements

Remerciements

*Tout d'abord, nous remercions Dieu de nous avoir donné la santé,
le courage la patience pour réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre très grande considération et notre vive
reconnaissance à **mademoiselle N-ROUHA** pour sa patience, ses
précieux conseils, sa sagesse, sa grande disponibilité pour
l'aboutissement de ce travail et d'avoir accepté d'assurer
l'encadrement de notre mémoire de fin cycle.*

*Qu'elle accepte tous nos sentiments de gratitude et de déférence
nous remercions les membres de jury, chacun par son nom, qui nous
honoré en acceptant d'examiner ce travail.*

Nos remerciements s'adressent également à :

Tous les professeures et enseignants de département génie électrique.

Dédicaces

Avant propos,

Je tiens à remercier Dieu, qui illumine ma route à chaque lever, qui me guide sur le droit chemin, qui approfondit et renforce ma foi et, qui a fait de moi ce que je suis, par Bismi Allah El Rahmane El Rahim!

Je dédie ce travail à :

A ceux qui nous ont encouragés et soutenues dans les moments les plus difficiles

Et ceux à qui nous devons tant.

A MES PARENTS :

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon grand amour, mon estime, ma reconnaissance et ma profonde affection. Je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi, et ce que vous faites jusqu'à présent. Que Dieu vous garde et vous accorde longue vie.

A mes frères AMAZIGH, YANIS et YOUNA

A mes sœurs AOUCHA, HINOUCHE et ces enfants LYES et GHILAS

A tous mes Amis sur tout

BILAL , LYES, AHMED, AMER, YUCEF, MASSAOUD, LOUNIS, FARES,

SADDEK, NASSIM, boudjama et mon cousin TAHAR,

A toutes l'équipe de T.H.T(2016)

A la chambre j109 targa ouzamour toujours propre

A ma très chère petite amie et bientôt fiancé HASSINA .

JIGOO

Dédicaces

Avant propos,

Je tiens à remercier Dieu, qui illumine ma route à chaque lever, qui me guide sur le droit chemin, qui approfondit et renforce ma foi et, qui a fait de moi ce que je suis.

Je dédie ce travail à :

A ceux qui nous ont encouragés et soutenues dans les moments les plus difficiles

Et ceux à qui nous devons tant.

A MES PARENTS :

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon grand amour, mon estime, ma reconnaissance et ma profonde affection. Je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi, et ce que vous faites jusqu'à présent. Que Dieu vous garde et vous accorde longue vie.

A mes frères IDIR et ces enfants, MADJID, BOB et ZAHIR

A mes sœurs OUIZA, HASSINA et ces enfants, FATIHA et ces enfants, Hayat et ces enfants

A tous mes Amis sur tout

HAKIM, BRAHIM, MUSTAPHA, HOUCINE, MOURAD, SAMIR, KARIM, LOUNIS, BOUDJEMAA, BILAL, LYES, JUGURTA, AMER, FARES, SADDEK, NASSIM

A toutes l'équipe de T.H.T(2016)

A ma très chère amie SADELLI KAHINA.

HAMIDOUCHE

Liste des figures

Liste des figures

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figure I 1 | A : représentation bidimensionnelle la plus simple d'une chaîne polymère | 6 |
| Figure I 2 | La forme d'une gouttelette liquide sur un matériau | 7 |
| Figure I 3 | Le caractère hydrophobe de deux plaques de caoutchouc silicone différentes (A) Perte extrême d'hydrophobie (B) Bonne hydrophobie..... | 8 |
| Figure I 4 | schéma de la méthode de calcul de l'angle de contact..... | 9 |
| Figure I 5 | schéma montrent les différents angles de contact..... | 9 |
| Figure I 6 | circuit de mesure de la tension de contournement d'une surface isolante | 12 |
| Figure I 7 | Circuit de mesure de la tension de claquage d'un matériau isolant | 13 |
| Figure I 8 | Schéma de principe du pont de Schering | 13 |
| Figure I 9 | Schéma de principe du pont de Schering à transformateur différentiel | 15 |
| Figure I 10 | Exemple de réglage du pont de Schering à transformateur différentiel | 16 |
| Figure I 11 | Schéma de mesure de la résistance transversale..... | 16 |
| Figure I 12 | Schéma de mesure de la résistance superficielle | 17 |
| FigureII 1 | Structure Moléculaire de la silicone | 24 |
| FigureII 2 | Molécule de la silicone | 24 |
| FigureII 3 | schéma représentatif de l'échantillon de silicone | 27 |
| FigureII 4 | photo de l'étuve | 27 |
| FigureII 5 | Photo du dispositif expérimental des essais de vieillissement électrique du matériau silicone..... | 29 |
| FigureII 6 | Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge | 31 |
| FigureII 7 | Schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR) | 31 |
| FigureII 8 | Le diffractomètre | 33 |
| FigureII 9 | Schéma de base d'un MEB..... | 35 |
| FigureII 10 | Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA 92 B)..... | 37 |
| FigureII 11 | Photo de l'appareillage de l'A.T.G, l'A.T.D et D. S.C..... | 38 |
| FigureII 12 | schéma d'une coupe vertical de l'appareil D.S.C | 38 |
| FigureII 13 | Schéma de principe d'un appareil DSC..... | 39 |
| FigureII 14 | schéma d'une capsule en aluminium pour l'analyse thermique | 40 |
| FigureII 15 | machine hydraulique..... | 42 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| FigureII 16 photo de l'éprouvette pour essai de traction mécanique..... | 42 |
| FigureII 17 photo de l'équipement de mesure de l'hydrophobicité..... | 43 |
| FigureII 18 image d'un microscope optique | 44 |
| FigureII 19 formation de l'image (principe optique)..... | 44 |
| FigureII 20 schéma d'une goutte d'eau posé verticalement sur la surface du matériau | 46 |
| FigureII 21 image de l'angle de contact..... | 46 |
| Figure III. 1 caractéristique V(It) de la silicone à l'état vierge et traité thermiquement | 46 |
| Figure III. 2 Caractéristique V(Is) de la silicone a l'état vierge et traité thermiquement..... | 47 |
| Figure III. 3 Tension disruptive en fonction de la distance inter-électrodes de la silicone vieillie électriquement avec et sans traitement thermique | 48 |
| Figure III. 4 Cx en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), Vieillie électriquement après traite thermique (EAHT) et vieillie électriquement | 49 |
| Figure III. 5 tg δ en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA) | 50 |
| Figure III. 6 Permittivité électrique ϵ_r en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge(Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA) | 51 |
| Figure III. 7 Indice de perte en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA)..... | 52 |
| Figure III. 8 Surface de la silicone vierge..... | 53 |
| Figure III. 9 Surface de la silicone vieillie sans traitement thermique | 53 |
| Figure III. 10 Reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieillie sans traitement thermique | 54 |
| Figure III. 11 Silicone vieillie électriquement après traitement thermique | 54 |
| Figure III. 12 Reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieilli électriquement après traitement thermique | 55 |
| Figure III. 13 Microanalyse de l'échantillon de silicone traité thermiquement à t=100 h et T=100 °C | 56 |
| Figure III. 14 Microanalyse de l'échantillon de silicone vieillie électriquement après traitement thermique à t=100 h et T=100 °C..... | 56 |
| Figure III. 15 Spectre IR des échantillons vierge (Vg), traité thermiquement (HT), vieillis électriquement après traitement de la silicone (EAHT), et vieilli électriquement (EA) | 51 |

Liste des figures

- Figure III. 16** Spectre DRX des échantillons vierge (Vg), vieilli électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieilli électriquement (EA) de la silicone .. 59
- Figure III. 17** Spectre DRX des échantillons vierge, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement de la silicone à $2\theta=12^\circ$ 59
- Figure III. 18** Spectre DRX des échantillons vierge (Vg), vieilli électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieilli électriquement (EA) de la silicone à $2\theta=22^\circ$ 60
- Figure III. 19** thermo-gramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons de silicone 63
- Figure III. 20** Thermo-grammes de la variation du Taux de perte de masse ATG (%) en fonction de la température de traitement T (C°) 65
- Figure III. 21** Thermo-gramme de la variation de la vitesse de dégradation thermique de la silicone DTG..... 65
- Figure III. 22** Thermo-grammes de la variation du flux de chaleur ATD (%) en fonction de la température de traitement T (C°). 66
- Figure III. 23** Résistance à la rupture mécanique du matériau silicone solide $F=f(\Delta L)$ 67
- Figure III. 24** Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vierge 69
- Figure III. 25** angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone traité thermiquement à $T=100^\circ\text{C}$, $t=100\text{h}$ 70
- Figure III. 26** Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement après un traitement thermique à $T=100^\circ\text{C}$ et $t=100\text{hs}$ 70
- Figure III. 27** Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement sans traitement thermique 71

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I. 1 Indice d'hydrophobicité..... | 11 |
| Tableau II. 1 les différents polymères et leurs application..... | 23 |
| Tableau III. 1 Résistance transversale et résistivité transversale de la silicone à l'état vierge et traité thermiquement | 47 |
| Tableau III. 2 Tableau III 2 Résistance superficielle et résistivité superficielle de la silicone à l'état vierge et traitée thermiquement | 48 |
| Tableau III. 3 Tableau III 3 Rigidité diélectrique longitudinale E_l de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique à 1000C pendant 100 h (EAHT) et vieillie électriquement (EA) | 49 |
| Tableau III. 4 Tableau III 4 Permittivité électrique et indice de perte de la silicone vierge à $U=100V$ et $f=100$ Hz | 51 |
| Tableau III.5 Taux des éléments chimiques dans le mélange de silicone traité thermiquement | 56 |
| Tableau III.6 Taux des éléments chimiques dans le mélange de silicone traité thermiquement | 56 |
| Tableau III.7 Taux de cristallinité des différents échantillons analysés de Silicone..... | 61 |
| Tableau III.8 Tableau récapitulatif des températures et de taux de perte de masse des échantillons silicone Vg, HT, EAHT et EA | 62 |
| Tableau III.9 Tableau récapitulatif des Paramètres de détermination du module de Young de la silicone..... | 68 |

Liste des Symboles

Liste des symboles

| | |
|--|----------------------|
| a :Diamètre du matériau | (cm) |
| C :Capacité | (pf) |
| C₀ :Capacité du vide | (cm) |
| d :Distance | (cm) |
| D : Diamètre | (cm) |
| E : champ électrique | (v.m ⁻¹) |
| f : Fréquence | (Hz) |
| g :Diamètre moyen | (cm) |
| i :Le courant | (A) |
| m : La masse | (Kg) |
| n : Nombre entier | |
| p : La polarisation | |
| q : Charge relative | (c) |
| q₀ : Charge a vide | |
| R : La résistance | (Ω) |
| S : La surface | (cm ²) |
| V : La tension | (v) |
| ω : Pulsation | (rd/s) |
| χ : Susceptibilité | |
| Z : Impédance | (Ω) |
| θ : Angle | (°) |
| ρ : La Résistivité | (Ω) |

Liste des symboles

| | |
|---|----------------------|
| γ : Conductivité | (s /m) |
| π : Constante | (rd) |
| λ : Longueur d'onde de rayonnement | (μm) |
| ϵ_0 : permittivité du vide | (F/m) |
| ϵ_r : permittivité relative | |
| δ : Angle de perte | ($^\circ$) |
| $\text{tg}\delta$: facteur de perte diélectrique | |
| ρ_{ct} : la résistivité transversale | (Ωm) |
| ρ_{cs} : la résistivité superficielle | (Ωm) |

Sommaire

Sommaire

| | |
|-----------------------|--|
| Liste des Figure | |
| Liste des Tableaux | |
| Liste des symboles | |
| Introduction Générale | |

Chapitre I : Recherche bibliographique

| | |
|---|----|
| I.1 Introduction | 1 |
| I.2 Matériaux isolants | 1 |
| I.2.1 Définition | 1 |
| I.3 Types d'isolants..... | 1 |
| I.3.1 Isolants gazeux..... | 2 |
| I.3.2 Isolants liquides..... | 2 |
| I.3.3 Isolants solides | 3 |
| I.4. Matériaux polymères..... | 5 |
| I.4.1. Définition | 5 |
| I.4.2. Types des polymères | 6 |
| I.4.2.1 Les thermoplastiques | 6 |
| I.4.2.2 Les thermodurcissables..... | 6 |
| I.4.2.3. Les élastomères..... | 6 |
| I.5 Hydrophobicité | 7 |
| I.5.1 Définition | 7 |
| I.5.2 Importance de hydrophobicité pour les isolateurs en polymères | 8 |
| I.5.3 Mesure de l'hydrophobicité | 8 |
| I.5.4 La prise en compte de la rugosité du matériau..... | 10 |
| I.6 Caractérisations physico-chimique et méthodes de mesures | 11 |
| I.6.1 Caractérisations physique | 11 |
| I.6.1.1 Rigidité diélectrique..... | 11 |
| I.6.1.1.1 Mesure de la rigidité électrique | 11 |
| I.6.1.1.1.1 Rigidité longitudinale | 12 |
| I.6.1.1.1.2 Rigidité transversale | 12 |
| I.6.1.2 Facteur de perte, Capacité et Permittivité | 13 |

Sommaire

| | | |
|-------------|---|----|
| I.6.1.2.1 | Mesure du facteur de pertes $\text{tg}\delta$ par la méthode du pont de Schering..... | 13 |
| I.6.1.2.1.1 | Impédance de branche | 14 |
| I.6.1.2.1.2 | Mesure de la constante diélectrique ϵ_r | 14 |
| I.6.1.2.1.3 | Le pont à transformateur différentiel | 15 |
| I.6.1.3 | Résistance et Résistivité..... | 16 |
| I.6.1.3.1 | Mesure de la résistance transversale | 16 |
| I.6.1.3.2 | Mesure de la résistivité transversale..... | 17 |
| I.6.1.3.3 | Mesure de la résistance superficielle..... | 17 |
| I.6.1.3.4 | Mesure de la résistivité superficielle | 18 |
| I.6.2 | Caractérisations chimiques..... | 18 |
| I.6.2.1 | Chromatographie..... | 18 |
| I.6.2.2 | Microscopie électronique à balayage (MEB) | 18 |
| I.6.2.2.1 | La micro-analyse | 18 |
| I.6.2.3 | Spectre infrarouge (FTIR)..... | 19 |
| I.6.2.4 | Diffraction des rayons X (DRX)..... | 19 |
| I.6.2.5 | Analyse thermogravimétrique (ATG) | 19 |
| I.6.2.6 | Analyse thermique différentielle (ATD)..... | 19 |
| I.6.2.7 | Calorimétrie différentielle à balayage(DSC)..... | 19 |
| I.6.3 | Rigidité mécanique- Module de Young..... | 20 |
| I.7 | Conclusion..... | 20 |

Chapitre II : Protocole expérimentale

| | | |
|----------|--|----|
| II.1 | Introduction..... | 21 |
| II.2 | Présentation des matériaux | 21 |
| II.2.1 | Silicone..... | 21 |
| II.2.1.1 | Définition de la silicone..... | 21 |
| II.2.1.2 | Structure chimique de la silicone | 22 |
| II.2.1.3 | : Différents types des silicones | 23 |
| II.2.1.4 | : Propriétés générales des silicones..... | 23 |
| II.2.1.5 | Applications des silicones dans l'isolation électrique | 24 |
| II.2.1.6 | Traitement des silicones | 24 |
| II. 3 | Modes opératoires..... | 24 |

Sommaire

| | |
|---|----|
| II. 3.1 Traitement thermique des matériaux..... | 24 |
| II.3.2 Les essais de vieillissement électrique..... | 25 |
| II.3.2.1 Mesure de la résistance..... | 26 |
| II.3.2.1.1 Mesure de la résistance superficielle..... | 26 |
| II.3.2.1.2 Mesure de la résistance transversale..... | 26 |
| II.3.2.2 Rigidité diélectrique longitudinale..... | 26 |
| II.3.2.2.1 : Mesure de capacité Cx et du facteur de perte tgδ..... | 26 |
| II.3.3 : Analyses chimiques..... | 28 |
| II.3.3.1 Analyse spectroscopique IR..... | 28 |
| II.3.3.2 La diffraction par rayon X (DRX)..... | 30 |
| II.3.3.3 Microscope électronique à balayage..... | 32 |
| II.3.4 Analyse thermique..... | 33 |
| II.3.4.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 34 |
| II.3.4.2 Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.)..... | 35 |
| II.3.4.3 Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (D.S.C.)..... | 36 |
| II.3.4.4 Préparations des échantillons..... | 38 |
| II.3.5 Analyse mécanique..... | 38 |
| II.3.5.1 Description de la machine hydraulique..... | 38 |
| II.3.5.2 Caractéristiques techniques de la machine hydraulique..... | 38 |
| II.3.5.3 Module de Young..... | 39 |
| II.3.5.4 Elasticité..... | 39 |
| II.3.5.5 Préparation des échantillons..... | 40 |
| II.3.6 Hydrophobicité..... | 40 |
| II.3.6.1 Description..... | 41 |
| II.3.6.2 : Principe..... | 41 |
| II.3.6.3 Mode opératoire..... | 43 |
| II.4 Conclusion..... | 45 |

Sommaire

Chapitre III : présentation et interprétation des résultats

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction | 46 |
| III.2 présentation, interprétation et discussion des résultats d'essais électriques | 46 |
| III.2.1 Mesure de la résistance | 46 |
| III.2.1.1 Mesure de la résistance transversale | 46 |
| III.2.1.2 Mesure de la résistance superficielle..... | 47 |
| III.2.2 Rigidité diélectrique longitudinale..... | 48 |
| III.2.3 Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $\text{tg } \delta$ | 49 |
| III.2.3.1 Mesure de capacité C_x | 49 |
| III.2.3.2 Mesure du facteur de pertes $\text{tg}\delta$ | 50 |
| III.2.3.3 Calcul de la permittivité électrique ϵ_r et de l'indice de perte $\epsilon_r \cdot \text{tg}\delta$ | 50 |
| III.3 Présentation, interprétation et discussions des résultats d'analyses chimiques..... | 52 |
| III.3.1 Analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB) | 52 |
| III 3.1.1L'analyse morphologique de surface | 52 |
| III 3.1.2 La Microanalyse | 55 |
| III.3.2 Analyse infrarouge | 57 |
| III.3.3 Analyse de diffraction des rayons X (DRX)..... | 58 |
| III.4 Les thermo-grammes de Analyse ATG/DTG/ATD | 62 |
| III.5 Mesure de la rigidité mécanique..... | 67 |
| III.6 Les résultats de mesure de l'hydrophobicité | 69 |
| III.7 Discussion des résultats | 72 |
| III. 8 Conclusion | 74 |

Conclusion Générale

Références bibliographique

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction générale

Dans le domaine du génie électrique, les matériaux isolants, et en particulier les matériaux organiques, sont de plus en plus utilisés dans le fonctionnement des systèmes électriques afin d'assurer la protection des biens et des personnes. Cependant, la durée de vie de ces isolants conditionne celle de l'appareil dans lequel ils sont intégrés. Pour cette raison, plusieurs études sont menées sur différents matériaux isolants, en particulier les polymères, pour comprendre leurs comportements à l'échelle microscopique que macroscopique, notamment sous contrainte électrique, thermique et environnementales.

Dans le domaine de l'engineering, la silicone se voit réserver une place de plus en plus importante, particulièrement dans l'isolation des systèmes électriques. Et dans notre étude, nous nous intéressons aux matériaux silicones, et en particulier à la silicone solide utilisée pour le revêtement des chaînes d'isolateurs haute tension.

L'intérêt porté à ce matériau réside dans le fait qu'il puisse se présenter sous différentes consistances allant de liquide, à plastique dur, en passant par le gel et la gomme, ce qui lui a valu d'être un matériau de choix pour la fabrication d'une grande variété de matériels exploités dans divers domaines ; à savoir sous forme de mastics, colles, joints, additifs anti-moussants, graisses haute performance, etc.

Le but de notre travail est d'étudier les caractéristiques physico-chimiques de la silicone, et de prendre connaissance des différentes techniques utilisées en vue d'améliorer les performances de ce matériau. Pour cela, nous avons opté pour un traitement thermique de court durée soit $T = 100^{\circ}\text{C}$ pendant 100 heures du matériau silicone, dans l'objectif d'améliorer ses propriétés (physique, thermique, mécanique, électrique, ...).

Ce travail nous permettra de mettre en évidence l'effet bénéfique du traitement thermique sur la dérive des propriétés thermiques (cristallisation, fusion) et diélectriques (constante diélectrique et pertes diélectrique) ainsi que l'hydrophobicité et la propriété mécanique à l'attraction du matériau silicone solide, par évaluation et validation de la méthode d'élaboration des échantillons lors de l'utilisation du traitement thermique.

Pour ce faire, ce mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique où sont définies les notions d'isolants et d'isolation, les polymères et les types des polymères, l'hydrophobicité et les différentes techniques de caractérisations physico-chimique et méthodes de mesures.

Le second chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude et présente en détail le matériau étudié ainsi que son élaboration.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation, interprétation et discussion des résultats des essais diélectrique (rigidité, résistivité, résistance, capacité, permittivité et facteur de perte) et mécanique (module de Young), et des mesures physiques (indice d'hydrophobicité), ainsi que les résultats des analyses chimiques (MEB, FTIR, DRX et

Introduction Générale

ATG/DTG/ATD). Ceci, en apportant de la lumière sur le mécanisme de vieillissement de la silicone, sous la contrainte du champ électrique appliqué et l'influence du traitement thermique sur le processus de dégradation de ce matériau.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale

Chapitre I
Recherche
Bibliographique

I.1 Introduction

Les évolutions technologiques et industrielles qu'a connu le génie électrique ces dernières décennies ne seraient possible sans l'utilisation des matériaux isolants de grandes performances. Cet élan technologique nécessite d'apporter, de manière continue, une amélioration de ces matériaux utilisés pour l'isolation électrique. C'est ainsi que les gaz, les liquides et les solides, en particulier les polymères, connus pour leur grande capacité d'isolation électrique, ont envahi le domaine de l'isolation électrique, et c'est comme ça que les matériaux silicones ont trouvé une large application dans ce domaine. On les trouve dans les lignes de transport d'énergie électrique, les câbles, les moteurs électriques, les systèmes électroniques... etc. Elles sont parmi ceux dont le choix et l'emploi posent les problèmes les plus délicats à résoudre dans la conception, la réalisation et l'exploitation des systèmes électrique, vu que ces isolants ont des défaillances dues à de nombreuses raisons. C'est pour cela que des travaux innombrables ont vu le jour, ayant pour seul but de comprendre ces défaillances en prenant en compte les contraintes d'utilisation, mais aussi d'améliorer les paramètres de mise en œuvre.

I.2 Matériaux isolants

I.2.1 Définition [1]

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

Dans le domaine du génie électrique, il est d'usage d'exploiter les isolants pour assurer une séparation électrique entre des conducteurs portés à des potentiels différents afin de diriger l'écoulement du courant dans les conducteurs désirés, mais aussi pour assurer la protection des personnes et des équipements, ou encore, supporter les éléments d'un réseau électrique et les isoler les uns par rapport aux autres et par rapport à la terre, voir même remplir les fonctions de diélectrique dans la conception de condensateurs.

I.3 Types d'isolants [1]

Les isolants électriques sont diversifiés aussi bien en qualité qu'en aspect. On en trouve de très bon, à moins bons, voir même de mauvais isolants. Il existe dans la nature ou bien synthétisés, des isolants gazeux, liquides et solides répondant chacun à un domaine d'intérêt.

I.3.1 Isolants gazeux [2.3]

L'air et les gaz secs, considérés comme de bons isolants, sont dotés des propriétés suivantes :

- ✚ Rigidité diélectrique variable suivant la nature du gaz ;
- ✚ Permittivité faible ;
- ✚ Les gaz sont auto-régénérateurs ;
- ✚ Légers et non inflammables ;
- ✚ Sous une contrainte électrique élevée, les gaz s'ionisent.

Mis à part l'air qui est un bon isolant gazeux naturel, l'hexafluorure de soufre est un excellent isolant électrique. Ce gaz est un composé chimique de soufre et de fluor, de formule chimique SF₆. C'est un gaz inerte, sans odeur et incolore. Sa rigidité diélectrique est 2,5 fois supérieure à celle de l'air. Cette bonne tenue électrique, alliée à sa très bonne stabilité lorsqu'il est traversé par un arc électrique (ionisation très faible), en fait un matériau de choix pour l'isolement des disjoncteurs Haute tension. Plus généralement, il est utilisé dans les matériels des postes électriques. Même usagé, l'hexafluorure de soufre demeure intéressant, car il a la particularité d'admettre le recyclage en grande partie par l'industrie électrique.

I.3.2 Isolants liquides [4]

Les liquide diélectrique sont généralement utilisés en association avec des solides (transformateurs, condensateurs, câbles). Leur rôle est de se substituer aux vacuoles qui sont le siège de décharges partielles. L'utilisation des isolants liquides a pour but d'améliorer le pouvoir de coupure de certains appareils électriques par l'amélioration des conditions d'extinction de l'arc électrique, mais aussi d'assurer une bonne isolation électrique et permettre un bon refroidissement.

Le pyralène est une huile synthétique notamment exploitée comme isolant dans les industries électriques et électroniques, autrefois utilisé pour l'isolation et le refroidissement des transformateurs. Mais son utilisation tend à disparaître à cause des risques qu'il présente. Sous l'effet de la chaleur, il dégage du dioxyde, ce qui le rend dangereux. Les pyralènes sont reconnus pour être toxiques, écotoxiques et reprotoxiques. Ils sont d'ailleurs classés comme cancérogènes probables [5].

Ce dernier est alors remplacé par l'huile minérale, en particulier dans les transformateurs. Cette huile provient du raffinage du pétrole brut, lequel, à l'état naturel, est un mélange complexe d'hydrocarbures dont les chaînes variant en longueur déterminent sa viscosité [6].

L'huile synthétique, quant à elle n'est pas d'origine naturelle. Cette huile est fabriquée (ou synthétisée) à partir de n'importe quelle source de carbone et d'hydrogène, comme l'huile végétale ou l'éthylène. C'est un produit pur, exempt de contaminants et de cire, rigoureusement uniforme, et dont la longueur des chaînes de molécules correspond parfaitement à la viscosité recherchée, ce qui offre un produit absolument homogène [5].

L'huile synthétique a comme premier avantage d'offrir une gamme de températures de fonctionnement beaucoup plus étendue que l'huile minérale. Ainsi, en général, cette dernière peut devenir solide à partir de -30 °C , alors que la synthétique coule encore à -50 °C [5].

La chaleur constitue un des pires ennemis de l'huile. Ainsi, au-dessus de 245 °C , l'huile minérale se volatilise rapidement en formant vernis, cambouis et goudron tout en perdant alors ses qualités lubrifiantes, tandis que la synthétique conserve ses propriétés jusqu'à 370 °C [6].

Contrairement à l'huile minérale, qui a tendance à perler sur le métal à très haute température, l'huile synthétique a plutôt la caractéristique de mieux y adhérer et, ce faisant, elle dissipe mieux la chaleur [6].

Un autre bon isolant liquide qui ne manque pas d'intérêt en raison de son bas prix, est l'eau pure. Si l'eau usuelle est conductrice, une eau parfaitement pure est un très bon isolant. On en fabrique des résistances à eau qui sont appropriées pour les applications demandant une grande capacité calorifique, telle que les résistances de charge ou résistance de limitation de courant. Des résistances spécifiques de $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ peuvent être atteintes avec de l'eau distillée. Cependant la difficulté de garder une eau très pure rend toute utilisation industrielle difficile [4].

I.3.3 Isolants solides

L'origine des isolants solides est minérale, organique ou résineuse :

Les isolants d'origine minérale sont des substances siliceuses et calcaires, solides à la température ordinaire, incombustibles et supportant des températures élevées, à l'exception des hydrocarbures (verre, produit céramique,...) [7.8.9.10].

Les isolants d'origine organique sont généralement des substances fibreuses à base de cellulose. Ces matériaux ont une bonne résistance mécanique, ils sont combustibles et ne supportent pas des températures supérieures à 100 °C sans perdre leurs propriétés mécaniques et diélectriques (cellulose, silicone) [11].

Les isolants d'origines résineuses sont généralement des matières organiques naturelles ou synthétiques qui peuvent se présenter à l'état solide, thermoplastique ou plastique (caoutchouc,...) [11].

On en trouve un choix très varié répondant à diverses utilisations, telles que [8.9] :

- ✚ le verre, utilisé pour la confection des isolateurs de lignes haute tension ;
- ✚ la céramique, très utilisée pour les matériels HTB des postes électriques ;
- ✚ la plupart des plastiques, en particulier polyéthylène sous sa forme réticulée (XLPE) et PVC, tous deux utilisés pour l'isolation des câbles ;
- ✚ le Polypropylène, utilisé en particulier dans les condensateurs en HTA ou HTB ;
- ✚ le mica, qui n'est guère plus utilisé de nos jours dans l'industrie électrotechnique ;

- ✚ la bakélite, autrefois très utilisée pour l'appareillage électrique basse tension ;
- ✚ le téflon, utilisé pour certaines pièces des disjoncteurs à haute tension.
- ✚ certains matériaux sous forme cristalline pérovskite comme le PZT qui sont actuellement en cours de développement pour être utilisés comme condensateur à capacité variable.

Le verre, les céramiques et certains polymères, en particulier la silicone, sont les matériaux de choix pour la fabrication des isolateurs de traversée en haute tension, en raison des performances qu'offrent ces matériaux face aux contraintes électrique, mécanique, thermique et environnementales auxquelles sont exposés ces systèmes.

➤ **Le Verre [7.9.10]**

Le verre est un alliage dur, fragile (cassant) et transparent à la lumière visible. C'est un corps solide constitué d'oxyde de silicium (silice SiO_2) et de fondants, le constituant principal du sable. Le verre est un matériau amorphe qui présente un désordre structural important et un phénomène de transition vitreuse. En dessous de sa température de transition, qui est très élevée, le verre se présente à l'état vitreux. En génie électrique, il est spécialement utilisé pour la fabrication des isolateurs de lignes haute tension.

➤ **La Porcelaine [7.8]**

La porcelaine est un produit céramique obtenu à partir d'un mélange de minéraux qui, après cuisson, se vitrifie pour former une pâte blanche, translucide et sonore. Les céramiques possèdent généralement une grande résistance mécanique, une faible densité, une forte dureté et une résistance élevée à l'usure. Elles gardent leur solidité même à des températures très élevées, résistent aux chocs thermiques et ont une forte résistance au vieillissement et aux agressions climatiques ou chimiques. Elles ont généralement une conductivité thermique faible. Elles sont opaques (céramiques cristallines) ou translucides (verres amorphes).

Les céramiques sont d'excellents isolants électriques, ils sont utilisés par exemple comme isolateurs pour circuits électriques à haute tension. **L'Alumine** (oxyde d'aluminium Al_2O_3) est utilisée pour cette fin.

Beaucoup de céramiques intéressent le domaine du génie électrique, certaines deviennent des supraconducteurs dans certaines conditions, comme des températures extrêmement basses, et bien d'autres sont recherchées pour les caractéristiques offertes, telles que:

- ✚ **Le Carbure de silicium ou carborundum SiC** : a une grande dureté, bonne résistance aux chocs thermiques, grande conductivité thermique, faible dilatation thermique, excellente inertie chimique. Il est utilisé dans la fabrication des résistances chauffantes.
- ✚ **La Cordiérite (silicate alumineux ferromagnésien)** : a une bonne résistance aux chocs thermiques, bonne conductivité thermique. Elle est utilisée comme isolant électrique.

- ✚ **Le Nitrure de bore NB** : a une haute conductivité thermique, faible dilatation thermique, excellente résistance aux chocs thermiques, haute résistance diélectrique, faible constante diélectrique, inerte chimiquement, transparent aux micro-ondes, facilement usinable. Il est utilisé comme isolant électrique à très hautes températures, gaines de thermocouples, supports de résistances, lubrifiant à haute température.
- ✚ **L'Oxyde magnétique de fer Fe_3O_4** . Il est utilisé dans les transformateurs et le stockage magnétique des données.
- ✚ **Les Pérovskites** : elles constituent une vaste famille de matériaux cristallins de formule $(A)(B)O_3$ comme $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ ou $(PbSr)TiO_3$, $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$. Elles sont utilisées comme diélectriques pour la fabrication de condensateurs multicouches, thermistances, transducteurs piézoélectriques.
- ✚ **La Stéatite (silicate de magnésium $(SiO_4)Mg_2$)** : à une bonne résistivité électrique. Elle est utilisée comme isolant électrique.

➤ Les polymères

Sont des macromolécules qui se présentent sous forme de fibres naturelles végétales (cellulose) ou animales (collagène, kératine), protéines ou encore de matières plastiques (les caoutchoucs naturels (latex) et artificiels). Ce sont des matériaux légers et souples. Ils ne sont stables qu'à des températures modérées et la plupart des polymères se dégradent à des températures élevées. Ce sont de bons isolants électriques et thermiques, sauf cas particuliers.

Les polymères de synthèse sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels et en particulier le génie électrique où ils occupent une place importante dans l'industrie du câble et des systèmes d'isolateurs en haute tension.

I.4. Matériaux polymères

I.4.1. Définition

On appelle polymère, ou macromolécule, une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères, reliées par des liaisons covalentes, type forces de Van der Waals. Les molécules de polymères sont de longues chaînes carbonées appelées squelette du polymère. Leur nombre d'atomes constitutifs est le plus souvent supérieur à 1000 ; leurs masses molaires varient généralement de 10^4 à 10^7 g/mol et la longueur de la chaîne peut atteindre 10 μ m (figure I.1).

On parlera d'homopolymère ou de copolymère, selon que celui-ci soit constitué de motifs monomères tous identiques ou non, respectivement [12]. Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) tels que les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines..., ou d'origine synthétique tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, l'EPDM, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides [12.13].

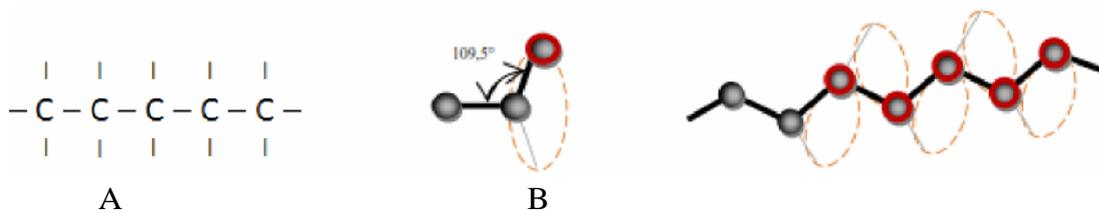


Figure I.1 A : représentation bidimensionnelle la plus simple d'une chaîne polymère

I.4.2. Types des polymères

En fonction de leurs propriétés, les polymères sont divisés en trois types : Les polymères thermoplastiques (qui peuvent être partiellement cristallisés), les polymères thermodurcissables et les élastomères [12.13.14.15].

I.4.2.1 Les thermoplastiques

Sont constitués de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur d'où le terme «thermoplastique». C'est le cas du PE et PVC.

I.4.2.2 Les thermodurcissables

Sont constitués de chaînes linéaires réticulées entre elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible. Parmi ces matériaux les résines époxydes.

I.4.2.3. Les élastomères

Sont des polymères de haute masse moléculaire et à chaînes linéaires faiblement réticulées (1% des monomères sont pontés). L'EPDM en est un exemple.

Les thermoplastiques, comme les thermodurcissables et les élastomères, présentent des comportements différents, en fonction de la température ; Ils sont vitreux (cassant) à $T < T_g$ (T_g étant la température de transition vitreuse) ou caoutchouteux à $T_g < T < T_f$ (T_f , la température de fusion). Cependant à $T_f < T$ (T_f voisine de $1,4 T_g$) les thermoplastiques sont visqueux, alors que les thermodurcissables ne fondent pas en raison de la présence des liaisons fortes entre molécules. Il n'y a pas d'écoulement visqueux, seulement décomposition à plus haute température. Les élastomères, quant à eux, deviennent rigides et trop fragiles par réticulation.

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. Ils présentent un comportement vitreux lorsqu'ils sont amorphes, des caractéristiques de fibres lorsqu'ils sont cristallisés, mais également un comportement viscoélastique. Ces différents états dépendent principalement de la nature chimique du polymère et de la température. La nature chimique des macromolécules est liée à leur origine qu'elle soit naturelle ou synthétique.

Leur structure, leur masse moléculaire, leur caractère linéaire ramifié ou non, réticulé ou non, déterminent fortement leurs propriétés physico-chimiques [12].

I.5 Hydrophobicité

I.5.1 Définition

L'hydrophobie de tout matériau est sa résistance à l'écoulement de l'eau sur sa surface. Un matériau est hautement hydrophobe si sa surface résiste à l'eau qui coule sur elle et est moins hydrophobe si l'eau coule abandonnée sous forme de pistes sur sa surface. Une surface hydrophobe est hydrofuge, en contraste avec une surface hydrophile qui est facilement mouillée.

Le caractère hydrophobe d'un matériau peut être décrit en utilisant l'angle de contact sur la surface du matériau (θ_c) que fait une goutte de liquide quand elle entre en contact avec cette surface solide; cet angle est une mesure de la mouillabilité de la surface. Le matériau qui est facilement mouillable permet à l'eau de toucher une grande surface et donc fait un angle inférieur à 90° de contact; un matériau hydrophobe permet un contact inférieur de sa surface avec la goutte d'eau et fait un angle de contact supérieur à 90° , comme représenté sur la (figure I.2).

L'angle de contact donne des informations sur les énergies de surface, la rugosité de surface, et l'hétérogénéité de la surface. L'angle de contact est également une mesure de la contamination de surface. Le caractère hydrophobe de la surface du matériau isolant est souvent évalué quantitativement par la valeur de l'angle de contact formé entre la goutte d'eau et la surface du matériau, ce qui est une représentation directe de la tension entre les interfaces d'eau et les atomes du matériau [16]. La forme de la goutte de liquide dépend de la nature de la matière solide et de l'état physique et chimique de sa surface.

Il convient également de noter que le terme "hydrophobe" représente la résistance à l'eau, cependant, il est généralement utilisé pour représenter la résistance à un liquide.

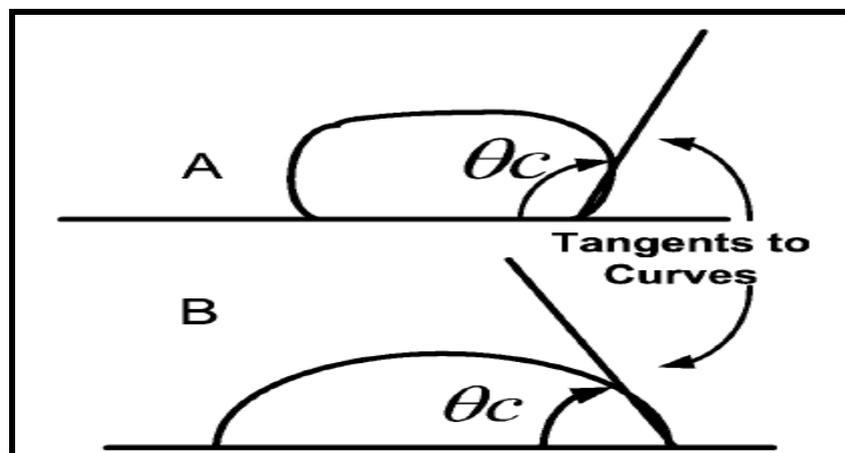


Figure I.2 La forme d'une gouttelette liquide sur un matériau

(A) surface hydrophobe et (B) surface moins hydrophobe.

I.5.2 Importance de hydrophobicité pour les isolateurs en polymères

L'inconvénient le plus évident de la réduction de l'hydrophobicité dans les isolants électriques est une augmentation de l'activité du courant de fuite surfacique, en conséquence, l'augmentation de la sécheresse de la surface. Ce fait est connu comme un facteur de performance de l'isolation pour les isolateurs en céramique, mais pour les polymères isolantes, la réduction ou la perte d'hydrophobie peut provoquer d'autres effets secondaires, car l'hydrophobicité affecte les isolateurs en matériaux polymères à base de silicium, la perte d'hydrophobie provoque une réduction de la performance de l'isolation électrique ainsi que sa tenue à la pollution. Aussi cette perte d'hydrophobicité influence de manière évidente le processus de vieillissement des isolateurs [16].

La (Figure I.3) met en évidence ce qui se passe avec une activité de courant de fuite sur la surface d'un matériau à forte perte d'hydrophobie au cours d'une pluie, Les pistes d'eau représentées sur la (Figure I.3 A) offrent un chemin continu clair pour le courant dans des conditions de pluie; de toute évidence, cela peut facilement conduire à un contournement provoquant une dégradation importante.

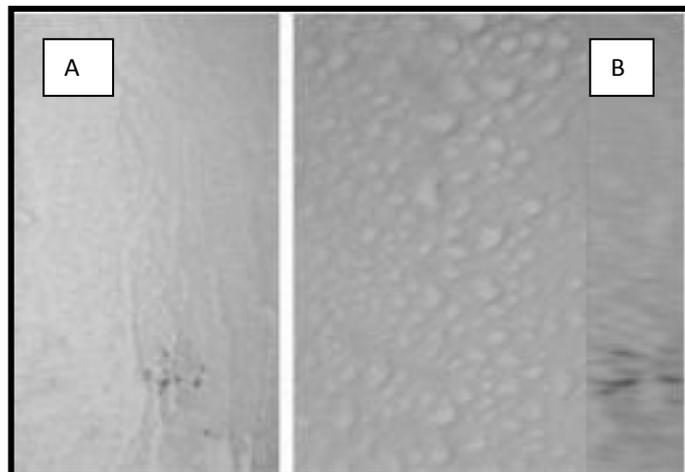


Figure I.3 Le caractère hydrophobe de deux plaques de caoutchouc silicone différentes
 (A) Perte extrême d'hydrophobie
 (B) Bonne hydrophobie

I.5.3 Mesure de l'hydrophobicité

La mesure de l'hydrophobicité est basée sur le calcul de ce qui est appelé « l'angle de contact ». Nous allons ici donner des éléments qui permettent de définir le niveau d'hydrophobicité d'un matériau donné (Figure I. 4). Avant tout, il faut savoir comment calculer l'angle de contact entre une goutte et un solide. Young a ainsi défini en 1805 que le cosinus de cet angle dépend des tensions solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur par cette formule

$$\cos \theta = \frac{Y_{sv} - Y_{sl}}{Y_{lv}} \dots\dots\dots (I.1)$$

Ou : γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} désignent respectivement la tension superficielle des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur en Newton par mètre ($N.m^{-1}$).

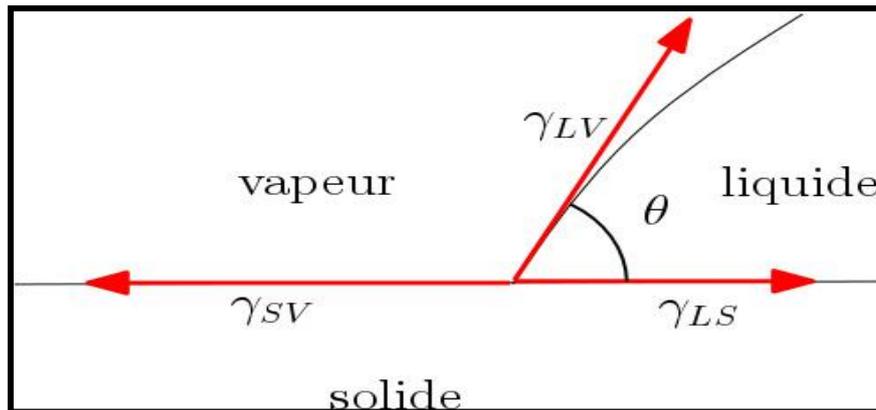


Figure I.4 schéma de la méthode de calcul de l'angle de contact

Si on pose une goutte d'eau sur un matériau et qu'elle le rejoint avec un angle supérieur à $\pi/2$ ($=90^\circ$), ce matériau est hydrophobe. De plus, l'eau (même si ce matériau est poreux en plus d'être hydrophobe) ne s'imprènera pas, on parle alors de mouillage faible. Ainsi on peut voir que pour un solide hydrophobe $\cos\theta < 0$ et $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$

Si l'angle de contact est supérieur ou égal à $5\pi/6$ ($=150^\circ$), alors le matériau est superhydrophobe.

Quand l'indice S tend vers l'indice V (si le substrat s'apparente à de l'air), alors l'angle de contact tend vers π ($=180^\circ$) et on parle de caléfaction. Cela est dû la plupart du temps à la formation de vapeur entre le liquide et le solide. On parle alors de mouillage nul.

A l'inverse, si l'angle de contact est inférieur à $\pi/2$ ($=90^\circ$), on parle alors de mouillage important et le matériau est considéré comme hydrophile : l'eau pourra imprégner le matériau si ce dernier est poreux.

On remarque donc que plus l'angle de contact est élevé, plus l'hydrophobicité d'un matériau est élevée (Figure I.5).

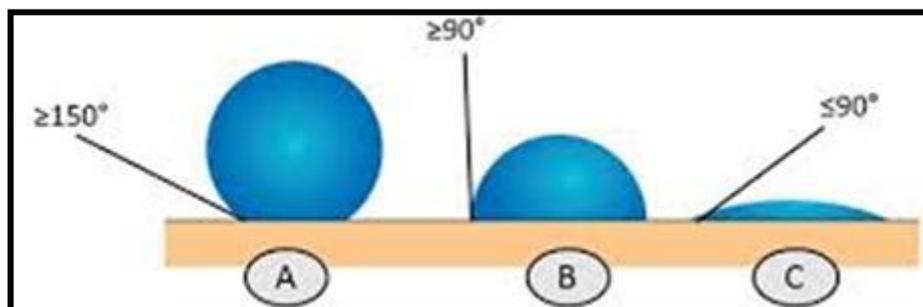


Figure I.5 schéma montrent les différents angles de contact

A : goutte sur un matériau super-hydrophobe

B : goutte sur un matériau hydrophobe

C : goutte sur un matériau hydrophile

La loi de Young définit donc une seule valeur d'angle de contact. Mais, en réalité, d'autres scientifiques ont montré que ce calcul d'angle à valeur unique pose problème car il existe pour chaque matériau toute une plage de valeurs comprises entre l'angle d'avancée (la plus grande valeur) et l'angle de reculée (la plus petite valeur). L'écart entre ces valeurs est appelé hystérésis et est dû aux imperfections du solide. L'hystérésis est la cause de l'accrochage du liquide au solide.

I.5.4 La prise en compte de la rugosité du matériau

Après Young, Wenzel et Cassie [17.18] ont repris sa méthode de calcul mais ont montré que l'angle de contact peut être modifié par la rugosité d'une surface. Pour en tenir compte, le modèle de Wenzel et celui de Cassie-Baxter permettent de calculer l'angle de contact entre un liquide et un matériau rugueux.

➤ **Modèle de Wenzel [18]**

Le modèle de Wenzel a été admis en 1936. Il admet qu'une goutte posée sur une surface rugueuse épousera la rugosité du matériau. Ainsi, si on appelle $\cos\theta^*$ le cosinus de l'angle de contact de la goutte sur un matériau rugueux, Wenzel considère que $\cos\theta^* = r \cos\theta$ où r est la rugosité.

$$r = \frac{\text{surface réelle}}{\text{surface apparente}} \dots\dots\dots (I.2)$$

Et $\cos\theta$ est le cosinus de l'angle de contact calculé à partir de la formule de Young.

Remarque : Cependant, même si ce modèle prend en compte l'augmentation de l'angle de contact pour un matériau à surface rugueuse ($\theta^* > \theta$ car $r > 1$), on notera que dans le cas d'un matériau hydrophobe ($\theta > 90^\circ$), il suppose qu'un matériau très rugueux pourrait ainsi facilement atteindre un angle de contact de 180° (= mouillage nul), ce qui n'a jamais été observé.

➤ **Modèle de Cassie-Baxter [17]**

Le modèle de Cassie-Baxter admis en 1944 suppose, lui, que les gouttes n'épousent pas les rugosités du matériau mais restent au sommet de ces aspérités. Il y aura donc de l'air sous la goutte, entre les aspérités. Pour comprendre la formule de Cassie-Baxter il faut définir ϕ_S qui désigne la fraction de la surface sur laquelle est posée l'eau (surface posée sur le matériau/surface totale recouverte) et ϕ_{air} fraction d'interface avec l'air. On a donc, $\phi_S + \phi_{air} = 1$.

Selon la loi de Cassie-Baxter $\cos\theta^* = -1 + \phi_S (\cos\theta + 1)$ où $\cos\theta^*$ définit toujours le cosinus de l'angle de contact qui prend en compte la rugosité et $\cos\theta$ est le cosinus de l'angle de contact calculé à partir de la formule de Young. Cette formule est donc très différente de celle de Wenzel car le mouillage nul ne peut être atteint à cause de ϕ_S , la fraction solide supportant la goutte. Mais comme dans le modèle de Wenzel, elle prend bien en compte certains paramètres (l'augmentation de l'angle de contact pour un matériau à surface rugueuse dans le cas d'un matériau hydrophobe).

➤ INDICE d'HYDROPHOBICITÉ (HI)

L'indice d'hydrophobicité (HI), est obtenu en mesurant l'angle de contact entre la surface de l'échantillon et les gouttelettes d'eau, en utilisant un microscope optique. La corrélation de la HI avec l'angle de contact θ est représentée dans le (**tableau I.1**).

| HI | Description |
|----|---|
| 1 | Seules des gouttelettes discrètes sont formées. $\theta > 80^\circ$ pour la majorité des gouttelettes |
| 2 | Seules des goutteles discrètes sont formées. $50^\circ < \theta < 80^\circ$ |
| 3 | Seules des gouttelettes discrets sont formées. $20^\circ < \theta < 50^\circ$. elles ne sont plus circulaires |
| 4 | Des gouttelettes discrètes et des traces mouillées de rigoles d'eau sont observées (c.a.d $\theta = 0^\circ$). Zones complètement mouillées $< 2 \text{ cm}^2$. Elles couvrent $< 90\%$ de la surface testée. |
| 5 | Quelques zones complètement mouillées $> 2 \text{ cm}^2$, qui couvrent moins de 90% de la surface testée. |
| 6 | zones mouillées qui couvrent $> 90\%$, c'est à dire de petites zones non mouillées (taches / traces) sont toujours observées. |
| 7 | film d'eau continu sur toute la zone testée. |

Tableau I.1 indice d'hydrophobicité HI

I.6 Caractérisations physico-chimique et méthodes de mesures

I.6.1 Caractérisations physique

I.6.1.1 Rigidité diélectrique

On appelle rigidité diélectrique d'un isolant la tension qui provoque la perforation d'un centimètre d'épaisseur de l'isolant.

La rigidité diélectrique d'un matériau isolant est la valeur du champ électrique auquel il faut le soumettre pour qu'il en résulte une perforation qui le rende inapte à remplir ultérieurement sa fonction. De façon pratique, la rigidité diélectrique est définie comme étant le rapport entre la tension à laquelle se produit une perforation dans les conditions d'essai spécifiées et la distance entre les deux électrodes auxquelles est appliquée la tension.

Suivant les positions relatives des conducteurs et de la surface des matériaux on distingue:

I.6.1.1.1 Mesure de la rigidité électrique [21.22]

L'essai de rigidité diélectrique est destiné à éprouver les éléments isolants des composants et des différents sous-ensembles constituant un équipement électrique, et à vérifier que les lignes de fuite entre points et entre points et la masse sont convenablement dimensionnées suivant la technologie employée.

L'essai de rigidité diélectrique consiste à appliquer une tension (continue ou alternative) entre deux points du système (ex : l'air ou autres matériaux isolants) et vérifier qu'il n'y a pas un courant de fuite supérieur à la valeur nominale admissible dû à des phénomènes de claquage ou de décharges disruptives. La sanction de défaut est déterminée par l'analyse de la forme, de l'amplitude et du temps de maintien du courant fourni par le générateur à l'élément en teste et par comparaison avec une consigne déterminée.

I.6.1.1.1 Rigidité longitudinale

La rigidité diélectrique longitudinale d'un matériau isolant est obtenue entre deux conducteurs plans (électrodes planes) situés sur une même surface de cet isolant. La rigidité diélectrique longitudinale dépend peu de la nature de l'isolant, mais beaucoup plus de son état de sécheresse et de propreté. En effet dans la plupart des cas, l'amorçage entre les conducteurs se produit d'abord dans le milieu ambiant au voisinage de la surface du matériau. Ce n'est que dans certains cas, par exemple celui des matériaux ayant subi une immersion prolongée dans l'eau ou essayés à température élevée, que l'amorçage intéresse réellement l'isolant et provoque une destruction nette de sa surface (carbonisation) le rendant inapte à supporter de nouvelles contraintes.

La tension de contournement d'une surface isolante est mesurée, pour une distance inter électrode 'd' entre les deux électrodes, par la méthode de la montée rapide de la tension jusqu'à contournement de l'isolant (plaque). La rigidité longitudinale est alors déterminée par la relation.

$$E_1 = \frac{U_{\text{contournement}}}{d} \dots \dots \dots (I. 3)$$

La Figure (I.6) illustre le schéma de principe de la mesure de la tension de contournement d'une surface isolante.

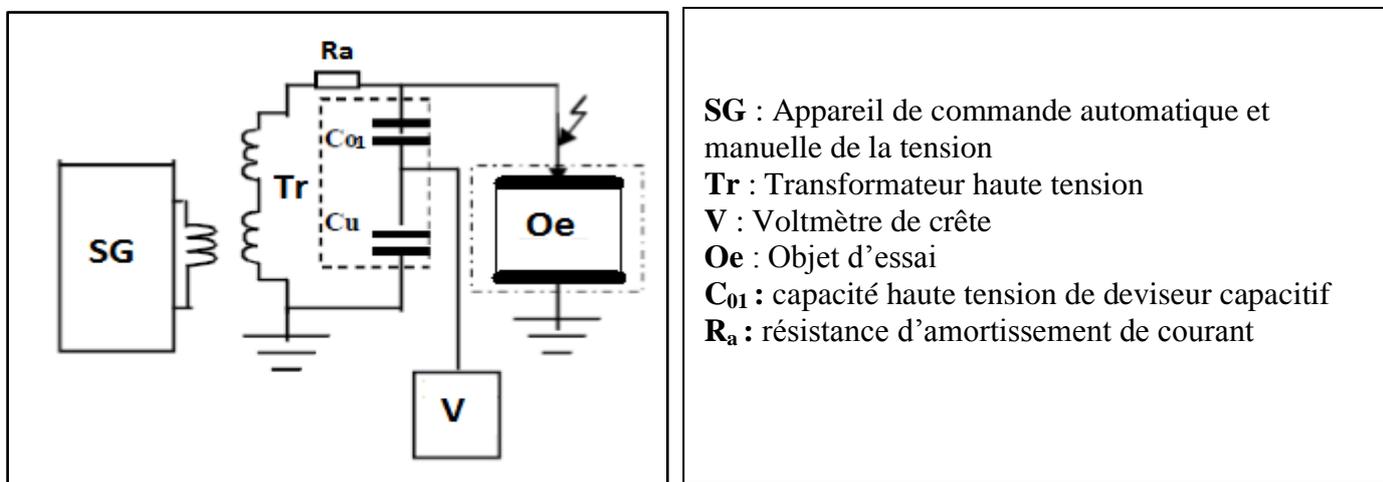


Figure I.6 circuit de mesure de la tension de contournement d'une surface isolante

I.6.1.1.2 Rigidité transversale

La rigidité diélectrique transversale d'un matériau isolant est obtenue entre deux conducteurs plans (électrodes planes) située de part et d'autre des surfaces de cet isolant. La rigidité diélectrique transversale dépend de la nature de l'isolant. La tension de perforation de l'épaisseur de l'isolant est mesurée, pour une distance d'inter électrodes (épaisseur de la plaque isolante), par la montée rapide de la tension jusqu'à perforation de l'isolant.

La rigidité diélectrique transversale est alors déterminée par la relation

$$E_t = \frac{U_{\text{perforation}}}{d} \dots\dots\dots (I.4)$$

La (Figure I.7) illustre le schéma de principe de la mesure de la tension de perforation de l'isolant.

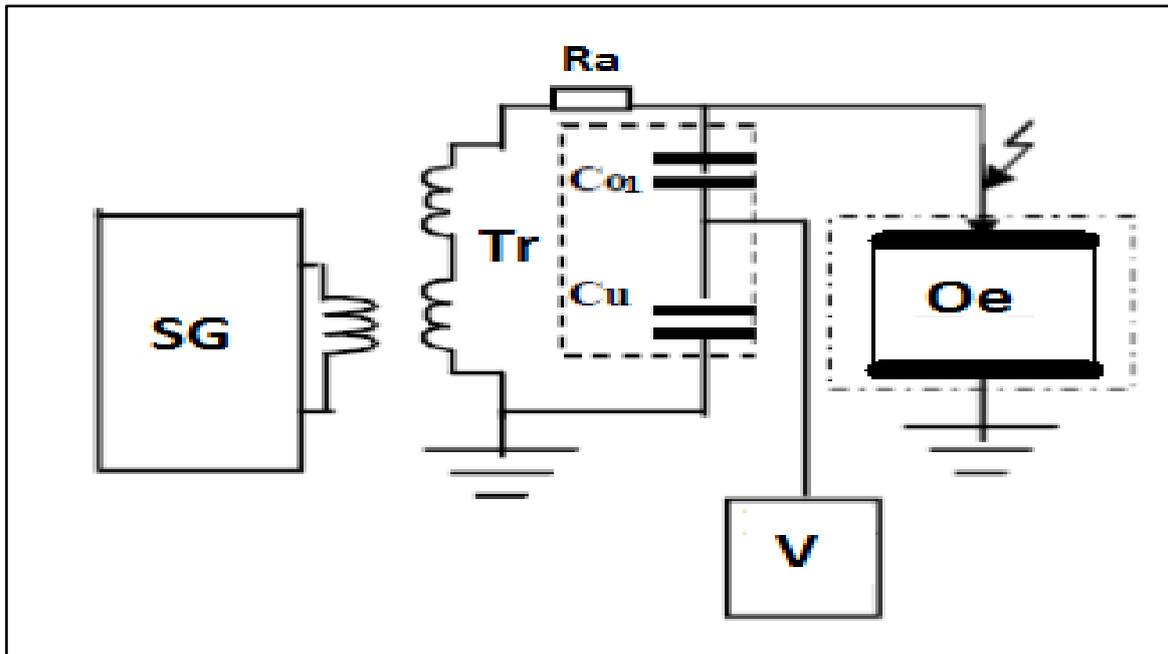


Figure I.7 Circuit de mesure de la tension de claquage d'un matériau isolant

- SG** : Appareil de commande automatique et manuelle de la tension
- Tr** : Transformateur haute tension
- V** : Voltmètre de crête
- Oe** : Objet d'essai
- C₀₁** : capacité haute tension de diviseur capacitif
- R_a** : résistance d'amortissement de courant

I.6.1.2 Facteur de perte, Capacité et Permittivité

I.6.1.2.1 Mesure du facteur de pertes $\text{tg}\delta$ par la méthode du pont de Schering

[23.24.25.26.27]

Le pont de SCHERING (figure I.8) permet la mesure de la capacité et du facteur de perte d'isolation (condensateur, câbles, isolateurs, bornes de traversées, isolants, etc.) en tension alternative.

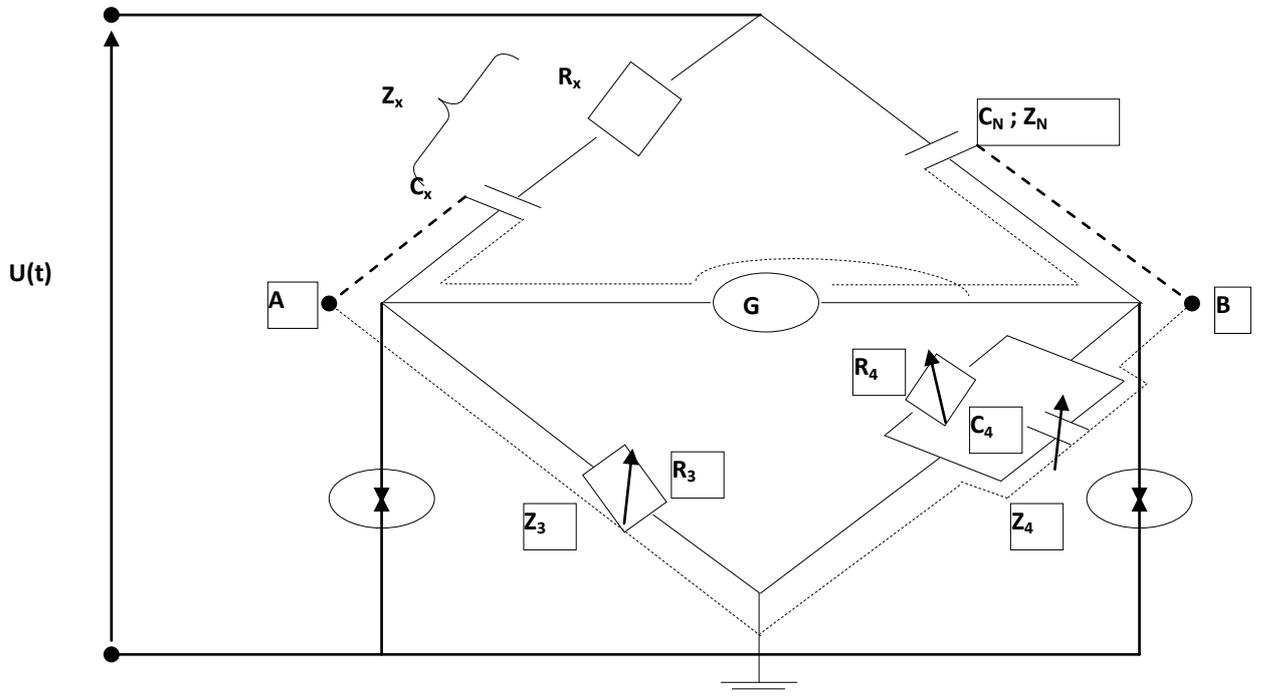


Figure I.8 Schéma de principe du pont de Schering

I.6.1.2.1.1 Impédance de branche

L'impédance de l'objet d'essais

$$Z_x = R_x + \frac{1}{j\omega C_x} \dots \dots \dots (I. 5)$$

$$Z_x = \frac{1}{j\omega C_x} (1 + jtg_x) \dots \dots \dots (I. 6)$$

Avec : $tg\delta_x = \omega \cdot R_x \cdot C_x \dots \dots \dots (I. 7)$

$$Z_N = \frac{1}{j\omega C_N} \dots \dots \dots (I. 8)$$

Z_N : Impédance de la capacité étalon de facteur de perte faible.

$$Z_3 = \dots \dots \dots (I. 9)$$

Et
$$Z_4 = \frac{R_4 \cdot (\frac{1}{j\omega C_4})}{R_4 + \frac{1}{j\omega C_4}} \dots \dots \dots (I. 10)$$

A l'équilibre : $I_G = 0$

D'où : $Z_x \cdot Z_4 = Z_N \cdot Z_3 \dots \dots \dots (I. 11)$

En remplaçant les expressions des impédances et en égalant les parties réelles et imaginaires, on trouve :

$$C_x = \frac{R_4}{R_3} \cdot C_N \dots \dots \dots (I. 12)$$

$$\operatorname{tg} \delta_x = w \cdot R_x \cdot C_x = \frac{w R_3 \cdot C_x \cdot C_4}{C_N} \dots \dots \dots (I.13)$$

$$\Rightarrow \operatorname{tg} \delta = w \cdot R_4 \cdot C_4 \dots \dots \dots (I.14)$$

I.6.1.2.1.2 Mesure de la constante diélectrique ϵ_r

$$C_x = \epsilon_r \cdot C_0 \Rightarrow \epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \dots \dots \dots (I.15)$$

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{s}{a} \dots \dots \dots (I.16)$$

D'où :

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} = \frac{C_x}{\epsilon_0 \cdot \frac{s}{a}} = \frac{C_x \cdot a}{\epsilon_0 \cdot s} \dots \dots \dots (I.17)$$

I.6.1.2.1.3 Le pont à transformateur différentiel [28]

La capacité C_x et C_N sont placés dans la branche H.T. La branche basse tension est remplacée par les bobinages w_1 et w_2 du transformateur, le troisième bobinage du transformateur est connecté à l'indicateur zéro.

Le pont est en équilibre si

$$C_x = \frac{w_1}{w_2} \cdot C_N \dots \dots \dots (I.18)$$

Le nombre de spire du w_1 est fixé à 4 positions de sorte que le rapport à choisir soit de 0,1 ; 1 ; 10 ou 100.

Le bobinage w_2 donne des positions de réglage variables.

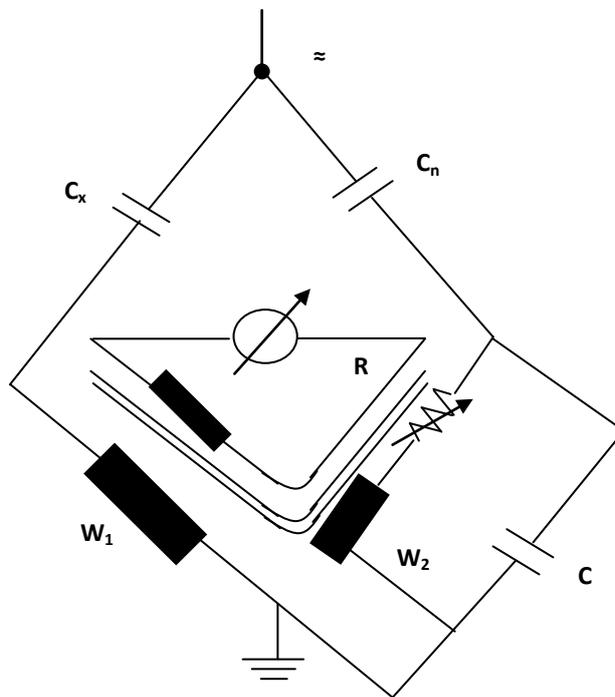


Figure I. 9: Schéma de principe du pont de Schering à transformateur différentiel

Pour déterminer $\text{tg}\delta$, des résistances et des capacités variables sont ajoutées au pont. Le facteur de perte est donné par : $\text{tg}\delta = W.C.R$. Le réglage de C et R donne la valeur de $\text{tg}\delta$ à 50 ou 60 Hz. Trois positions donnent $W_c = 0,1$ ou 1 ou 10 ; R permet l'ajustage fin.

Exemple : $\text{tg}\delta = 47,5 \cdot 10^{-4}$

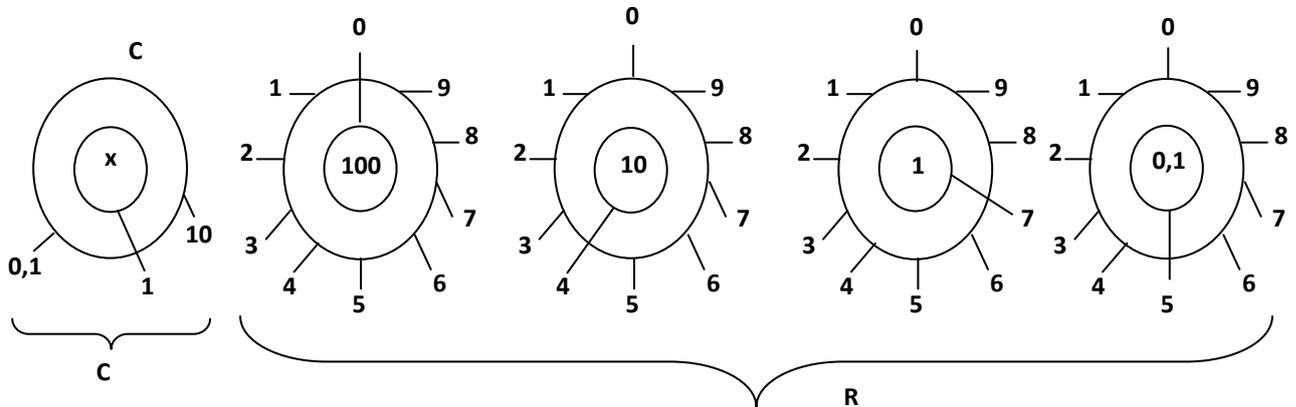


Figure I 10 Exemple de réglage du pont de Schering à transformateur différentiel

I.6.1.3 Résistance et Résistivité

I.6.1.3.1 Mesure de la résistance transversale

La résistance transversale R_t mesurée entre deux électrodes appliquées sur deux faces opposées d'un échantillon, est le quotient de la tension continue appliquée aux électrodes par la partie du courant qui traverse l'isolant entre ces électrodes.

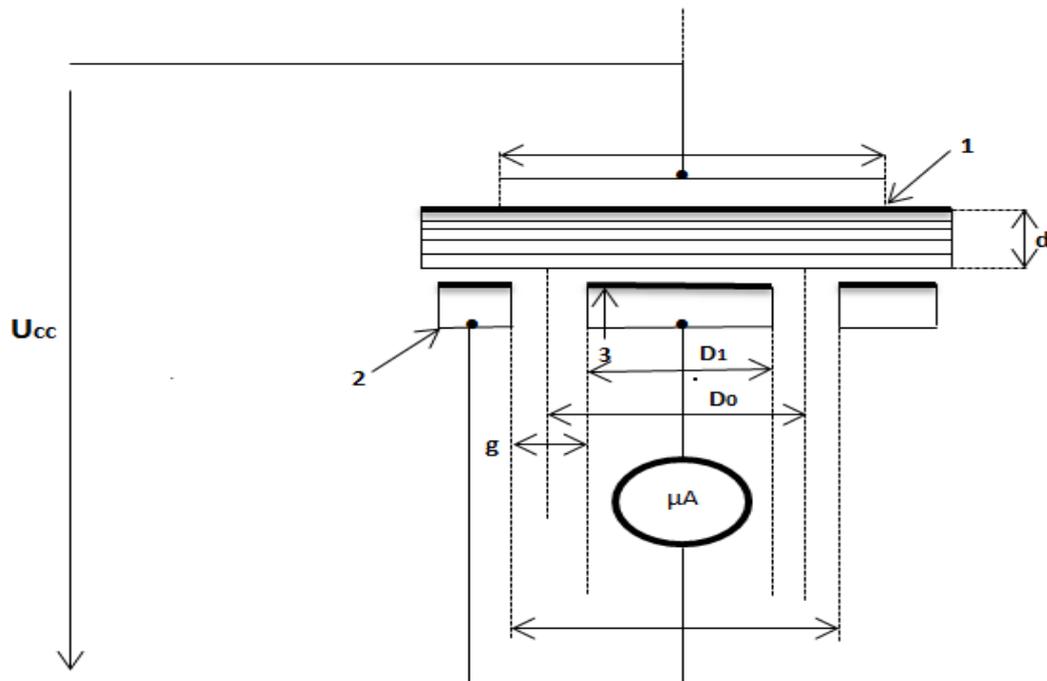


Figure I 11 Schéma de mesure de la résistance transversale

- 1: électrode.
- 2: anneau de garde servant à éliminer, de la mesure, les courants de surface.
- 3: contre-électrode.

I.6.1.3.2 Mesure de la résistivité transversale [21]

La résistance transversale d'un matériau ρ_t est le quotient du gradient de potentiel par densité de courant qui le traverse, ce qui donne :

$$\rho_t = S_t \cdot \frac{R_t}{d} \dots \dots \dots (I. 19)$$

Où $S_t = \frac{\pi D_0^2}{4} \dots \dots \dots (I. 20)$

$$D_0 = \frac{(D_1 + D_2)}{2} \dots \dots \dots (I. 21)$$

I.6.1.3.3 Mesure de la résistance superficielle

La résistance superficielle R_s mesurée entre deux électrodes appliquées sur la même face d'un échantillon est le quotient de la tension continue appliquée aux électrodes par la partie du courant à travers la mince couche d'humidité (pollution) qui pourrait exister à la surface de l'isolant et dans les couches superficielle de ce dernier.

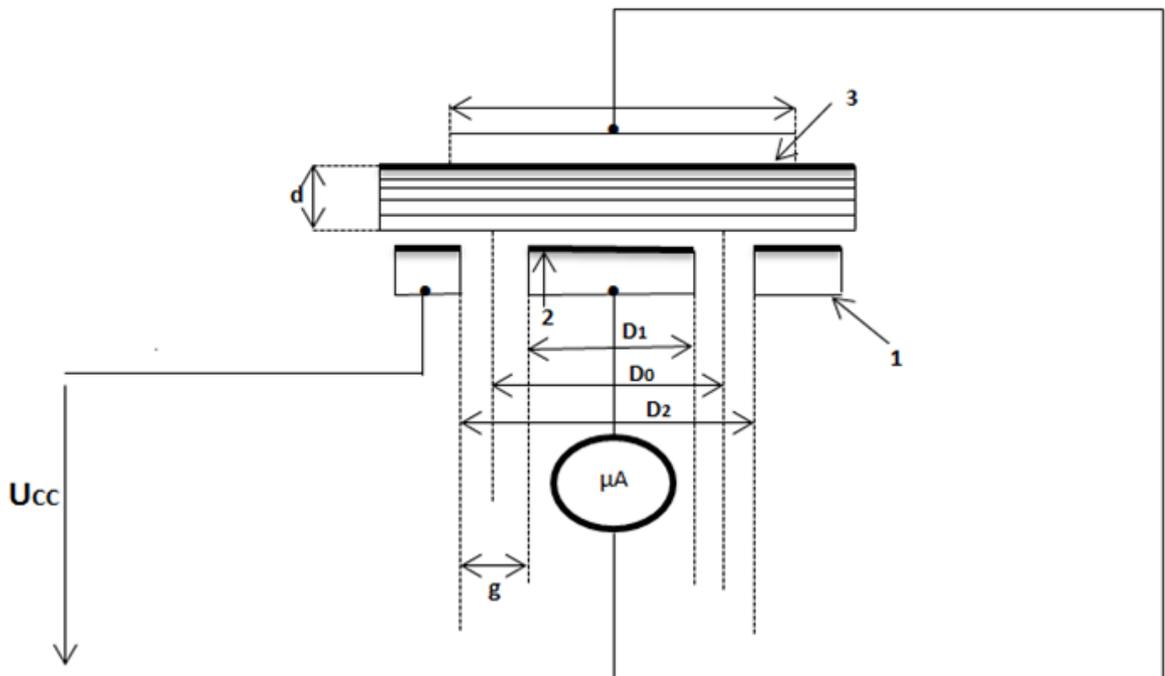


Figure I 12 Schéma de mesure de la résistance superficielle

- 1: électrode
- 2 : contre-électrode
- 3: anneau de garde servant à éliminer de la mesure les courants transversaux.

I.6.1.3.4 Mesure de la résistivité superficielle [21]

La Résistivité superficielle d'un matériau ρ_s est le quotient du gradient de potentiel en surface par le courant par unité de largeur ; soit :

$$\rho_s = \frac{p \cdot R_s}{g} \dots \dots \dots (I. 22)$$

$$p = \pi \cdot D_0 \dots \dots \dots (I.23)$$

Est le périmètre moyen entre l'électrode et la contre-électrode

$$\text{Avec : } D_0 = \frac{(D_1 + D_2)}{2} \text{ Et } g = \frac{(D_2 - D_1)}{2} \dots \dots \dots (I. 24)$$

I.6.2 Caractérisations chimiques**I.6.2.1 Chromatographie [29.30]**

La chromatographie est une méthode séparative qui permet l'identification et le dosage des différents composés d'un mélange. Le principe est basé sur les différences d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile. Le chromatogramme traduit la variation du soluté dans l'éluant en fonction du temps.

I.6.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) [31]

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une analyse qui permet de voir clairement les modifications opérées dans la structure du matériau, ceci, d'une part, par une analyse de surface permettant la prise de photos des arborescences avec un agrandissement de 5000 fois, et la détermination des éléments chimiques existants dans le mélange qui constitue l'échantillon ainsi que leurs taux, par la microanalyse.

Son principe de base est décrit comme suite :

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon ou se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons, on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

I.6.2.2.1 La micro-analyse [32.33]

La microanalyse a essentiellement pour but d'établir la composition chimique d'une très petite région d'un échantillon solide. Cette analyse « ponctuelle », étendue de proche en proche, permet de relever les variations locale de concentration de l'un quelconque des éléments constituants et, par conséquent, d'établir une carte donnant la distribution de cet élément au sein d l'échantillon.

I.6.2.3 Spectre infrarouge (FTIR) [34.35]

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre

que certaines fréquences de vibration, dites “ fréquences de groupe “ sont caractéristiques de la présence d’un groupement chimique dans la molécule étudiée. la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur formation et leurs éventuelles interactions.

Dans le cas des polymères, la méthode infrarouge peut nous renseigner, d’une manière quantitative, sur la concentration en polymère dans un mélange ou en copolymère, concentration en aditif ou en impureté dans un polymère.

I.6.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse utilisée pour identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau, sa nature et sa structure, par comparaison automatisée avec un fichier de références [34.35.36]. C’est une méthode d'analyse de phases non destructive, qui permet de distinguer les produits amorphes, des produits cristallisés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc.

I.6.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L’analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d’analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d’un échantillon en fonction de la température.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures: poids, température et variation de température.

L’ATG permet de déterminer la caractéristique des matériaux tels que les polymères, et aussi d’estimer la cinétique d’oxydation en corrosion à haute température.

I.6.2.6 Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette analyse permet d’étudier la différence de température entre un échantillon en cours d’étude et un échantillon de référence, les deux échantillon subissent donc un programme de température préalablement fixés, les signaux positifs correspondent à une transformation avec libération d’énergie “chaleur” : réaction exothermique.

Des signaux négatifs signifient une consommation d’énergie: réaction endothermique, la différence de température T entre l’échantillon étudié et l’échantillon de référence est amplifiée et enregistrée en fonction du temps ou de la température.

I.6.2.7 Calorimétrie différentielle à balayage(DSC) [37]

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu’elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l’échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée.

I.6.3 Rigidité mécanique- Module de Young

Les essais mécaniques permettent de déterminer la rigidité mécanique du matériau ou sa raideur, qui est la caractéristique qui indique sa résistance à la déformation élastique, à l'inverse de la souplesse ou la flexibilité d'un corps. Cette mesure est matérialisée par la détermination du module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction qui est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope.

I.7 Conclusion

Un grand nombre de matériaux isolants est utilisé dans le domaine de l'isolation électrique, couvrant ainsi un large champ d'application, chacun selon les performances offertes et les besoins requis. L'évolution de ces matériaux exige l'introduction de nouveaux procédés de traitements, modifiant leurs structures physique, chimique ou mécanique, ce qui peut être révélé par les différentes techniques d'analyses faisant l'objet de la deuxième partie de cette étude.

Ce chapitre énumère les principales méthodes de caractérisation physique et chimique d'un matériau, car ses propriétés justifient le domaine d'application qui lui sera le mieux approprié. Les différents traitements que l'on fait subir au matériau nous ramènent à mieux le comprendre afin de pouvoir améliorer ses performances, dans le souci de garantir une meilleure qualité et exploitation.

Chapitre II

Protocole expérimental

II.1 Introduction

Pour faire face aux risques de claquage des matériaux destinés à l'isolation électrique, les fabricants des matériels électriques sont contraints à les sur-dimensionner, cette stratégie est contraire à la volonté de réduire l'encombrement de ces appareils et les coûts de productions.

De nos jours, on utilise, de plus en plus, les matériaux polymères pour la fabrication des installations électriques à fonction isolantes, dont la silicone qui a des caractéristiques remarquables et un comportement diélectrique exceptionnel, ce qui, de ce fait, justifie son large domaine d'application, occupant ainsi une place importante dans les systèmes d'isolation électriques.

Afin de comprendre le comportement à long terme de ce matériau qu'est la silicone, nous le soumettons à une contrainte électrique, en vue d'un vieillissement accéléré au laboratoire. Après quoi, nous effectuerons une série de tests électriques, mécaniques et d'analyses chimiques et thermique afin de déceler les effets que pourrait avoir cette contrainte électrique sur l'état du matériau, en l'occurrence sa morphologie et ses performances électriques et mécaniques, relativement à son état vierge. Comme il sera question de voir l'effet d'un traitement thermique de courte durée sur ces mêmes performances. Les résultats obtenus permettraient d'établir une corrélation entre le comportement chimique et électrique de ce matériau et de voir les conditions nécessaires et adéquates de l'utilisation de la silicone comme isolant.

Dans ce chapitre sera présenté le matériau silicone et les techniques expérimentales utilisées dans le but de répondre à la problématique ci-dessus posées.

II.2 Présentation des matériaux

II.2.1 Silicone

II.2.1.1 Définition de la silicone [38.39]

Les silicones, ou polysiloxanes sont des composés inorganiques formés d'une chaîne silicium- oxygène (...-Si-O-Si-O-SiO-....) sur laquelle des groupes se fixent, sur les atomes de silicium. Certains groupes organiques peuvent être utilisés pour relier entre elles plusieurs de ces chaînes (...-Si-O-...). Le type le plus courant est le poly (diméthylsiloxane) linéaire ou PDMS. Le second groupe en importances de matériaux en silicones et celui des résines de silicones, formées par des oligosiloxanes ramifiés ou en forme de cage.

A noter que l'on dit :

La silicone : lorsque l'on parle du polymère. Le silicium lorsque l'on se réfère aux composés de silicium de formule générale S_2SiO . Ces composés hypothétiques n'ont jamais été isolés.

La matière première est le silicium pur, obtenu à partir du quartz par électroméallurgie. On fait réagir ce silicium dans des réacteurs chimiques avec du chlorure de méthyle (réaction de Rochow), pour obtenir des méthylchlorosilanes, dont le plus important est le diméthylchlorosane (**DMDCS**) ayant pour formule chimique : $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}$.

Le DMPCS est ensuite hydrolysé pour éliminer le chlore, puis une polycondensation (polymérisation avec élimination d'eau) conduit à la fameuse chaîne (...-Si-O-Si-O-Si-O-...).

IL faut ajuster la longueur de la chaîne, les branchements, et ensuite greffer les fonctions nécessaires à l'utilisation visée.

II.2.1.2 Structure chimique de la silicone [40]

La structure des silicones, ou chimiquement parlant, des polyorganosioxanes, est analogue à la structure organique du quartz modifié. Leur motif de base se compose d'une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène (Figure II.1) et (Figure II.2). La haute énergie de liaison du chaînon de base silicium-oxygènes (Si-O-Si-O) confère aux silicones une haute stabilité minérale, nettement supérieure à celle des polymères à motif carbone (C-C), comme par exemple : l'EPDM. A titre de comparaison, l'énergie des liaisons C-C est de 348 KJ/mol et celle d'une liaison Si-O est de 444 KJ/mol. La lumière solaire de courtes longueurs d'onde (300nm), renfermant une énergie d'environ $6,2 \times 10^{-22}$ KJ = 398KJ/mol, peut entraîner la rupture de liaisons C-C tandis que la liaison Si-O reste stable. Le motif de base de la silicone peut être modifié dans différentes directions par apport de groupe organique contenant du carbone afin d'obtenir des propriétés spécifiques pour une application déterminée. La greffe de groupement phényle conduit par exemple à une excellente flexibilité à froid.

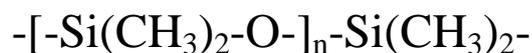


Figure II.1 Structure Moléculaire de la silicone

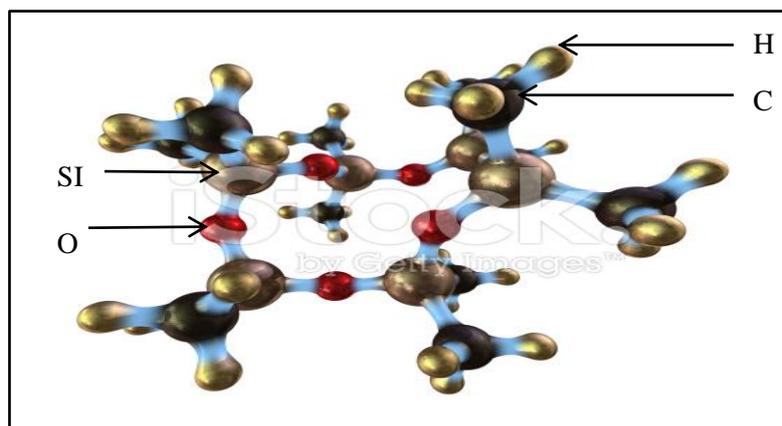
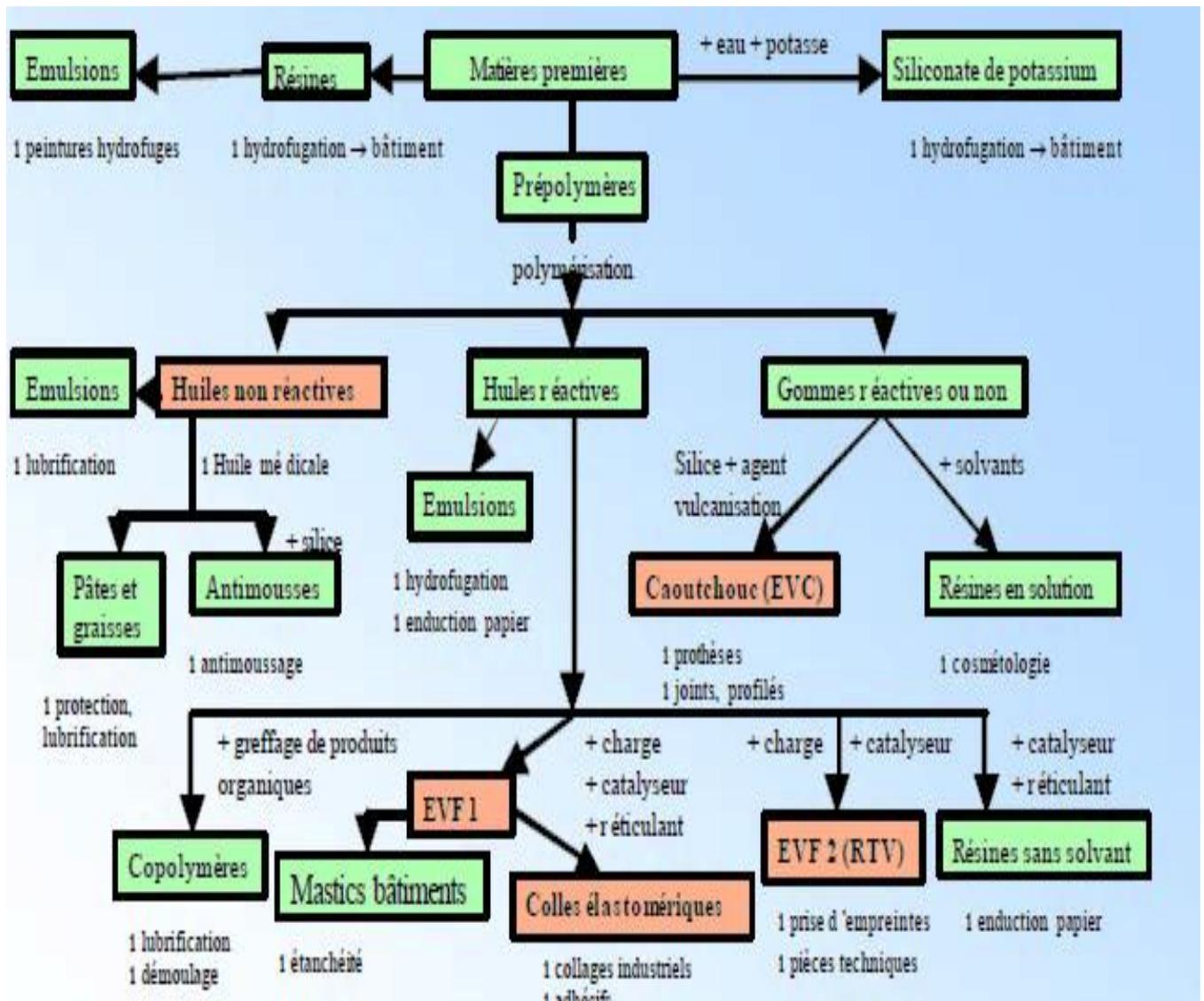


Figure II.2 Molécule de la silicone

II.2.1.3 : Différents types des silicones [41]

Tableau II. 1: Les différents polymères silicone et leurs applications



II.2.1.4 : Propriétés générales des silicones [42]

- ✚ Bonne stabilité thermique (de - 80 à + 250 °C) ;
- ✚ -Bonne stabilité chimique et tenue au vieillissement naturel ;
- ✚ -Isolation électrique ;
- ✚ Propriétés modulables d'anti adhérence ou d'adhésion ;
- ✚ Très grande innocuité ;
- ✚ Bonne tenue au feu sans dégagement de fumées toxiques ;
- ✚ Allongement à la rupture élevé (200 - 1 000 %) ;
- ✚ Faible résistance au déchirement ;
- ✚ Perméabilité aux gaz élevée.

II.2.1.5 Applications des silicones dans l'isolation électrique [40.43]

Les silicones sont utilisées dans de nombreuses applications de l'industrie du fait de leurs propriétés d'étanchéité, d'anti-adhérence, de lubrification, de moulage... Dans le génie électrique, la silicone occupe une grande place dans la fabrication des isolateurs composites de suspension et ancrage pour lignes aériennes et poste de transformation.

L'utilisation des matériaux à base de silicone est également envisagée en remplacement de la céramique dans certains matériels électrotechnique subissant de fortes contraintes de champ électrique. On la retrouve aussi dans la fabrication des gammes de câbles isolées en silicone, tel que les câbles de contrôle 300V (VDE), les câbles de puissances 600/1000V et les câbles moyenne tensions 1,1 à 13,8kV.

II.2.1.6 Traitement des silicones

Les silicones possèdent de remarquable caractéristiques (physiques, mécaniques et thermiques), il est donc nécessaire de les formuler pour optimiser leurs propriétés, cependant les silicones sont exposés à des problèmes qui ont fait l'objet de nombreuses études, telle que la perte temporaire d'hydrophobicité en fonction des contraintes électriques (décharges couronnes de longues durées)[44],climatique (pluie, brouillard salin) [45.46].Pour cela différents traitements (chimiques et thermiques) sont utilisés afin d'améliorer les performances de la silicone, qu'il s'agisse par exemple d'un traitement plasma[47.48.49], ou encore des charges minérales, telle que la silice, qui sont le plus souvent utilisées pour l'amélioration des interactions physique des polysiloxanes. L'étude approfondie du comportement mécanique et thermique de nanocomposites silicone permet de comprendre les mécanismes d'amélioration de ces propriétés. L'utilisation de nanocharges hybrides organique ou inorganique permis de développer un nouveau mode de renforcement du silicone impliquant la création de liaisons covalentes entre la nanocharge et la matrice. L'ajout de nanoparticules dans les silicones améliore le renforcement de l'isolation électrique [50].

II. 3 Modes opératoires

II. 3.1 Traitement thermique des matériaux

L'échantillon de silicone vierge de dimensions (120x60x5) mm³(Figure II.3), est d'abord placé dans une étuve pour subir un traitement thermique de courte durée sous une contrainte de température de 100°C pendant 100 heures (Figure II.4).L'échantillon est ensuite retiré de l'étuve pour être placé pendant 24 heures dans un dessiccateur afin d'assurer une bonne relaxation du matériau et d'éliminer toute trace d'humidité.



Figure II.3 Photo de l'étuve

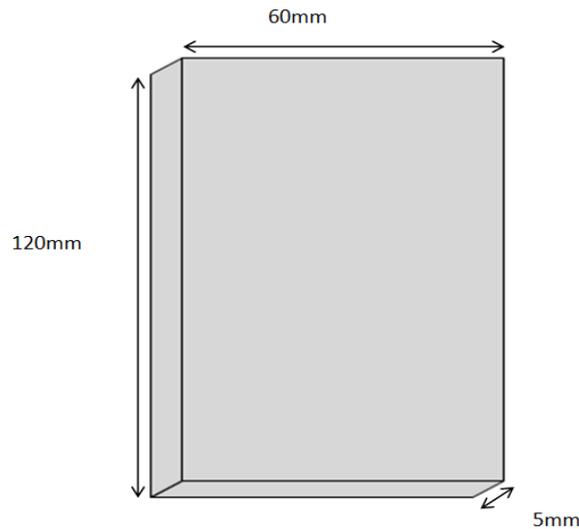


Figure II.4 schéma représentatif de l'échantillon de silicone

II.3.2 Les essais de vieillissement électrique

Des essais de vieillissement électrique ont été réalisés au laboratoire de haute tension de l'université A.M de Bejaia sur nos échantillons de silicone de dimensions $(120 \times 60 \times 5 \text{ mm}^3)$. Le vieillissement électrique accéléré consiste à faire subir une série de plus de 120 claquages à chaque échantillon, soit 10 contournement par centimètre en moyenne (voir Figure II.5), et ce dans le cas de deux états du matériau, soit traité thermiquement, et non traité thermiquement.

Pour voir l'effet de ce vieillissement électrique sur le matériau, nous avons procédé, avant et après vieillissement, à la mesure de quelques grandeurs électriques à savoir :

- ✚ la résistance superficielle R_s
- ✚ la résistivité superficielle ρ_s
- ✚ la résistance transversale R_t
- ✚ la résistivité transversale ρ_t
- ✚ la rigidité diélectrique longitudinale E_l
- ✚ la capacité C_x
- ✚ facteur de perte $\text{tg}\delta$

Les deux dernières grandeurs C_x et $\text{tg}\delta$ sont déterminées sous différentes tensions électriques appliquées ($V = 10\text{V}$ à 110V), à différentes fréquences ($f = 100\text{Hz}$ à 1100Hz) au moyen du pont de Schering. Elles nous ont permis de déterminer la permittivité ϵ_r et l'indice de perte $\epsilon_r \text{tg}\delta$ pour les même plages de variation de la tension V et de la fréquence f .

II.3.2.1 Mesure de la résistance

II.3.2.1.1 Mesure de la résistance superficielle

La résistance superficielle R_s des trois états du matériau (vierge, traité thermiquement, et vieilli électriquement) est déterminée par la pente de la Caractéristique $V(I_s)$ établie selon la méthode de mesure exposée en (Figure I.12). La résistivité superficielle est alors calculée par l'équation (I.22).

II.3.2.1.2 Mesure de la résistance transversale

La résistance transversale R_t du matériau est déterminée par la pente de la caractéristique $V(I_t)$ établie selon la méthode de mesure exposée en (Figure I.11). La résistivité transversale est alors calculée par l'équation (I.19). Ces mesures sont réalisées sur les deux cas d'échantillons considérés, à savoir vierge et traité thermiquement.

II.3.2.2 Rigidité diélectrique longitudinale

Nous avons déterminé la rigidité diélectrique longitudinale E_l des trois états du matériau (vierge, traité thermiquement, et vieilli électriquement), qui est représentée par la pente de la caractéristique $V(d)$ établie selon la méthode de mesure exposée en (Figure I.6).

Nous avons, pour cela, mesuré la tension disruptive V_d pour une distance inter-électrodes d égale à 15, 30 et 45 mm. V est une rampe de tension croissante de vitesse de montée $v = 2$ kV/s.

II.3.2.2.1 : Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $\text{tg}\delta$

Les capacités C_x et les facteurs de pertes $\text{tg}\delta$ du matériau silicone sont déterminés à l'état vierge, traité thermiquement et vieilli électriquement.

La permittivité électrique ϵ_r calculée par les équations (I.15) et (I.16), et l'indice de pertes $\epsilon_r \cdot \text{Tg}\delta$ sont déterminés pour les données suivantes :

d : Epaisseur de l'éprouvette en cm (0.5),

S : Surface effective de l'électrode en cm^2 , soit 20 cm^2 ,

C_0 : Capacité du vide équivalente à C_x en pF

ϵ_0 : Permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m).

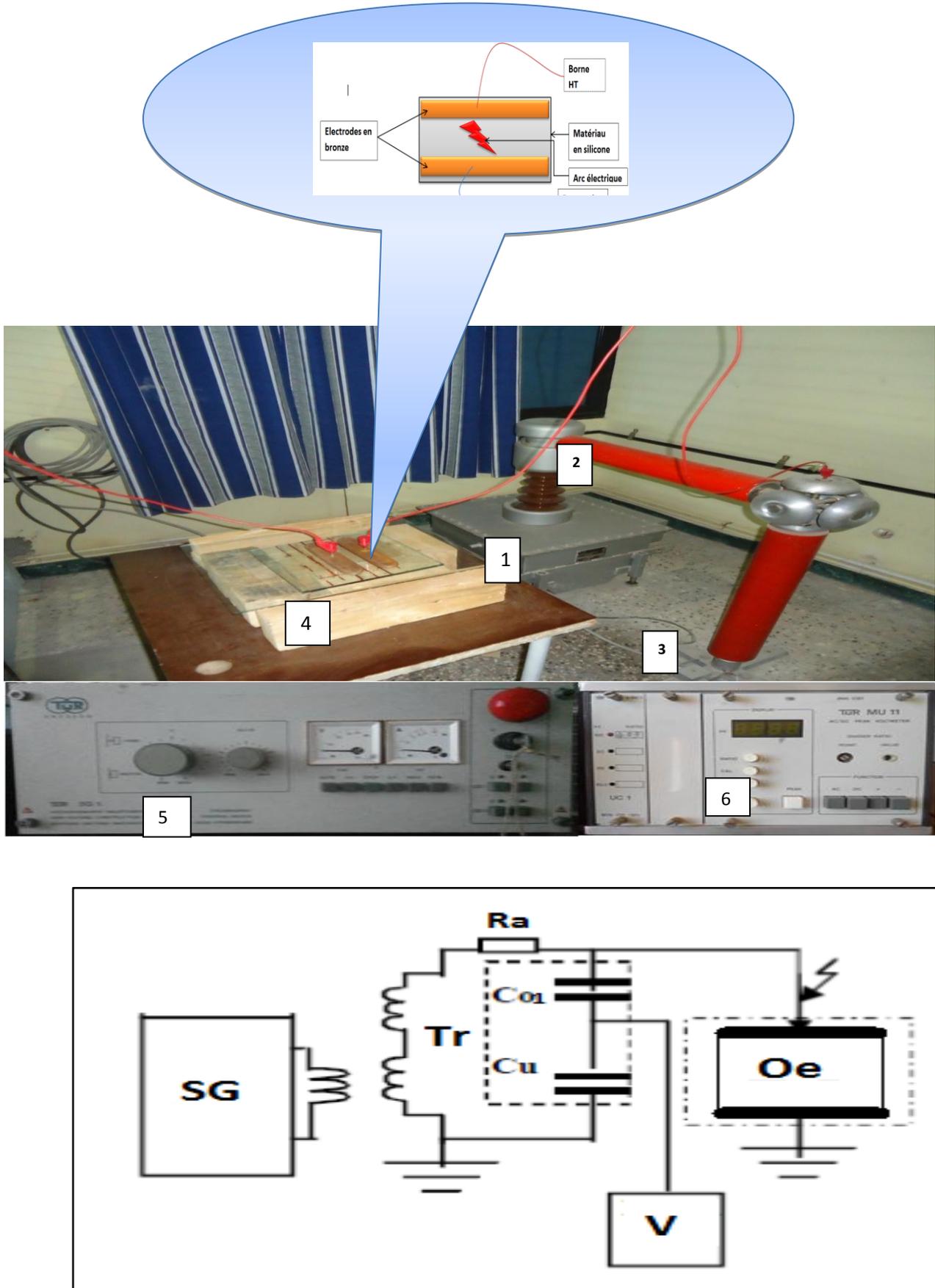


Figure II.5 Photo du dispositif expérimental des essais de vieillissement électrique du matériau silicone

- 1 : Transformateur haute tension 130 kV AC-50 Hz/ 135 DC.
- 2 : Résistance d'amortissement de courant $R_a=106k\Omega$
- 3 : capacité haute tension du diviseur capacitif $C_{01}=0.1nF$
- 4 : Objet d'essai
- 5 : Appareil de commande automatique et manuelle de la tension SG
- 6 : Voltmètre de crête V

II.3.3 : Analyses chimiques

Nous avons procédé à la réalisation de plusieurs analyses chimiques (MEB, micro-analyse, DRX, FTIR , ATG/ATD, DSC) au niveaux du laboratoire de génie des procédés de l'Université de Bejaïa et du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université M. Boudiaf de l'université de M'sila, afin de caractériser nos échantillons de silicone (vierge, traité thermiquement et vieillie électriquement) et voir l'effet des différents traitements subis sur la micro structure du matériau.

II.3.3.1 Analyse spectroscopique IR

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle permet via la détection de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

➤ Equipement

L'appareillage utilisé pour notre étude est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier, il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un Interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul. C'est un spectroscope de type **IR Affinity-1** accompagné du logiciel de traitement de données IR solution. Ses caractéristiques Techniques sont:

- ✚ Rapport S/N > 30 000:1 p-p.
- ✚ Gamme spectrale de 7800 à 350 cm^{-1} .
- ✚ Résolution maximale de 0,5 cm^{-1}
- ✚ Système Auto Dry en continu
- ✚ Interféromètre de Michelson à 30° sous atmosphère contrôlée
- ✚ Système FJS avec alignement dynamique continu
- ✚ Reconnaissance automatique des accessoires.
- ✚ Sortie de faisceau secondaire pour couplage microscope

Le système comprend également une source laser He-Ne ($\lambda= 632,8 \text{ nm}$) qui sert de signal de référence pour le temps d'acquisition des données et pour la mesure du déplacement des différents miroirs optiques de l'appareil.

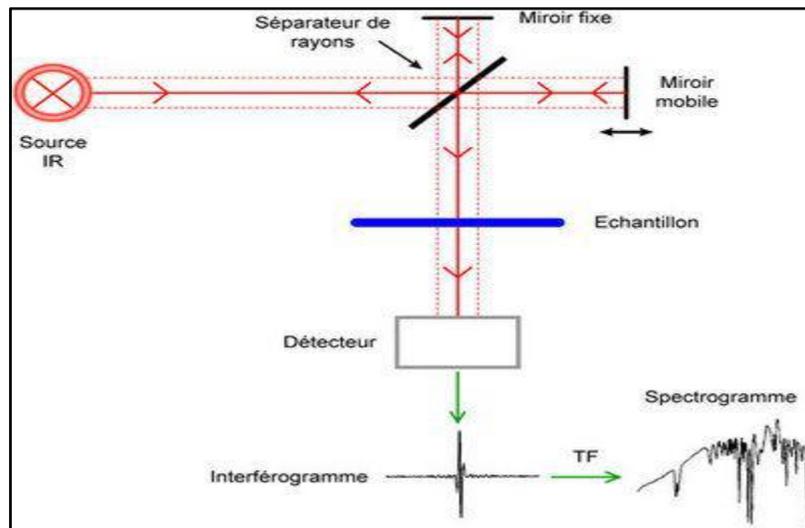


Figure II.6 Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

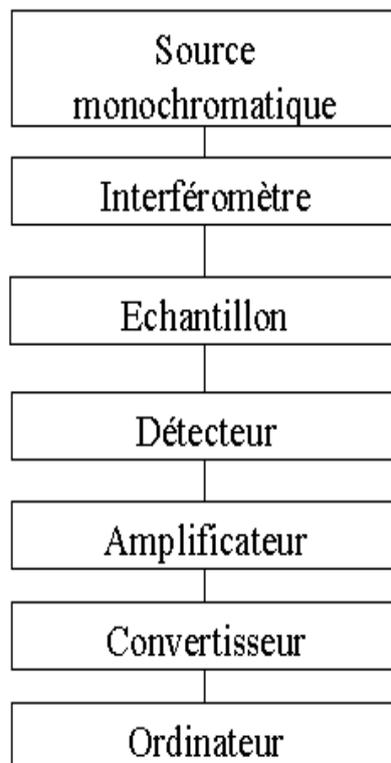


Figure II.7 Schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR)

➤ **Mesure**

Pour effectuer une analyse infrarouge de nos échantillons, nous avons procédé de la manière suivante:

Vu la nature de l'échantillon (opaques) et l'exigence d'avoir des films minces (d'ordre de micron), nous avons prélevé sur l'échantillon de fines lamelles translucides au travers lesquelles un faisceau de spectromètre peut passer.

Le film est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence du champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction crée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par conséquent, au matériau considéré, de structure déterminée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier les transformations opérées dans l'échantillon.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé par :

$$\vec{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10}{\lambda(\text{m})} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad \dots\dots\dots (\text{II.1})$$

$$F(\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \text{ ou } \vec{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2 \cdot 10^2 \pi c} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \dots\dots\dots (\text{II.2})$$

f: Constante de force.

m : masse réduite.

c : célérité des radiations électromagnétiques dans le vide.

Les mesures sont réalisées en transmission totale avec une incidence normale dans une gamme de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 120 balayages par spectre.

II.3.3.2 La diffraction par rayon X (DRX) [34]

La diffractométrie des rayons X est une méthode d'analyse chimique. Elle ne marche que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres). Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une

forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices, les différents aciers, ou les différentes alumines.

L'appareil de mesure est un diffractomètre dont les données collectées forment le diagramme de diffraction ou le diffractogramme.

➤ **.Mesure**

Les films de silicone de dimension $(20 \times 10) \text{ mm}^2$ sont exposés à un faisceau de rayons X dont l'intensité est mesurée au moyen d'un détecteur rotatif directionnel.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde ($0.1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur l'échantillon orienté. Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes: Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible, ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

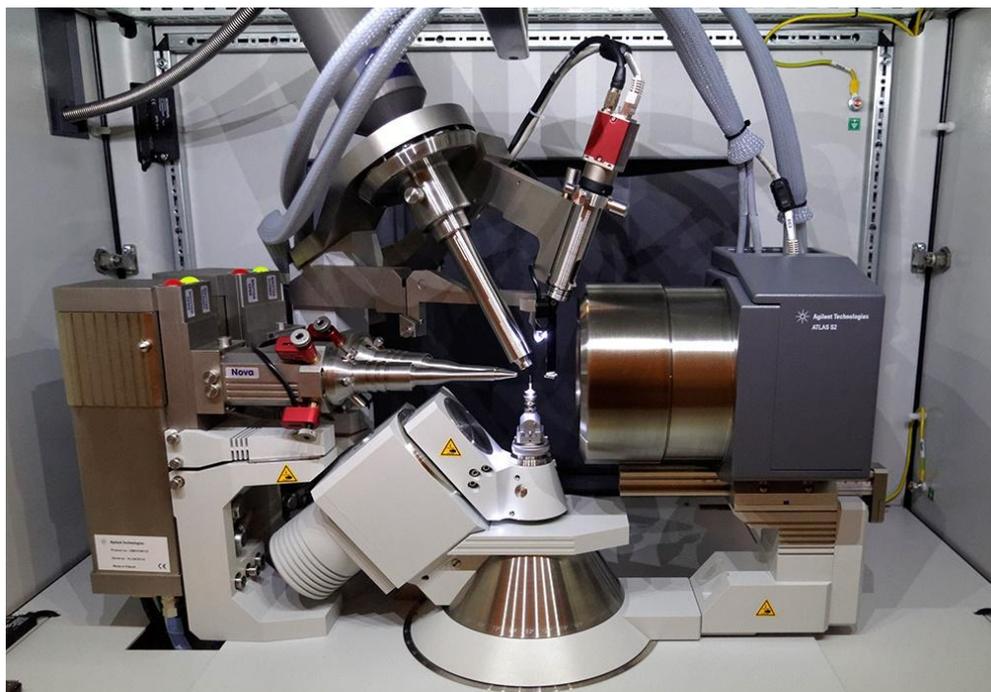


Figure II.8 Le diffractomètre

II.3.3.3 Microscope électronique à balayage

Cette analyse nous permet d'une part de voir et de prendre des images des matériaux avec un agrandissement de 5000 fois plus, comme elle permet aussi de déterminer les éléments chimiques et leurs taux (microanalyse) existants dans le mélange qui constitue l'échantillon, d'autre part, il permet de voir clairement les modifications opérées dans la structure du matériau.

➤ **Equipement**

L'appareil utilisé pour cette analyse est le **quanta 200** qui se compose de deux parties distinctes : la colonne à gauche du schéma et l'écran cathodique à droite.

➤ **Principe de base**

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique, dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

➤ **Le canon à électrons**

Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température puis extraits au niveau du "Wehnelt" qui a aussi pour fonction, grâce au dessin de ses lignes de champ, de focaliser les électrons en un point ("cross over") qui sera l'équivalent d'une source lumineuse ponctuelle.

➤ **L'optique de focalisation**

On sait que la trajectoire d'un électron en mouvement est déviée quand il traverse un champ électrique ($F = -e.E$) ou magnétique ($F = m.dv/dt = -ev \wedge B$). Dans le microscope électronique, on utilise habituellement des bobines magnétiques qui introduisent moins d'aberrations. Elles sont constituées d'un enroulement enfermé dans une armature en acier canalisant le flux et comportant une ouverture. La forme des lignes de champ magnétique est telle qu'un électron sera d'autant plus dévié que sa trajectoire diverge plus par rapport à l'axe du système qui se comporte donc comme une lentille convergente : on parle donc de lentilles magnétiques, dont on peut faire varier aisément la distance focale en variant le courant du point de focalisation permet d'éliminer les électrons dont l'énergie n'a pas la valeur nominale ou qui divergent trop par rapport à l'axe du système.

La première lentille s'appelle "condenseur" car son réglage permet de contrôler la densité du faisceau d'électrons en jouant sur sa divergence.

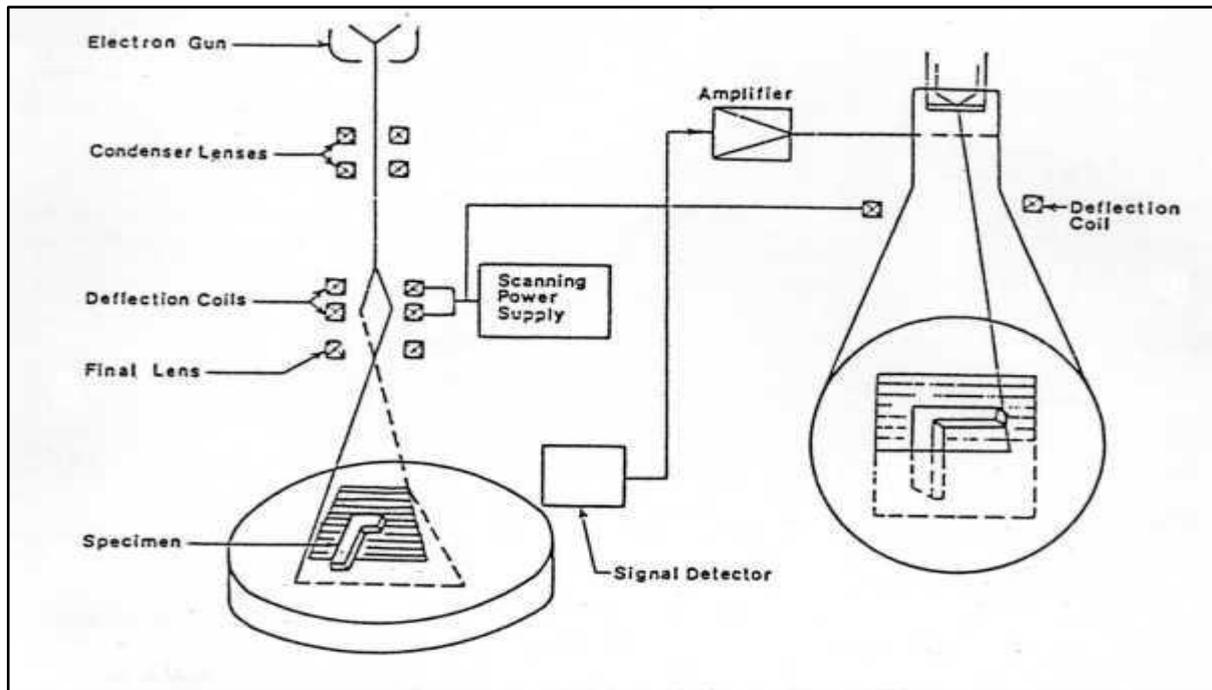


Figure II.9 Schéma de base d'un MEB

➤ Le balayage

Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviation en x) et un courant en escalier (déviation en y) : le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes xx' qui se décalent parallèlement à elles-mêmes selon la direction y.

➤ La mise au point

Une bobine finale permet de contrôler la conicité du faisceau d'électrons afin de le focaliser exactement sur la surface de l'échantillon : en effet la résolution maximale (capacité à séparer deux points) est directement liée au diamètre du faisceau à la surface. De petites bobines supplémentaires permettent de corriger les aberrations, en particulier l'astigmatisme.

➤ Préparation des échantillons

Des éprouvettes de 1 cm^2 sont découpés de chaque échantillon du matériau étudié (vierge, traité thermiquement et vieilli électriquement), puis sont fixés sur des supports adhésifs (stub) avant de les introduire à l'intérieur de l'appareil MEB pour réaliser l'analyse.

II.3.4 Analyse thermique

L'analyse thermique nous permet de déterminer les propriétés thermiques d'une substance étudiée, dans ce cas nous avons procédé à la réalisation des analyses thermiques au

niveau du laboratoire de physique et chimie des matériaux au sein de l'université M. Boudiaf de M'sila.

Dans ce cas d'étude, cette analyse nous permet d'une part, de déterminer la température de dégradation thermique et le calcul des résidus instantanés de nos échantillons, d'autre part, elle nous permet de déterminer la température initiale de décomposition (**T_i**), la température de dégradation maximale (**T_m**) et la température finale de décomposition (**T_f**). Ceci est obtenu par les analyses ATG et ATD, et le cas de la DSC nous permet de déterminer les caractéristiques thermique des matériaux, la mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie.

II.3.4.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

➤ **Equipement**

Cet appareil se compose essentiellement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (gaz), qui constitue un «couvercle» empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes. Si l'atmosphère réactive utilisée est corrosive, on peut ajouter une « sur-enceinte », en général en silice, afin de réduire encore le risque de reflux de l'atmosphère réactive dans le module de pesée.

La figure ci-dessous illustre l'appareil et ses différents organes principaux, utilisé pour l'analyse thermique de nos échantillons.

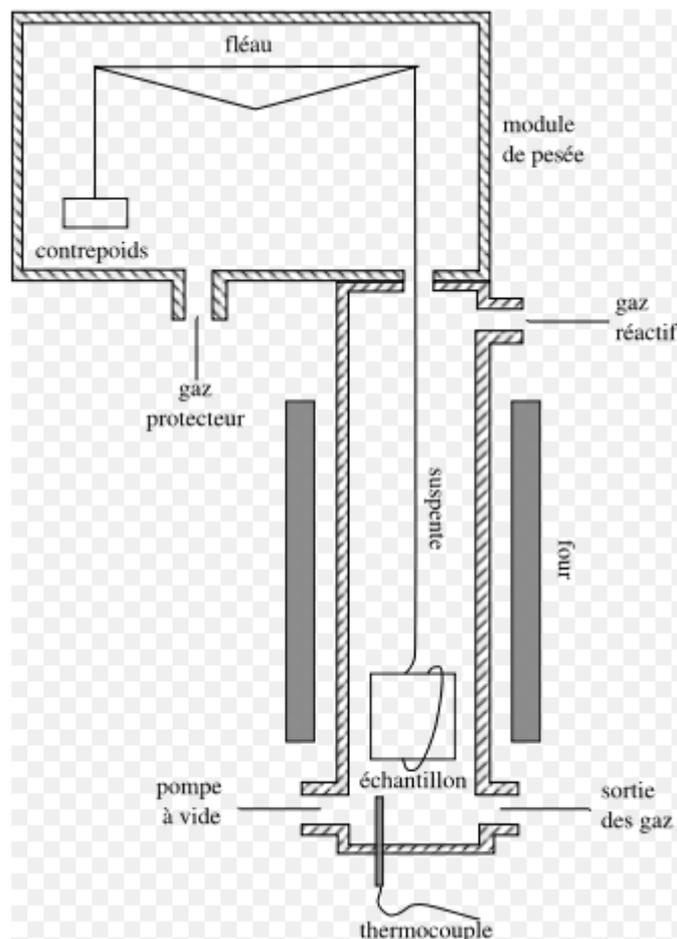


Figure II.10 Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA 92 B)

➤ Mesures

La manière d'enregistrement des variations de la masse consiste à maintenir le fléau de la balance en position horizontale et mesurer la force nécessaire à cela. L'équilibre entre l'ensemble suspente-échantillon et le contrepoids est assuré par un électroaimant. Le courant nécessaire pour le maintien de l'équilibre est traduit en mesure de masse.

II.3.4.2 Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.)

Par cette analyse, nous avons étudié la différence de température entre un échantillon en cours d'étude et un échantillon de référence, les deux échantillons subissent donc un programme de température préalablement fixés, les signaux positifs correspondent à une transformation avec libération d'énergie « de chaleur » : réaction exothermique.

Des signaux négatifs signifient une consommation d'énergie : réaction endothermique, la différence de température T entre l'échantillon étudié et l'échantillon de référence est amplifiée et enregistrée en fonction du temps ou de la température.

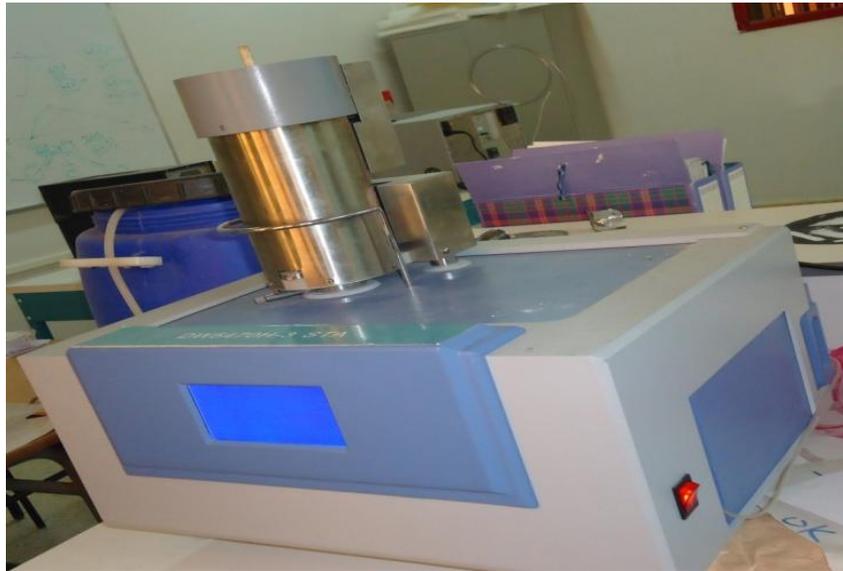


Figure II.11 Photo de l'appareillage de l'A.T.G, l'A.T.D et D. S.C

II.3.4.3 Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (D.S.C.)

La calorimétrie différentielle à balayage peut être utilisée pour mesurer un certain nombre de propriétés caractéristiques d'un échantillon. En utilisant cette technique, il est possible d'observer des phénomènes de fusion et de cristallisation ainsi que les températures de transition vitreuse T_g . La DSC peut également être utilisée pour étudier l'oxydation, ainsi que d'autres réactions chimiques.

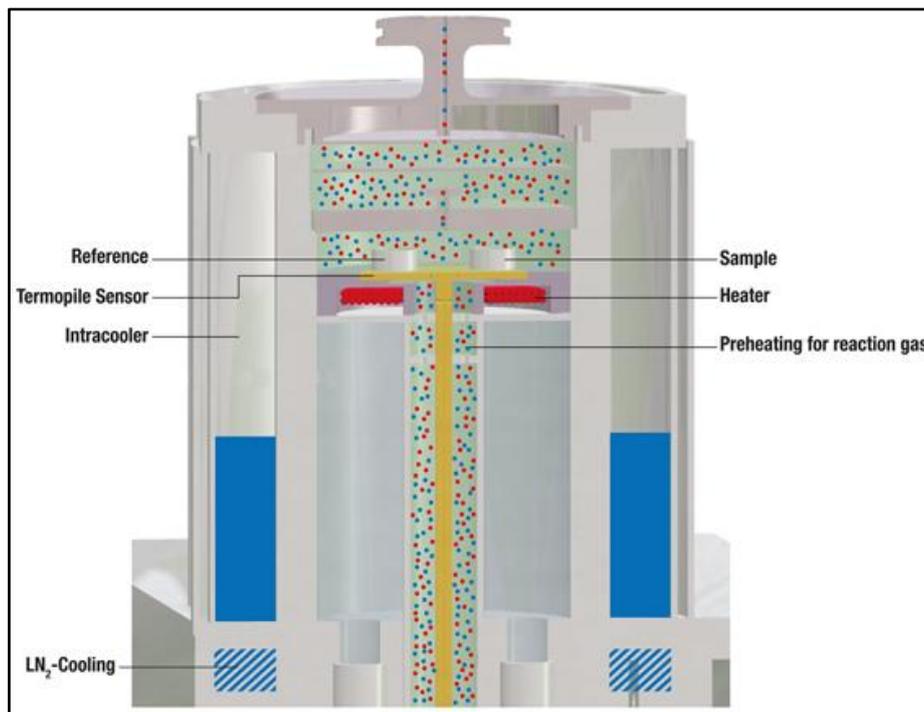


Figure II.12 schéma d'une coupe vertical de l'appareil D.S.C

➤ **Mesure**

Lorsque la température augmente, un solide amorphe deviendra moins visqueux. À un certain point, les molécules peuvent obtenir suffisamment de liberté de mouvement pour se ranger spontanément en une forme cristalline. Ceci est connu comme étant la température de cristallisation (T_c). Ce passage de solide amorphe à l'état solide cristallin est un processus exothermique, et se traduit par un pic dans le signal DSC. Lorsque la température augmente l'échantillon finalement atteint sa température de fusion (T_f). Le processus de fusion se traduit par un pic endothermique dans la courbe DSC. La capacité à déterminer les températures de transition et enthalpies fait de la DSC un outil précieux dans la production de diagrammes de phase pour différents systèmes chimiques.

Le principe de mesure donné par la (figure II.13) consiste à déterminer la quantité d'énergie ($dW = dq/dt$) fournie pour maintenir une différence de température aussi proche de zéro que possible entre les deux compartiments (r et s) de l'appareil de mesure.

L'équation de base est :

$$K \cdot S_s = \Delta W_s + I \dots \dots \dots (II.3)$$

$$K \cdot S_r = \Delta W_r + m_s C_{ps} + I \dots \dots \dots (II.4)$$

Par différence, $C_{ps} = \frac{K \cdot (S_r - S_s)}{m_s} \dots \dots \dots (II.5)$

Où, S est le signal mesuré, I est la quantité d'énergie perdue par conduction et rayonnement à l'environnement, K est une constante de l'appareillage, m_s est la masse de l'échantillon.

Pour obtenir la valeur absolue de C_{ps} , il faut déterminer la valeur de $K \cdot (S_r - S_s)$ par calibration avec une substance de C_p connue.

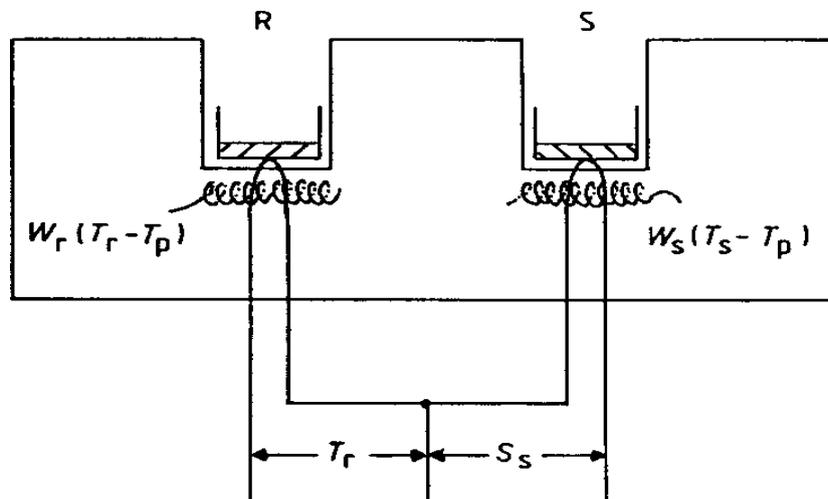


Figure II.13 Schéma de principe d'un appareil DSC.

II.3.4.4 Préparations des échantillons

Les analyses thermiques (A T D, A T G et D S C) sont réalisées sur des fragments de 10 mg de matière découpés sur nos échantillons (vierge, traité thermiquement et vieilli électriquement). Ces derniers sont alors disposés sur des éprouvettes cylindriques (capsule en aluminium) de diamètre $d=5\text{mm}$ et hauteur $h=5\text{mm}$, (voir figure II.14), prêts à être placés dans l'appareil.

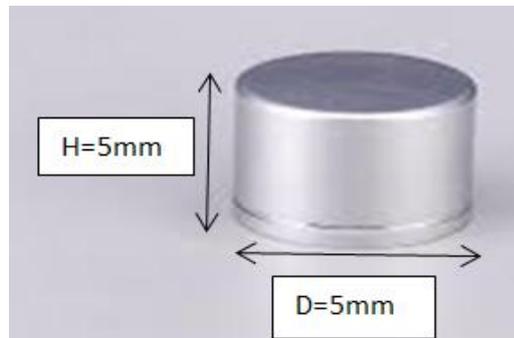


Figure II.14 schéma d'une capsule en aluminium pour l'analyse thermique

II.3.5 Analyse mécanique

L'analyse mécanique a été réalisée en deux étapes. La première consiste à découper nos échantillons sous forme d'éprouvettes de forme et de dimensions bien définies (figure II. 16), à l'usine d'électro-industriel de FRIHA (Tizi Ouzou). Et la seconde étape, réalisée au laboratoire de mécanique de l'université de Setif, consiste à soumettre les éprouvettes à des tractions mécaniques à l'aide d'une machine hydraulique (Voir figure II.15).

II.3.5.1 Description de la machine hydraulique

La structure simple et claire de l'appareil de traction mécanique permet d'observer et de suivre toutes les phases du processus d'essai. Son utilisation simple et sa robustesse en facilitent l'utilisation pour les expérimentations d'élèves. L'appareil d'essai est une machine d'essai verticale à montant hydraulique produisant directement aussi bien des forces de traction que des forces de compression.

La traverse inférieure peut être déplacée en plusieurs positions pour le réglage approximatif de la hauteur. Des logements cylindriques sur les traverses permettent de changer facilement les différents éléments, La force et le déplacement sont enregistrés par des capteurs, affichés et peuvent être traités sur un PC.

II.3.5.2 Caractéristiques techniques de la machine hydraulique

Zone de travail, l x h: 300x925mm

Production hydraulique de force d'essai

✚ force d'essai: 0...50kN

✚ pression max. du système: 175bar

- + course max. du piston: 150mm
- + vitesse de déplacement: 0...425mm/min
- Pompe à engrenages
- + débit max: 1cm³/tour
- + puissance absorbée: 0,55kW
- Plages de mesure
- + force: 0...50kN
- + déplacement: 0...150mm
- Affichages LED
- + fréquence de répétition des mesures: 2,5s-1
- + 6 digits

+ **Fonctionnement électrique nécessaire**

230V, 50/60Hz, 1 phase ou 120V, 60Hz/CSA, 1 phase

+ **Dimension et point**

Lxlxh: 1.050x800x2.300mm

Poids: env. 380kg

+ **Grandeurs à mesurer**

Pour voir l'effet du traitement thermique et du vieillissement électrique sur les performances mécaniques de la silicone, nous procéderons à la détermination du module de Young et du coefficient d'élasticité, déduits de la lecture des spectres mécaniques obtenus.

II.3.5.3 Module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité ou encore module de traction est la constante qui relie la constante de traction et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope.

Elle définit la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100% de la longueur initiale d'un matériau.

La loi de HOOKE dans le cas d'un matériau homogène isotrope :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\sigma}/E \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

$$\boldsymbol{\sigma} = F/S \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} : \text{déformation } \boldsymbol{\varepsilon} = \Delta L / L \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

$$\text{Avec : } \Delta L = L - L_0 \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

S : Surface de la section de l'éprouvette d'où : S= épaisseur × largeur.

II.3.5.4 Elasticité

L'élasticité est une propriété physique d'un corps à reprendre sa forme initiale après suppression de la sollicitation, ce corps est dit parfaitement élastique s'il retrouve complètement sa forme originale après suppression de la charge et partiellement élastique si la déformation

II.3.5.5 Préparation des échantillons

Nos échantillons déjà découpé en éprouvettes de forme géométrique en I, de dimension (50mmx5mm) (figure II.15), sont placés dans la machine hydraulique afin de subir la contrainte mécanique de traction et déterminer ainsi le module de Yong.



1 cylindre hydraulique à double effet, 2 zone de travail, 3 capteur de force, 4 traverse inférieure réglable en hauteur avec verrouillage, 5 bâti, 6 éléments d'affichage et de commande, 7 capteur de déplacement

Figure II.15 machine hydraulique

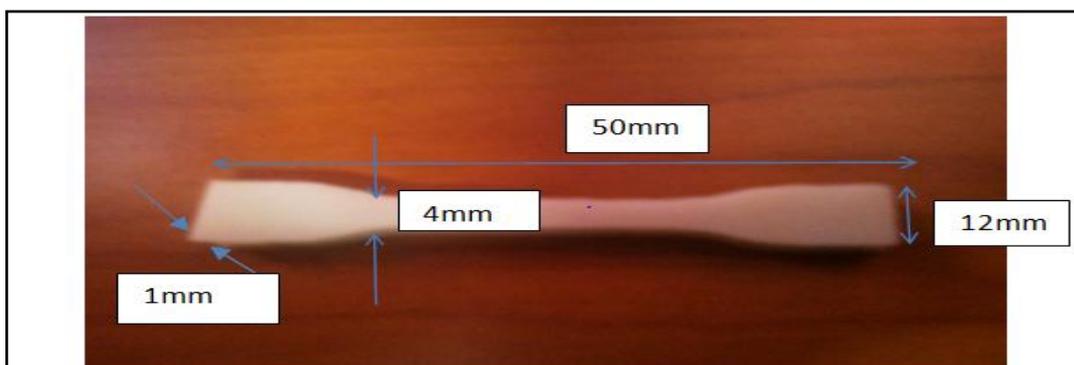


Figure II.16 photo de l'éprouvette pour essai de traction mécanique

II.3.6 Hydrophobicité

L'étude du caractère hydrophobe de notre matériau silicone consiste d'abord à déterminer les angles de contact de gouttelettes d'eau déposées sur les surfaces des différents échantillons de silicone solide (vierge, traité thermiquement et vieilli électriquement). Ceci est réalisé sur photos numérique prise au moyen d'un appareil photo numérique type (BASLER A312fc) monté sur un microscope optique type (NIKON ECLIPSE e200) offrant un agrandissement de plus de 1000 fois, relié par le biais d'une interface type (câble USB E119932) à un PC pour une acquisition d'image et de données numériques voir (figure II.17). Cette opération est réalisée au laboratoire de recherche de biologie animale de l'université de Béjaïa.

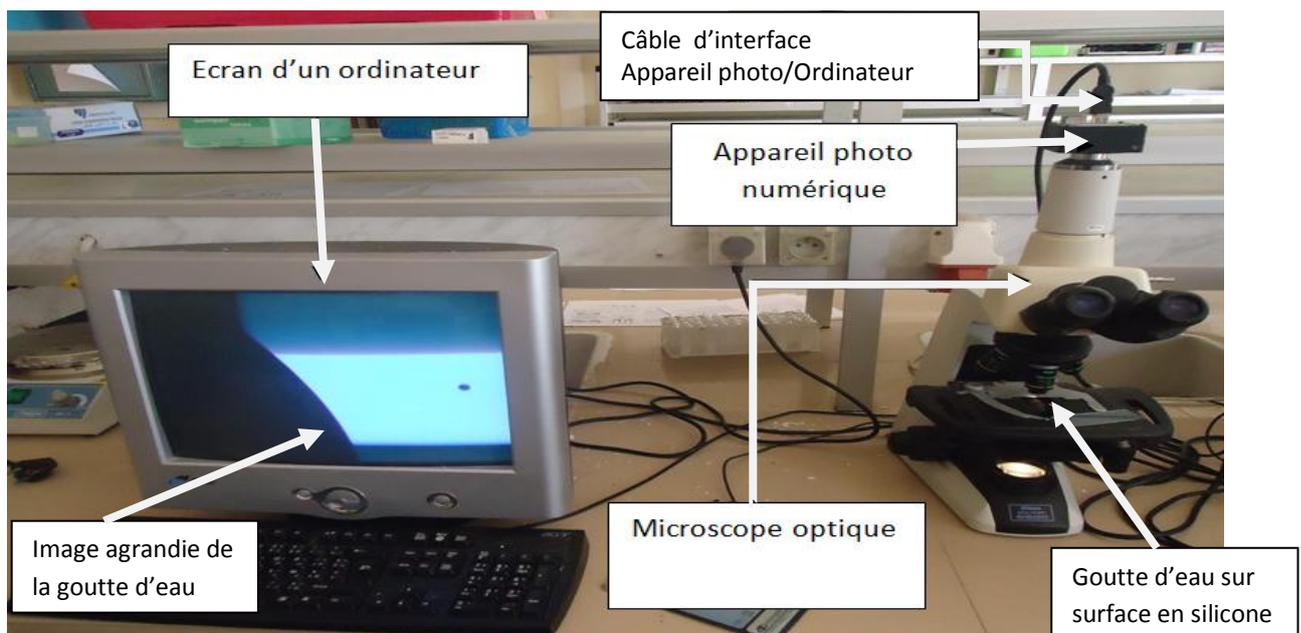


Figure II.17 photo de l'équipement de mesure de l'hydrophobicité

II.3.6.1 Description

Le microscope est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet en général transparent. Il est constitué d'un banc optique dont une partie se trouve devant l'objet: l'éclairage, l'autre partie derrière l'objet pour l'observation. Ce banc doit être rigide et posséder tous les organes de centrage des pièces optiques (figure II.18). Et Il existe des microscopes dits droits (objectif pointant vers le bas) et des microscopes dits inversés (objectifs pointant vers le haut).

II.3.6.2 : Principe

L'objet est transformé en une image réelle à l'aide d'un objectif. L'image se forme au plan focal d'un oculaire qui va pouvoir en donner ensuite une image virtuelle située à l'infini (figure II.19). On peut déduire de ce simple schéma que le grossissement de l'appareil dépend

non seulement des objectifs et des oculaires mais aussi des distances qui séparent les composants.

Initialement, pour la plupart des constructeurs, la longueur de tube était de 160 mm, sauf Leica qui utilisait des tubes de 170 mm et certains microscopes métallographiques avec des tubes de 250 mm. L'image se forme à 14 mm du plan focal de l'oculaire. Le pas de vis et le diamètre de la monture étaient fixés et universels. Ainsi, on pouvait passer un objectif d'un microscope d'une marque à un microscope d'une autre marque.

Toutefois, depuis quelques années les constructeurs ont mis sur le marché les optiques dites à l'infini. Ces objectifs ne forment plus d'image en un plan défini mais à l'infini. Le faisceau sortant de l'objectif est donc parallèle. Ceci permet de positionner l'oculaire n'importe où. On peut intercaler entre l'objectif et l'oculaire autant d'accessoires que l'on veut sans être obligé de rajouter des lentilles additionnelles de correction. Cependant, les tailles de montures et de pas de vis ont été modifiés rendant impossible le transfert des objectifs d'une marque à l'autre.

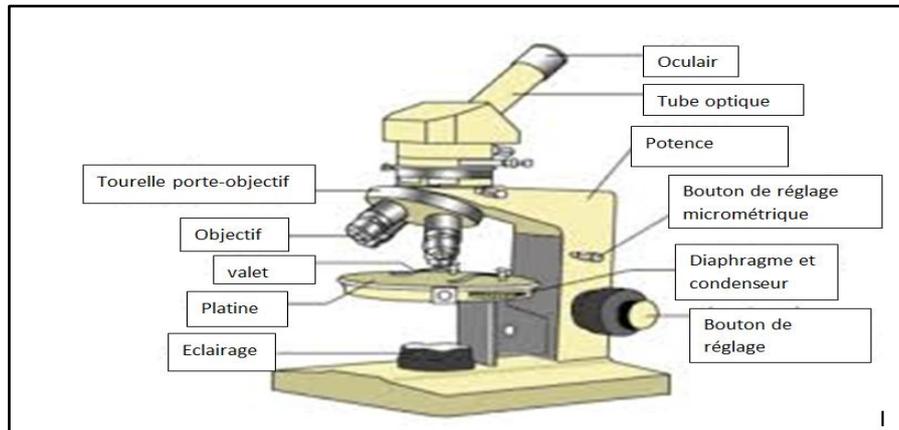


Figure II.18 image d'un microscope optique

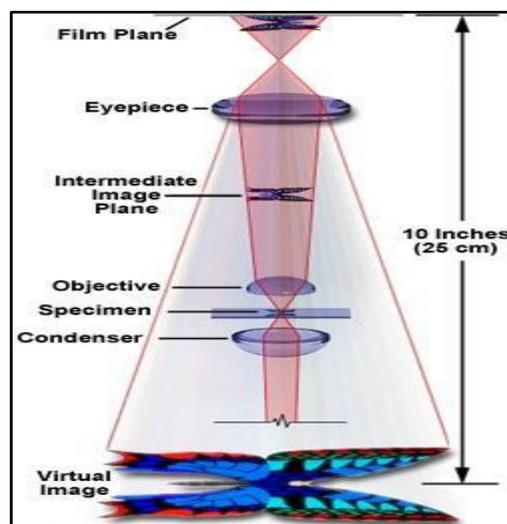


Figure II.19 formation de l'image (principe optique)

➤ Mécanique

Le microscope comporte :

- une base
- une potence qui supporte le revolver porte-objectif, le tube porte-oculaires
- la platine qui se déplace dans deux dimensions
- le support du condensateur
- Des systèmes de crémaillères permettent de réaliser une mise au point rapide et fine. Différentes mécaniques existent pour réaliser ces réglages.

➤ Optique

Les objectifs sont les éléments les plus critiques d'un microscope. Ils déterminent sa qualité optique.

Un objectif est un système à lentille convergente plus ou moins complexe avec une distance focale courte, qui projette l'image agrandie et inversée de l'échantillon vers le plan focal inférieur de l'oculaire, de sorte que celui-ci puisse "voir" et grossir encore l'image.

Les objectifs sont placés dans une tourelle porte-objectifs ou tourelle revolver qui comporte six ou sept objectifs avec des grossissements différents. En général les caractéristiques sont écrites sur l'objectif.

Il existe un certain nombre de constantes :

- l'ouverture numérique (angle maximum sous lesquels les rayons issus de l'objet peuvent pénétrer dans le système optique)
- le grandissement
- contraste de phase ou pas
- immersion
- longueur du tube
- épaisseur de la lamelle couvre-objet.

II.3.6.3 Mode opératoire

A l'aide d'une seringue médicale nous déposons une infime gouttelette d'eau sur la surface de nos échantillons, que nous plaçons verticalement entre les valets du microscope optique (Figure II.20). Une image nette de la gouttelette est observée au microscope avec l'agrandissement souhaité. L'appareil photo numérique monté sur le microscope permet de faire la prise de photo de la gouttelette d'eau. L'image de la gouttelette est visionnée directement sur un écran PC relié via une interface à l'appareil photo, et l'image est ensuite traitée pour déterminer les angles de contact et l'indice d'hydrophobicité du matériau analysé

(Figure II.21). Pour obtenir une meilleure qualité d'image, nous avons utilisé une eau distillée bleuâtre, colorée en y ajoutant une petite poudre de Bromothymole.

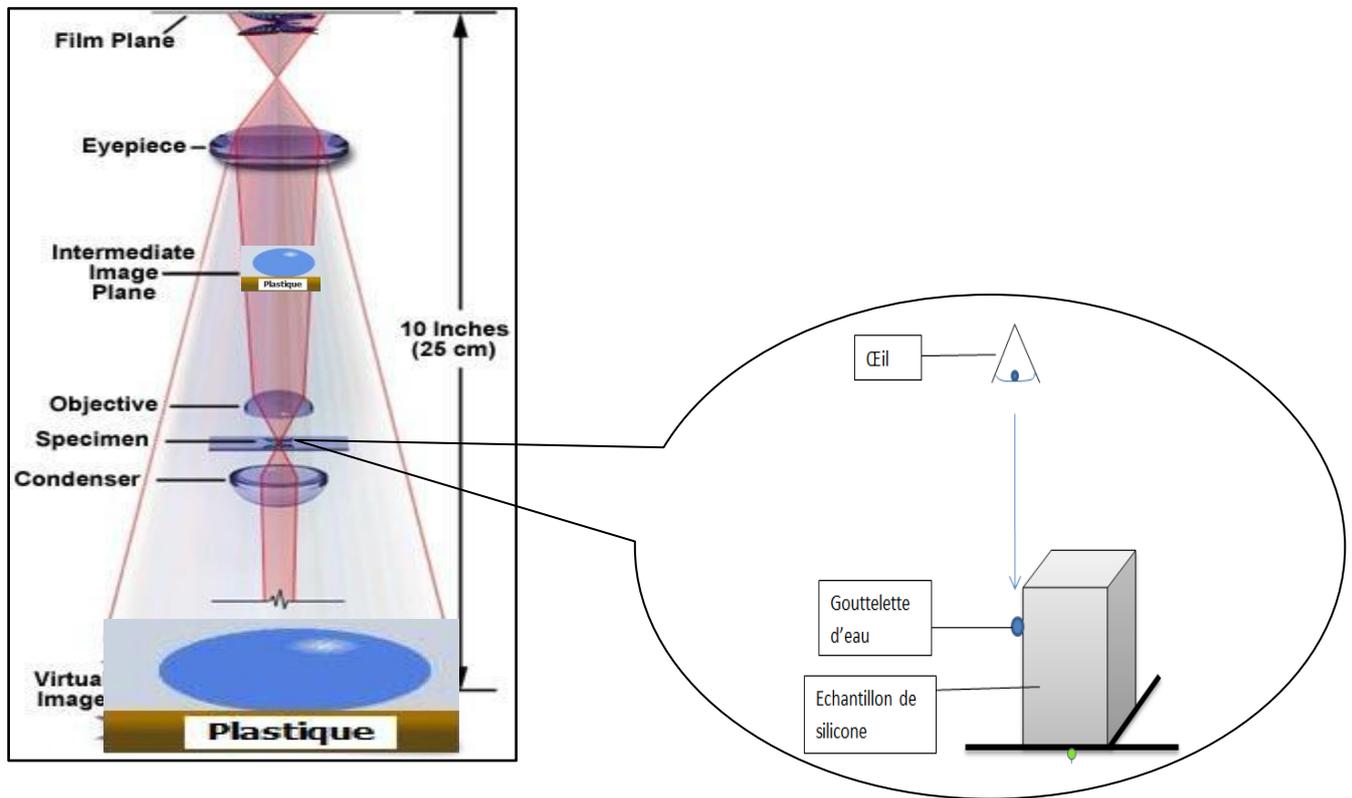


Figure II.20 schéma d'une goutte d'eau posé verticalement sur la surface du matériau

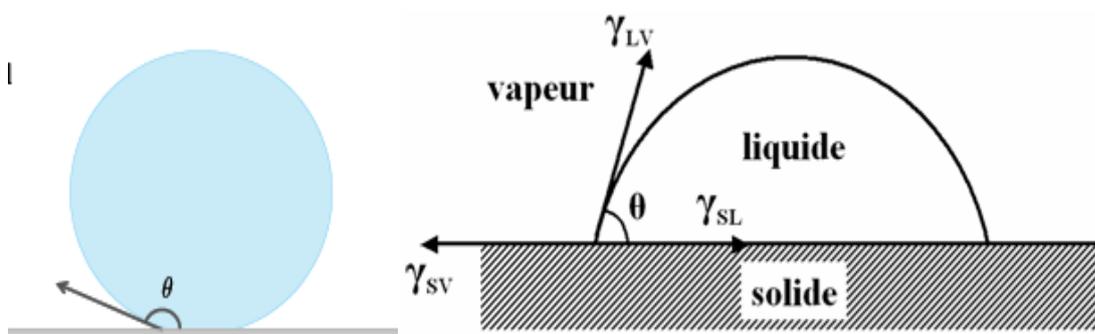


Figure II.21 : image de l'angle de contact

II.4 Conclusion

Les techniques de mesures et d'analyses présentées dans ce chapitre, nous ont permis de réaliser nos essais électriques, chimiques et mécanique dont les résultats sont présentés dans le chapitre III suivant, en vue d'avoir la meilleure approche possible pour une étude physico-chimique de la silicone.

Chapitre III

Interprétation et Discussion des résultats

III.1 Introduction

L'étude expérimentale menée dans les différents laboratoires de Génie Electrique et Génie des Procédés de l'université A. Mira de Bejaia, au laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université M. Boudiaf de M'sila, de l'usine d'électro-industriel de FRIHA (Tizi Ouzou), au laboratoire de mécanique de l'université de Sétif, et au laboratoire de recherche de biologie animale de l'université de Bejaia, nous ont permis de faire une collecte de résultats intéressants. Ces derniers sont élucidés dans le tracé des caractéristiques électriques, mécaniques, physique, ainsi que les spectres d'analyses chimiques d'où ont été tirés d'importantes conclusions.

Dans ce chapitre seront présentées, interprétés et discutés les résultats obtenus, dans la perspective d'établir une corrélation entre les résultats des différents essais.

III.2 présentation, interprétation et discussion des résultats d'essais électriques

III.2.1 Mesure de la résistance

III.2.1.1 Mesure de la résistance transversale

La figure (III.1) représente la caractéristique $V(I_t)$ du matériau silicone à l'état vierge (V_g) et traité thermiquement (TH). La résistance transversale R_t , est déduite de la pente de la caractéristique $V(I_t)$ et La résistivité transversale ρ_t , calculée par l'équation (I.19) (Voir § I.6.1.3.2) sont dressées dans le tableau (III.1) pour l'état vierge et traité thermiquement pendant 100 h à 100 °C.

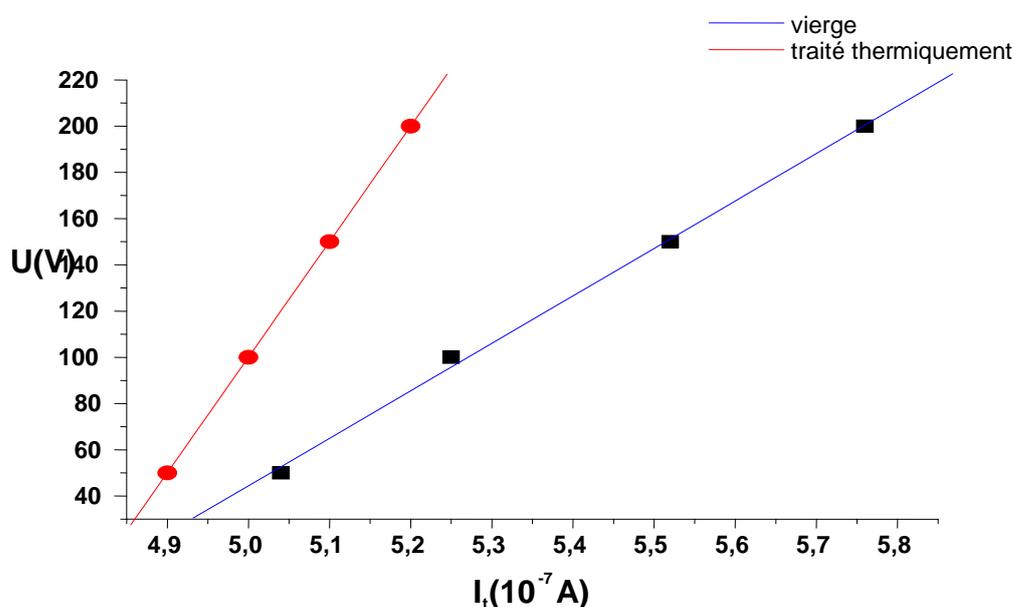


Figure III. 1 caractéristique $V(I_t)$ de la silicone à l'état vierge et traité thermiquement

Tableau III. 1: Résistance transversale et résistivité transversale de la silicone à l'état vierge et traité thermiquement

| Etat de la silicone | Résistance R_t ($10^7 \Omega$) | Résistivité ρ_t ($10^7 \Omega m$) |
|----------------------|------------------------------------|--|
| Vierge | 480 | 192 |
| Traité thermiquement | 210,5 | 84.2 |

III.2.1.2 Mesure de la résistance superficielle

La figure (III.2) représente les caractéristiques $V(I_s)$ du matériau silicone à l'état vierge et traité thermiquement. La résistance superficielle R_s , déduite de la pente de la caractéristique $V(I_s)$ et la résistivité superficielle ρ_s , calculée par l'équation (I.22) (voir § I.6.1.3.4), sont dressées dans le tableau (III.2) pour l'état vierge et traité thermiquement pendant 100 h à 100 °C du matériau.

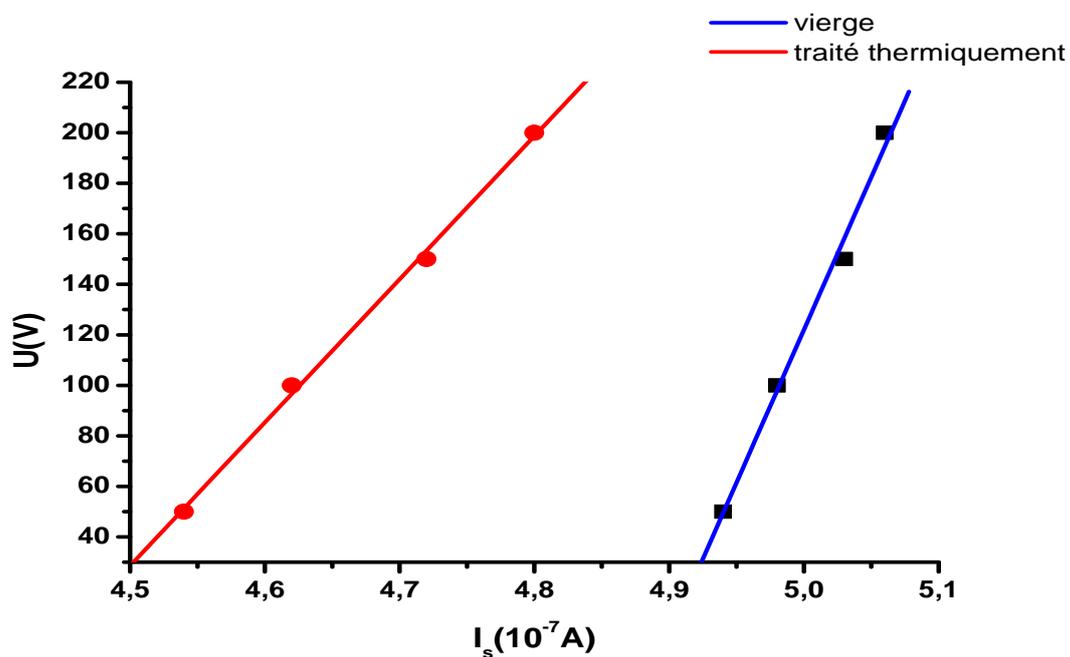
**Figure III. 2** Caractéristique $V(I_s)$ de la silicone à l'état vierge et traité thermiquement

Tableau III. 2: Résistance superficielle et résistivité superficielle de la silicone à l'état vierge et traitée thermiquement

| Etat de la silicone | Résistance R_s ($10^7 \Omega$) | Résistivité ρ_s ($10^{10} \Omega m$) |
|-----------------------|------------------------------------|---|
| Vierge | 1250 | 500 |
| Traitée thermiquement | 588 | 235.2 |

III.2.2 Rigidité diélectrique longitudinale

La figure (III.3) montre la variation de la tension appliquée en surface en fonction de la distance inter-électrodes du matériau isolant, dans le cas de la silicone vieillie électriquement avec et sans traitement thermique.

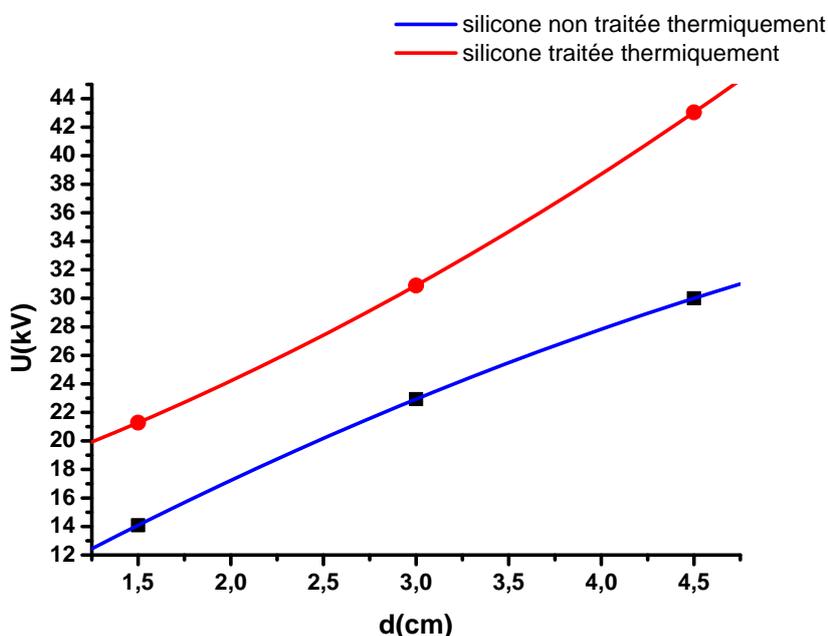


Figure III. 3 Tension disruptive en fonction de la distance inter-électrodes de la silicone vieillie électriquement avec et sans traitement thermique

Le tableau (III.3) représente les résultats de mesure de la rigidité diélectrique longitudinale E_1 du matériau, qui est représentée par la pente de la caractéristique $U(d)$.

Tableau III. 3:Rigidité diélectrique longitudinale E_l de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique à 1000C pendant 100 h (EAHT) et vieillie électriquement (EA)

| Silicone | Vierge | EAHT | EA |
|---------------|--------|------|------|
| E_l (kV/cm) | 8.93 | 8.2 | 7.25 |

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus, montrent que la rigidité diélectrique de la silicone est affectée par le vieillissement électrique subit. La décharge glissante résultant de l'application de la contrainte de champ électrique a provoqué la dégradation de la surface de ce matériau, laissant des traces visibles à l'œil nu, ce qui affecte directement sa rigidité longitudinale. Cependant, la diminution de la rigidité diélectrique du matériau, causée par le vieillissement électrique, est atténuée grâce au traitement thermique subi pendant une courte durée de 100 heures à une température de 100 °C.

III.2.3 Mesure de capacité C_x et du facteur de perte $\tan \delta$

III.2.3.1 Mesure de capacité C_x

La figure (III.4) montre la variation de la capacité C_x de la silicone vierge, Vieilli après traitement thermique et vieillie électriquement, en fonction de la fréquence, sous différentes tensions de mesure. Nous remarquons une diminution importante de la capacité avec l'augmentation de la fréquence de la tension appliquée, alors que l'amplitude de cette dernière n'a pas d'influence sensible sur C_x .

Le vieillissement électrique avec ou sans traitement thermique de la silicone, résulte une diminution de la capacité de cette dernière, relativement au cas vierge. Cependant, le résultat montre que la silicone traitée thermiquement se dégrade moins sous l'effet du vieillissement électrique, relativement au cas non traité thermiquement.

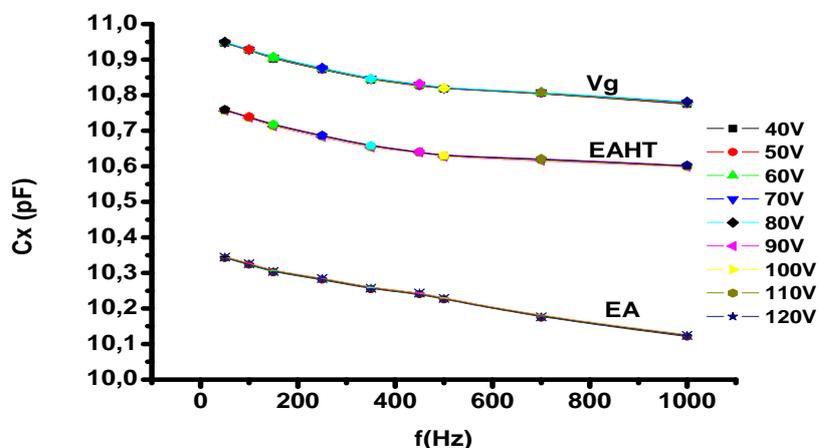


Figure III. 4 C_x en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), Vieillie électriquement après traite thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA)

III.2.3.2 Mesure du facteur de pertes $\text{tg}\delta$

La figure (III.5) montre la variation du facteur de pertes $\text{tg}\delta$ de la silicone vierge, vieillie électriquement après traitement thermique et vieillie électriquement, en fonction de la fréquence, sous différentes tensions de mesure. Nous remarquons une augmentation importante de $\text{tg}\delta$ avec l'augmentation de la fréquence de la tension appliquée, alors que l'amplitude de cette dernière n'en a pas d'influence sensible, donc notre matériau répond en fréquence tel un circuit équivalent à constantes localisées RC série ; Ce qui le prédestine à un fonctionnement à basse fréquence vu son meilleur rendement en terme de qualité d'énergie.

Le vieillissement électrique avec ou sans traitement thermique de la silicone a induit une augmentation du facteur de pertes, relativement au cas vierge. Cependant, le résultat montre que la silicone traitée thermiquement se dégrade moins sous l'effet du vieillissement électrique, relativement au cas non traité thermiquement.

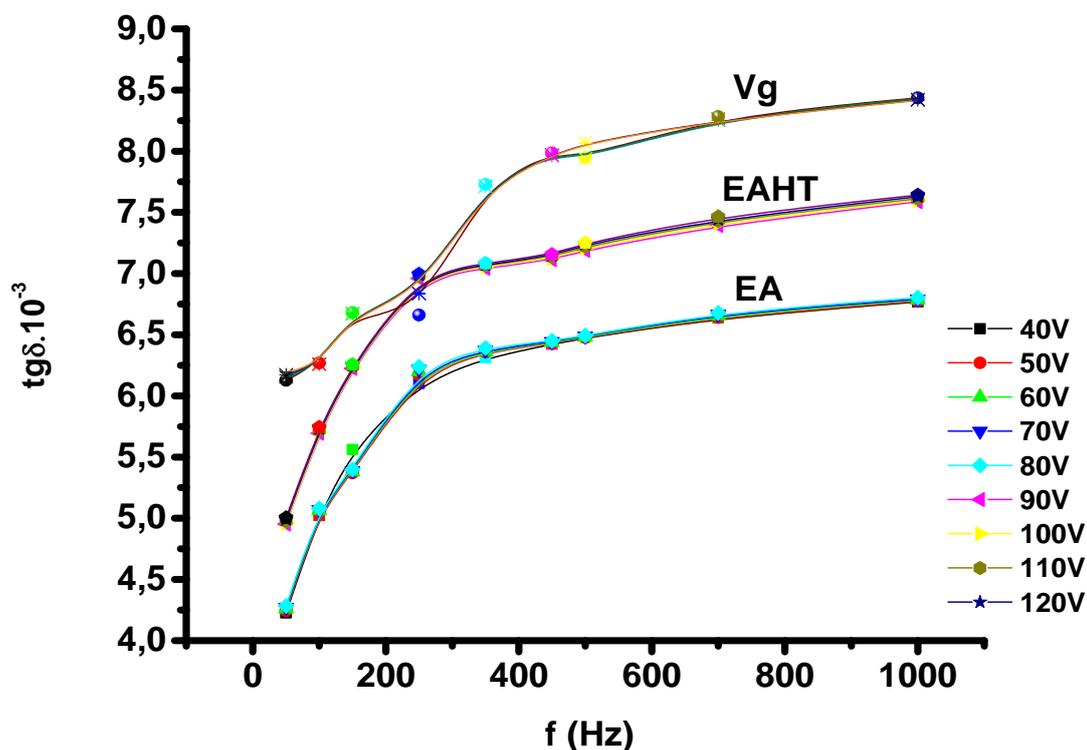


Figure III. 5 $\text{tg}\delta$ en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA)

III.2.3.3 Calcul de la permittivité électrique ϵ_r et de l'indice de perte $\epsilon_r \cdot \text{tg}\delta$

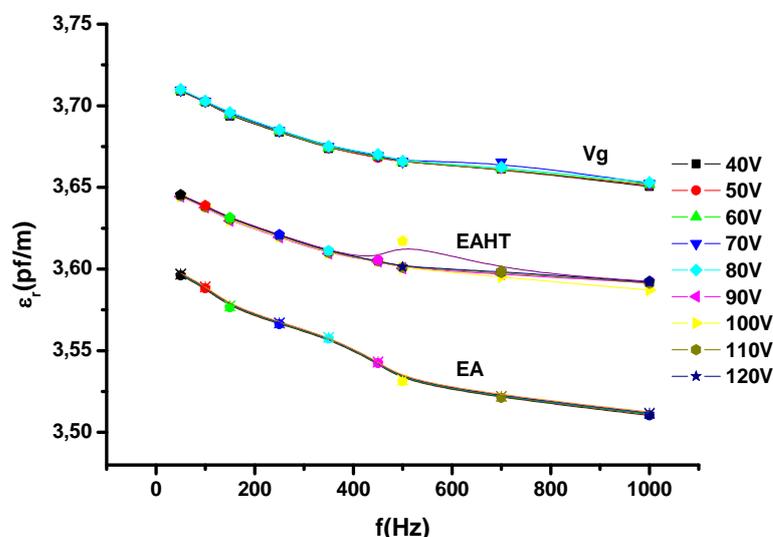
La permittivité électrique et l'indice de perte, calculés par le billet des équations (I. 17) (voir § I.6.1.2.1.2) pour une tension $U=100\text{V}$ et une fréquence $f=50\text{ Hz}$ à l'état vierge du matériau silicone, sont dressés dans le tableau (III.4).

Tableau III. 4: Permittivité électrique et indice de perte de la silicone vierge à $U=100V$ et $f=50\text{ Hz}$

| Le matériau | Permittivité ϵ_r (F/m) | l'indice de perte $\epsilon_r.tg\delta$ |
|--------------------|---------------------------------|---|
| La silicone vierge | 3.64 | $15.84 \cdot 10^{-3}$ |

La figure(III.6) montre la variation de la permittivité électrique ϵ_r de la silicone, en fonction de la fréquence, sous différentes tensions de mesure. De même que la capacité C_x , la permittivité électrique diminue avec l'augmentation de la fréquence de la tension appliquée, alors que l'amplitude de cette dernière n'a pas d'influence sensible sur ϵ_r .

On voit bien que ϵ_r n'est autre que l'image de C_x ; elle traduit, indépendamment de la géométrie de la capacité, l'état du matériau qui est altéré sous l'effet du vieillissement électrique. Cette altération est moins marquée avec le traitement thermique du matériau.

**Figure III. 6** Permittivité électrique ϵ_r en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge(Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA)

La figure (III.7) montre la variation de l'indice de pertes $\epsilon_r.tg\delta$ de la silicone, en fonction de la fréquence, sous différentes tensions de mesure. Nous remarquons une augmentation de $\epsilon_r.tg\delta$ avec l'augmentation de la fréquence de la tension appliquée, alors que l'amplitude de cette dernière n'en a pas d'influence sensible. L'indice de perte qui est l'image des pertes dissipées dans le matériau, montre une augmentation plus conséquente de ces dernières dans le cas d'un vieillissement électrique de la silicone non traitée thermiquement, relativement au cas de la silicone vieillie après un traitement thermique.

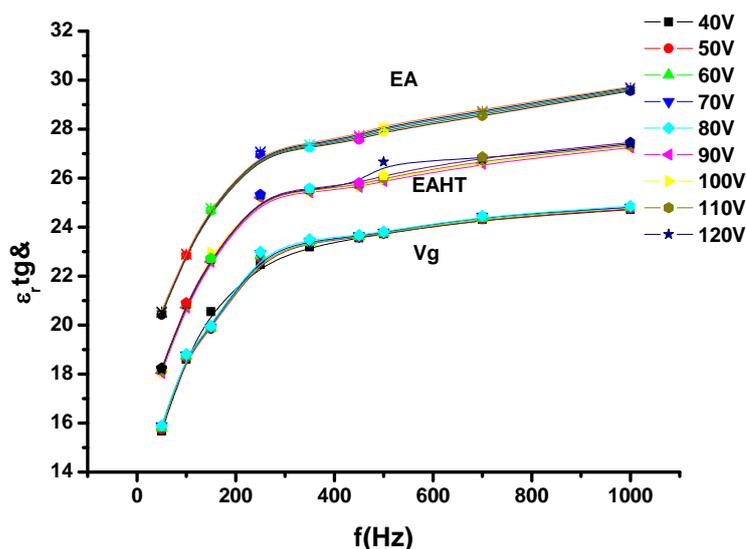


Figure III. 7 Indice de perte en fonction de la fréquence dans le cas de la silicone vierge (Vg), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA)

Le vieillissement électrique de la silicone induit une diminution de la permittivité électrique ϵ_r du matériau, donc de sa capacité C_x , et en corolaire par une augmentation du facteur de perte $tg\delta$, donc de l'indice de perte, image des pertes diélectriques engendrées dans le matériau. Le traitement thermique de courte durée ($t=100$ hs à $T=100$ °C), quant à lui, a permis d'améliorer les performances diélectriques de la silicone. Ceci pourrait être lié à une modification de la structure chimique de la silicone, ce que nous tenterons de vérifier par les analyses chimiques au microscope électronique à balayage (MEB), infra rouge (FTIR) et de diffraction des rayons X (DRX) effectuées et présentées dans ce qui suit.

III.3 Présentation, interprétation et discussions des résultats d'analyses chimiques

III.3.1 Analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

III 3.1.1L'analyse morphologique de surface

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'avoir des informations sur le relief des échantillons de silicone analysés, soient vierge (Vg), vieilli après traitement thermique (EAHT) et vieilli sans traitement thermique (EA). Les observations et les prises photographiques effectuées sur le MEB ont révélé d'importantes modifications dans la structure morphologique de surface de ces échantillons.

L'observation au microscope a révélé des traces laissées par la décharge électrique sur les échantillons de matériau silicone (vieilli après traitement thermique et vieilli sans traitement thermique).

La décharge électrique a laissé de légères saignées réparties sur toute la surface de l'échantillon en silicone vieilli sans traitement thermique, et moins ramifiées dans le cas de l'échantillon de silicone vieilli électriquement après un traitement thermique. Le passage de la décharge a provoqué un dépoli de la surface, qui devient plus mate (figure III.11).

Les traces de la décharge, reconstituées sur les figures (III. 10) et (III. 12), suivent, dans les zones préférentielles faibles du matériau, une trajectoire sinueuse sous forme d'arborescence dans la direction du champ électrique.

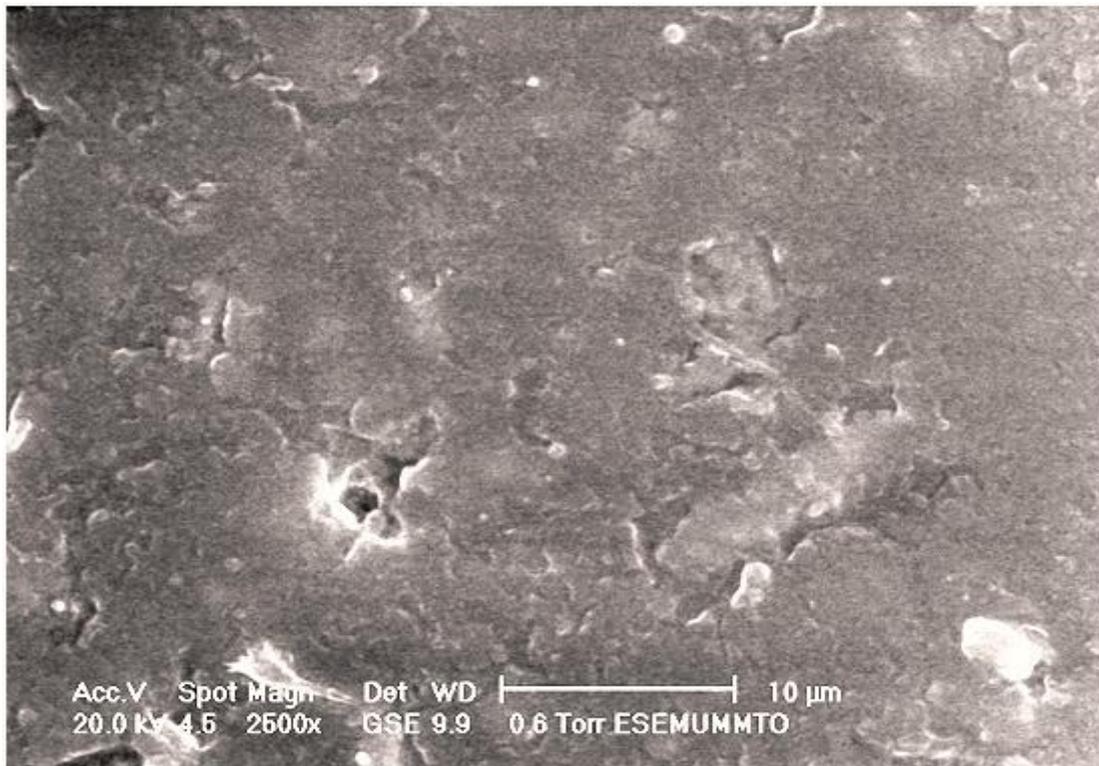


Figure III. 8 Surface de la silicone vierge

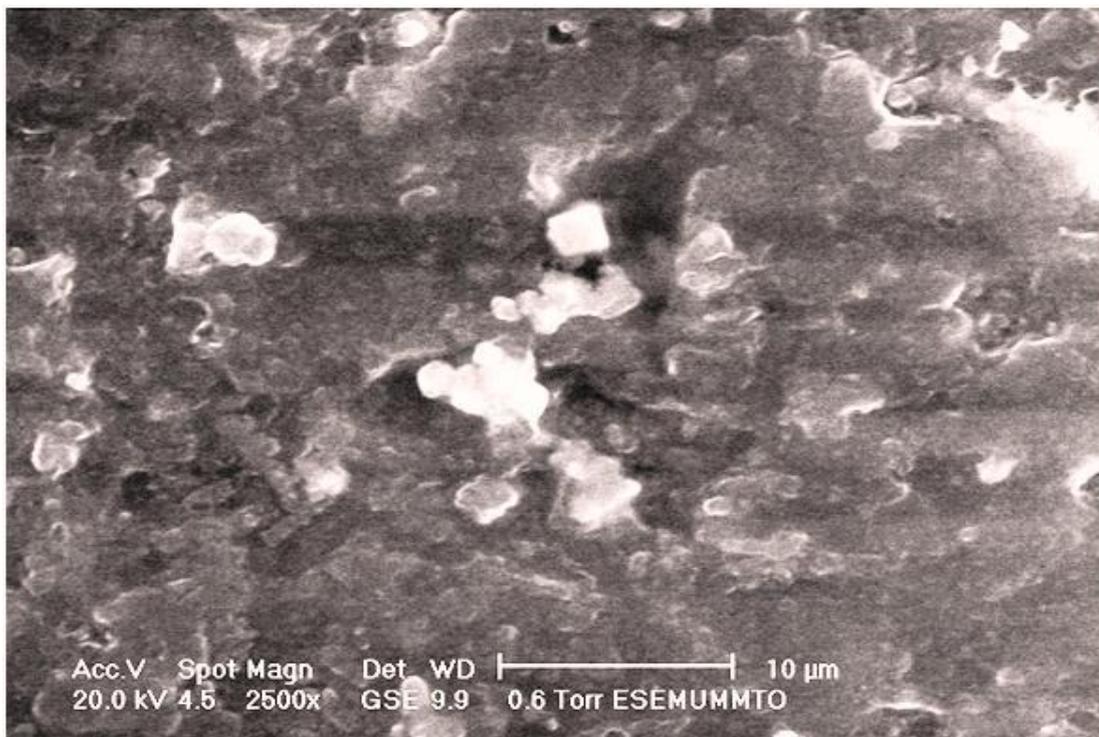


Figure III. 9 Surface de la silicone vieilli sans traitement thermique

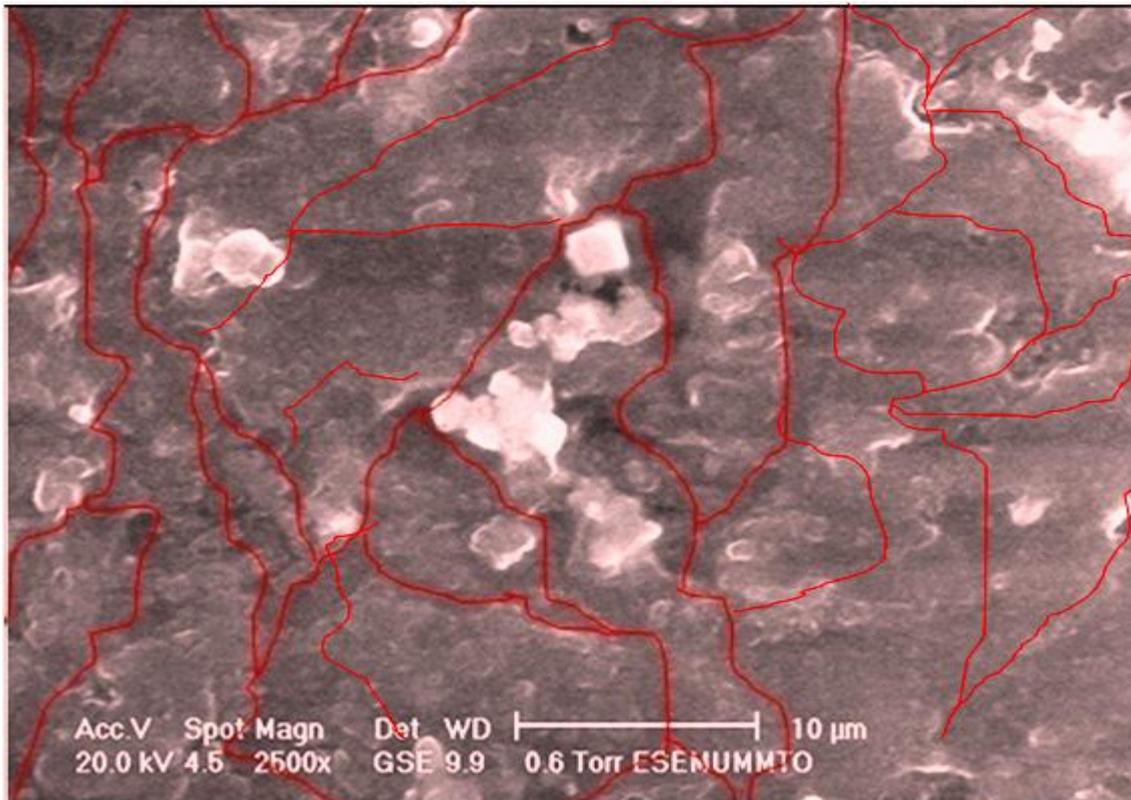


Figure III. 10 Reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieilli sans traitement thermique

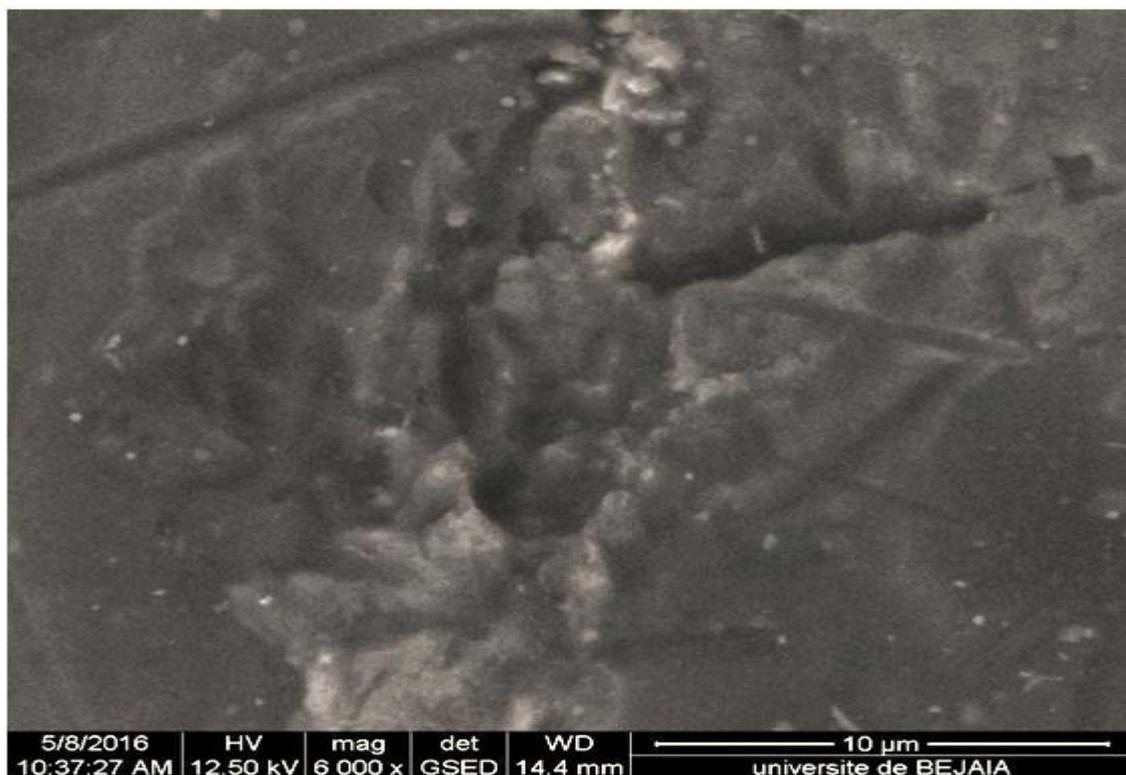


Figure III. 11 Silicone vieillie électriquement après traitement thermique

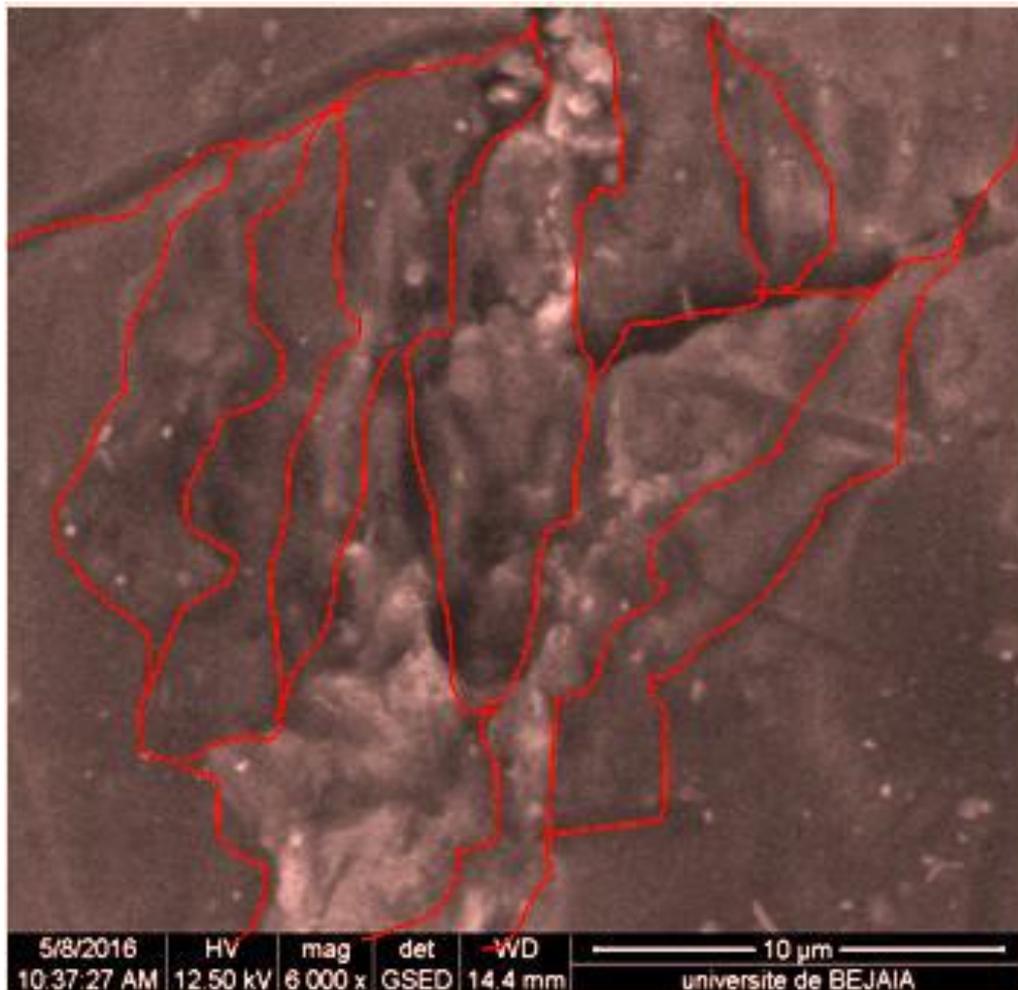


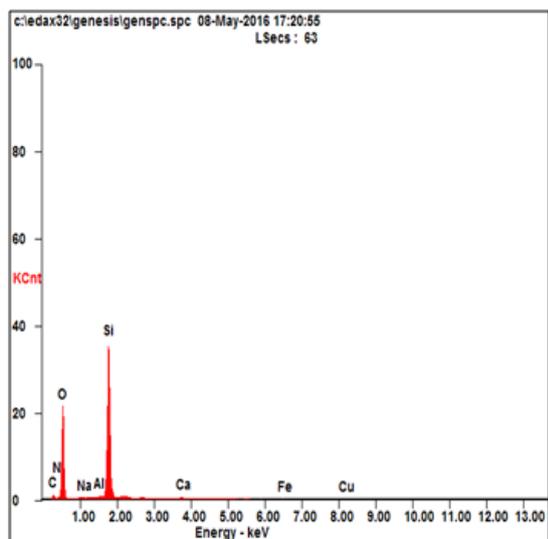
Figure III. 12 Reconstitution des traces de la décharge sur la surface de l'échantillon de silicone vieilli électriquement après traitement thermique

III 3.1.2 La Microanalyse

La microanalyse nous a permis de recenser les éléments chimiques constituant le matériau étudié et de déterminer leurs taux en (%) dans le mélange.

Les figures (III.13, III.14) et les tableaux (III.5) à (III.6) correspondant, illustrent les variations des taux des différents composants constituant le matériau silicone étudié (traité thermiquement et vieilli après traitement thermique).

Les résultats obtenus par cette analyse microscopique montrent une augmentation du taux de carbone et une diminution du taux de silicium et d'oxygène dans le mélange de l'échantillon vieilli après traitement thermique, par rapport au taux enregistré sur l'échantillon traité thermiquement de référence (figures III.13 et le tableau III.5). Ce résultat peut s'expliquer par une scission de la chaîne moléculaire des groupements monomères silice-oxygène (Si-O), laissant place à la formation des groupements carbonyle (C=O) et (H-O). Cette hypothèse sera vérifiée par l'analyse infra rouge présentée ci-dessous.

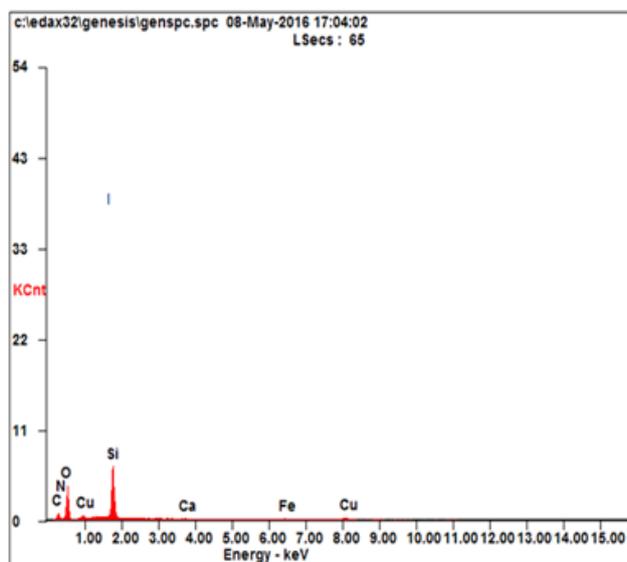


Spectre de la Microanalyse

| <i>Element</i> | <i>Wt %</i> | <i>At %</i> |
|----------------|-------------|-------------|
| <i>C</i> | 09.88 | 15.80 |
| <i>N</i> | 02.53 | 03.47 |
| <i>O</i> | 41.37 | 49.65 |
| <i>Na</i> | 00.17 | 00.14 |
| <i>Al</i> | 00.29 | 00.21 |
| <i>Si</i> | 43.80 | 29.95 |
| <i>Ca</i> | 00.98 | 00.47 |
| <i>Fe</i> | 00.46 | 00.16 |
| <i>Cu</i> | 00.51 | 00.15 |

Tableau III. 5: Taux des éléments chimiques dans le mélange de silicone traité thermiquement

Figure III. 13 Microanalyse de l'échantillon de silicone traité thermiquement à t=100 h et T=100 °C



Spectre de la Microanalyse

| <i>Element</i> | <i>Wt %</i> | <i>At %</i> |
|----------------|-------------|-------------|
| <i>C</i> | 30.1 | 42.23 |
| <i>N</i> | 4.82 | 5.81 |
| <i>O</i> | 33.66 | 35.46 |
| <i>Si</i> | 24.16 | 14.49 |
| <i>Ca</i> | 0.26 | 0.1 |
| <i>Fe</i> | 1.52 | 0.46 |
| <i>Cu</i> | 5.48 | 1.45 |

Tableau III. 6: Taux des éléments chimiques dans le mélange de silicone vieillie électriquement après traitement thermique

Figure III. 14 Microanalyse de l'échantillon de silicone vieillie électriquement après traitement thermique à t=100 h et T=100 °C

III.3.2 Analyse infrarouge

L'influence du vieillissement de la silicone a été étudiée par spectroscopie IR de manière à identifier les changements structuraux éventuels pouvant apparaître à l'échelle moléculaire.

Cette analyse a permis de déterminer les spectres de variation d'absorbance A (unité arbitraire de la quantité de lumière réfléchiée par le matériau), en fonction de la fréquence de bombardement des matériaux par le rayonnement infrarouge, soit du nombre d'onde ν (cm^{-1}).

L'absorbance A met en évidence les types de liaisons existants dans le matériau, caractérisés par un ou plusieurs pics apparaissant sur une plage de fréquence (nombre d'onde ν (cm^{-1})) bien définie.

La figure (III.15) illustre la variation de l'absorbance A en fonction du nombre d'onde ν (cm^{-1}) s'étalant sur une plage allant de 500 à 4000 cm^{-1} , pour les différents échantillons analysés de la silicone vierge (Vg), traité thermiquement (HT), vieillie électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieillie électriquement (EA).

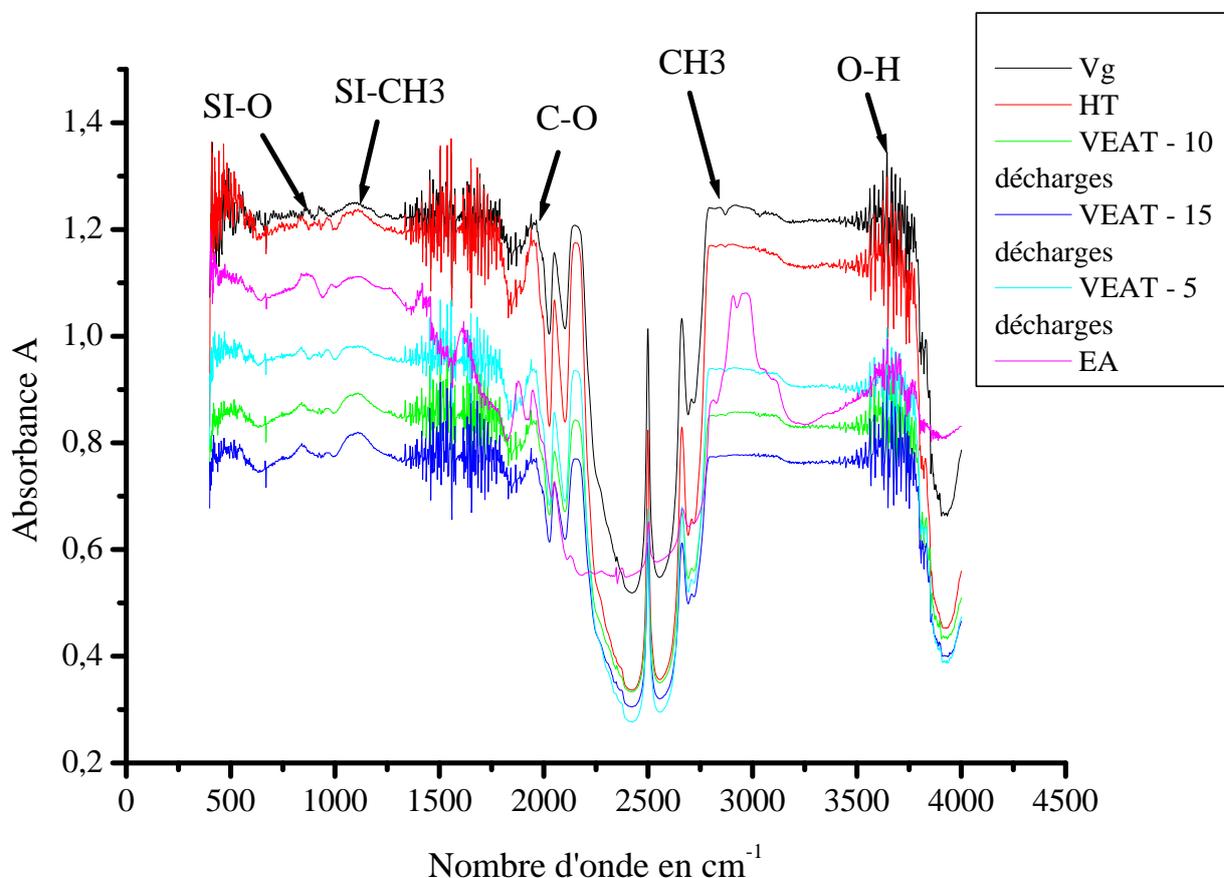


Figure III. 15 Spectre IR des échantillons vierge (Vg), traité thermiquement (HT), vieillie électriquement après traitement de la silicone (EAHT), et vieillie électriquement (EA)

Le spectre FTIR présente la même allure pour l'ensemble des échantillons analysés (vierge Vg), traité thermiquement (HT), vieillis électriquement après traitement thermique (EAHT), et vieilli électriquement (EA)), indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des spectres chimiques en présence.

A noter que ces bandes sont d'intensité de plus en plus élevées en passant de la silicone vierge, à traité thermiquement, à vieilli électriquement après traitement thermique, à vieilli électriquement. Ceci témoigne de la production d'un même mécanisme d'oxydation pour l'ensemble des échantillons. Bien que ralenti par le traitement thermique de courte durée subi au matériau, ce mécanisme d'oxydation est favorisé par le vieillissement électrique du matériau, et à un degré plus élevé lorsque le matériau est soumis à un nombre plus grand de claquage en surface. A remarquer aussi que, dans l'ensemble, la position des bandes d'absorption n'a pas changé, sans pour autant avoir disparition ou apparitions de pic, exception faite du pic relatif au groupement (Si-O) qui tend à disparaître à mesure que le nombre de décharge en surface augmente. Ce résultat confirme l'hypothèse de la scission des chaînes Si-O, qui est à l'origine de la diminution du taux de silicium (Si) et d'oxygène (O) dans le mélange de l'échantillon de silicone vieilli électriquement, révélé par l'analyse MEB. Ce résultat laisse aussi supposer que le matériau n'a pas subi de modifications importantes dans sa structure moléculaire mais une altération liée à l'oxydation témoignée par la présence des groupements carbonyles (C=O), et (O-H).

Nous reconnaissons sur le spectre de la figure (III.15) les bandes d'absorption comprise entre 600 cm^{-1} à 900 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} à 1110 cm^{-1} assignées à la vibration d'élongation des Si-O.

Les bandes d'absorption liées aux vibrations des liaisons Si-CH₃ apparaissent dans les intervalles du nombre d'onde allant de 760 cm^{-1} à 880 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} .

Les bandes d'absorptions localisées dans les régions 1310 à 1410 cm^{-1} et 3125 à 3700 cm^{-1} sont assignées à une déformation des groupements O-H.

La région comprise entre 1630 à 1885 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongations des liaisons C=O.

Les vibrations d'élongation des groupements CH₃ sont localisées dans la région comprise entre 2500 à 3300 cm^{-1} .

III.3.3 Analyse de diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue une des techniques les plus utilisée et les plus répondues pour l'identification des matériaux cristallins. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins.

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux faibles angles 2θ allant de 0 à 80° , de la silicone vierge (Vg), vieilli électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieilli électriquement (EA) ont été déterminés. Et pour une étude comparative, les spectres obtenus sont tracés sur un même système d'axes illustrés sur la figure (III.16). Ces spectres montrent

une structure combinée entre une partie cristalline correspondant à un arrangement ordonné des atomes et une partie amorphe où les atomes qui constituent le matériau sont désordonnés car ils ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance. La coexistence d'une phase cristalline et d'une phase amorphe, bien que largement supérieure à cette dernière ; prouve l'aspect semi-cristallin de la silicone.

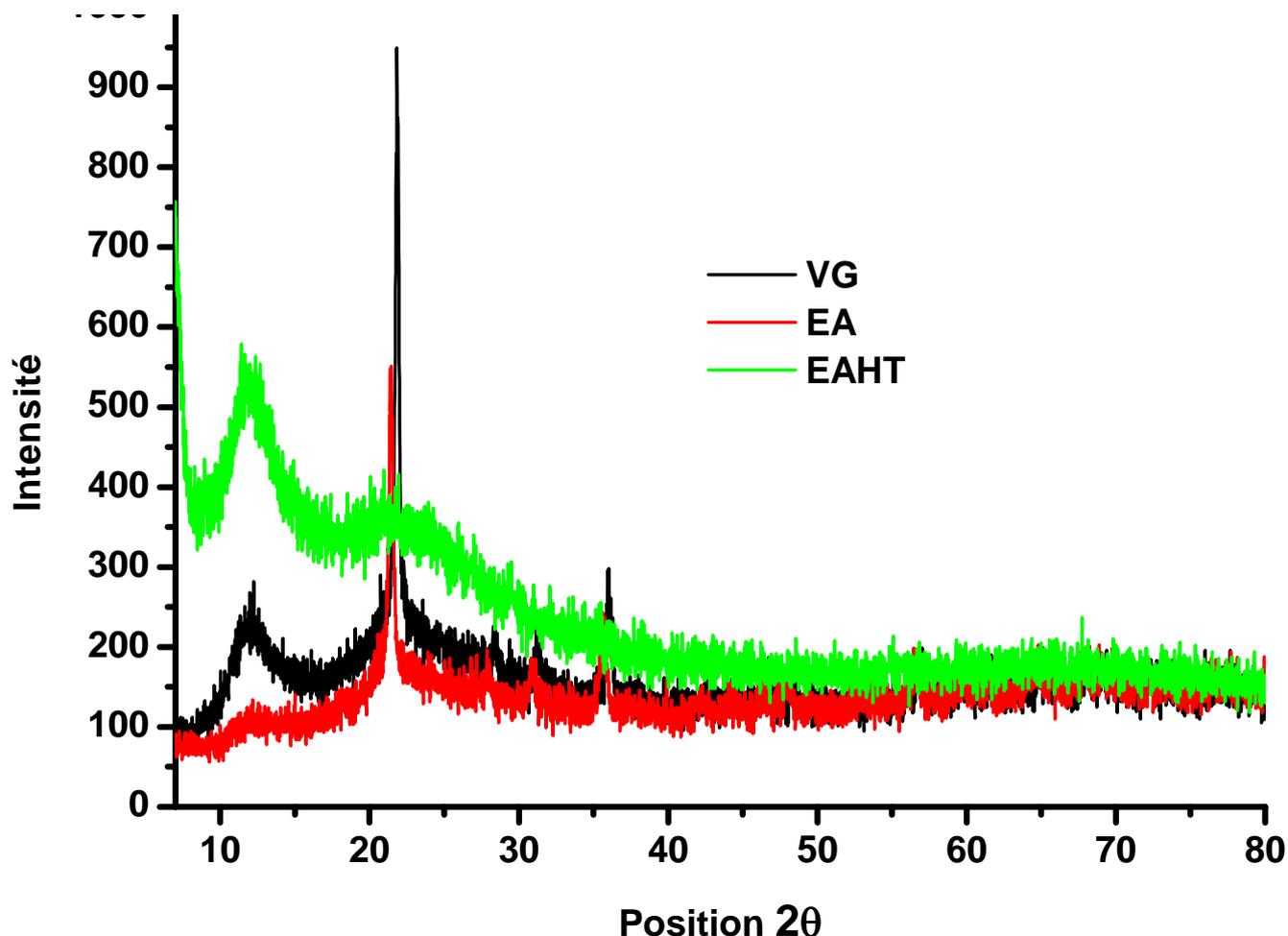


Figure III. 16 Spectre DRX des échantillons vierge (Vg), vieilli électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieilli électriquement (EA) de la silicone

Le spectre DRX de la silicone vierge présente un large et faible pic de diffraction à $2\theta = 12^\circ$, correspondant à une distance basale de 7.37\AA . Ce pic est plus intense dans le cas de la silicone vieillie électriquement après traitement thermique de courte durée ($t=100$ hs à $T=100^\circ\text{C}$). Ce pic témoigne de la présence d'une phase cristalline dans ce plan, alors que ce premier est quasi absent dans le cas de la silicone vieillie électriquement. Ceci nous laisse conclure qu'un changement de phase du matériau s'est opéré, lors du vieillissement électrique, de l'état cristallin vers un état amorphe et, lors du traitement thermique, de l'état amorphe vers un renforcement de la phase cristalline de la silicone (figure III.17).

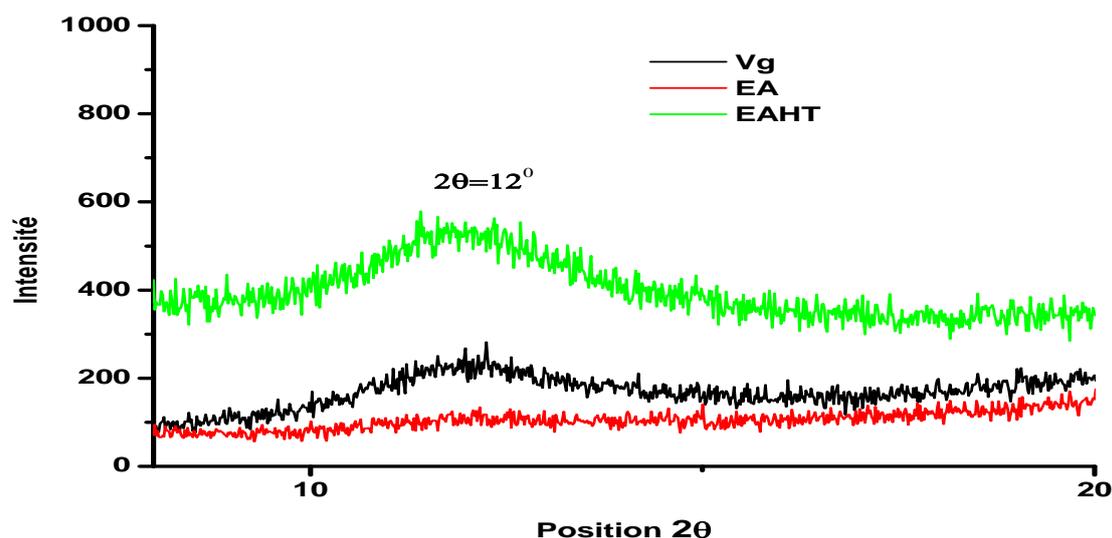


Figure III. 17 Spectre DRX des échantillons vierge, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement de la silicone à $2\theta=12^\circ$

A $2\theta=22^\circ$ correspondant à un plan basal de distance 4.03 \AA , un pic de diffraction d'intensité plus importante est détecté dans le cas de la silicone vierge, démontrant un grand taux de cristallinité dans ce plan. Ce pic diminue d'intensité suite au vieillissement électrique de la silicone, alors qu'il est quasi absent dans le cas de la silicone vieillie électriquement après traitement thermique. Ceci implique que la structure cristalline de la silicone a été affectée aussi bien par le vieillissement électrique que par le traitement thermique, qui renforcent sa phase amorphe dans ce plan (figure III.18).

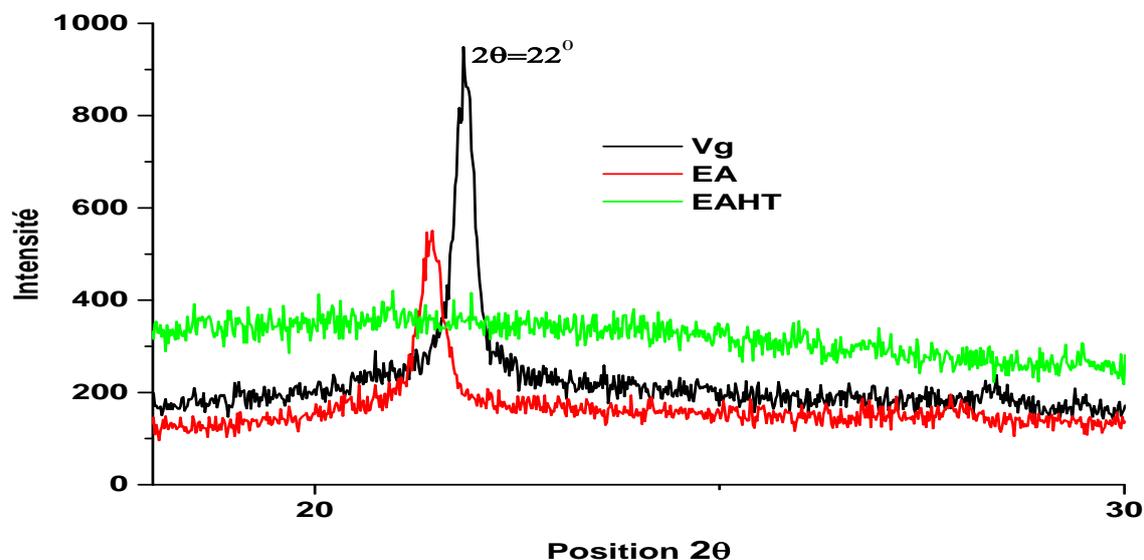


Figure III. 18 Spectre DRX des échantillons vierge (Vg), vieilli électriquement après traitement thermique (EAHT) et vieilli électriquement (EA) de la silicone à $2\theta=22^\circ$

La fraction massique d'unités structurales présentes dans la zone cristalline des polymères semi cristallin définit le taux de cristallinité χ_c donné par l'équation (III.1), telle que :

$$\chi_c = \frac{x_1}{x_1+x_2} * 100 \dots\dots\dots(III.1)$$

Avec :

x_1 : surface de la phase cristalline

x_2 : surface de la phase amorphe

Le tableau (III.7) résume les taux de cristallinité des trois différents échantillons analysés, calculés selon l'équation (III.1), moyennant le logiciel "X'Pert Highscore".

Tableau III. 7: Taux de cristallinité des différents échantillons analysés de Silicone

| Echantillon de silicone | χ_c (%) |
|-------------------------|--------------|
| Vg | 65 |
| EAHT | 63 |
| EA | 61 |

Les résultats obtenus dans le tableau (III.7) montrent que le vieillissement électrique de la Silicone induit une perte en taux de cristallinité, relativement à l'état vierge de ce matériau. Cette perte se produit au profit de la phase amorphe qui est ainsi renforcée et qui constitue une zone du matériau électriquement faible.

Un déplacement des plans cristallins dans le cas de la silicone vieillie électriquement après traitement thermique est enregistré, tout en affichant une légère baisse du taux de cristallinité par rapport à l'état vierge du matériau. Remarquons, toutefois, l'effet bénéfique du traitement thermique qui a amorti la perte de cristallinité, relativement au cas de la silicone vieillie électriquement sans traitement thermique. Le vieillissement électrique favorise la destruction des cristallites, ce qui accélère la dégradation du matériau, alors que le traitement thermique restructure le matériau par rapport à la position des plans cristallins.

III.4 Les thermo-grammes de Analyse ATG/DTG/ATD

Ces analyses thermiques ATG/DTG/ATD sont réalisées sous atmosphère contrôlée inerte et dans une gamme de température allant de 20 à 1600 °C programmée à 20 °C/mn.

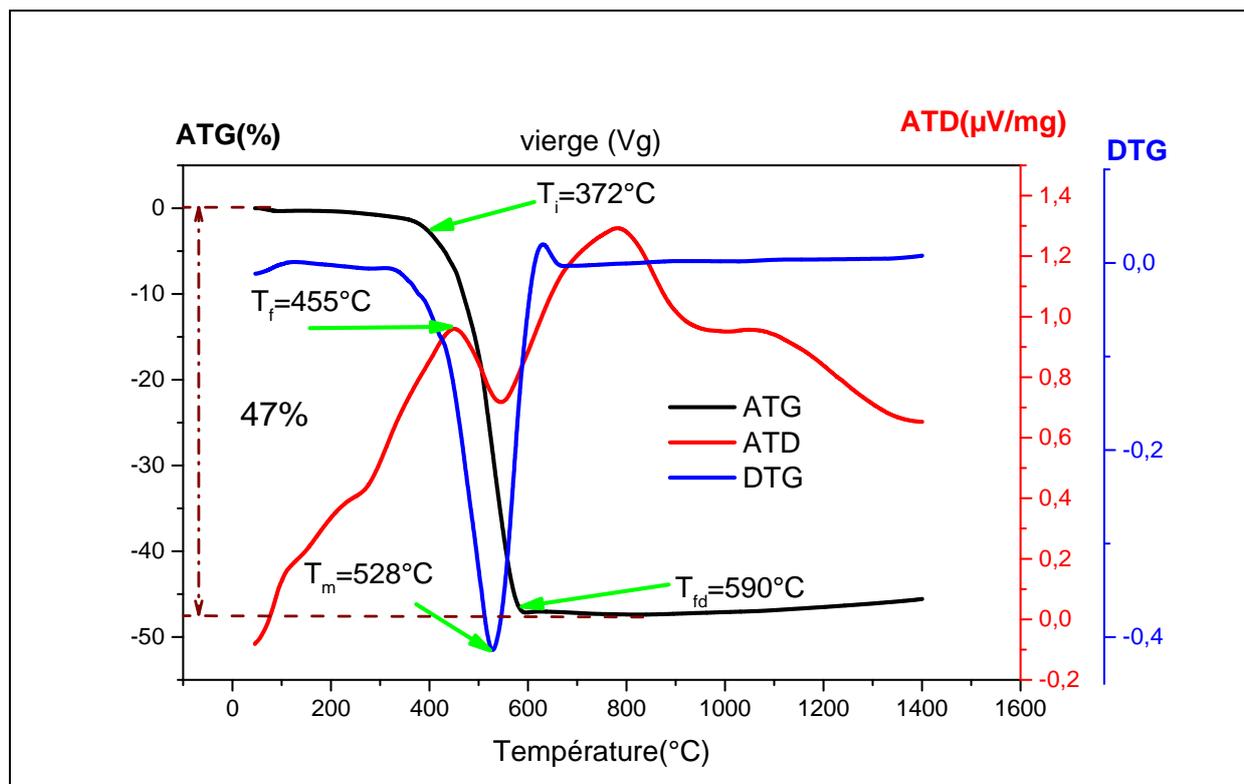
Les figures (III.19. A, B, C et D), illustrent les thermo-grammes de l'ATG, la DTG (dérivée de l'ATG) et de l'ATD, relatifs aux échantillons de silicone vierge, traité thermiquement, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement sans traitement thermique, donnant l'évolution du pourcentage de la perte de masse, la vitesse de la perte de masse, et le gradient du flux de chaleur par rapport à un état de référence, respectivement, en fonction de la variation de la température.

Les thermo-grammes des analyses ATG/DTG/ATD nous ont permis de déterminer les températures de dégradation thermique (la température initiale de décomposition (T_i), la température du maximum de dégradation (T_m), la température de fin de dégradation (T_{fd}) et la température de fusion (T_f)) des échantillons de la silicone, ainsi que la perte de masse (%) et le taux de résidu (%), tableau (III. 8).

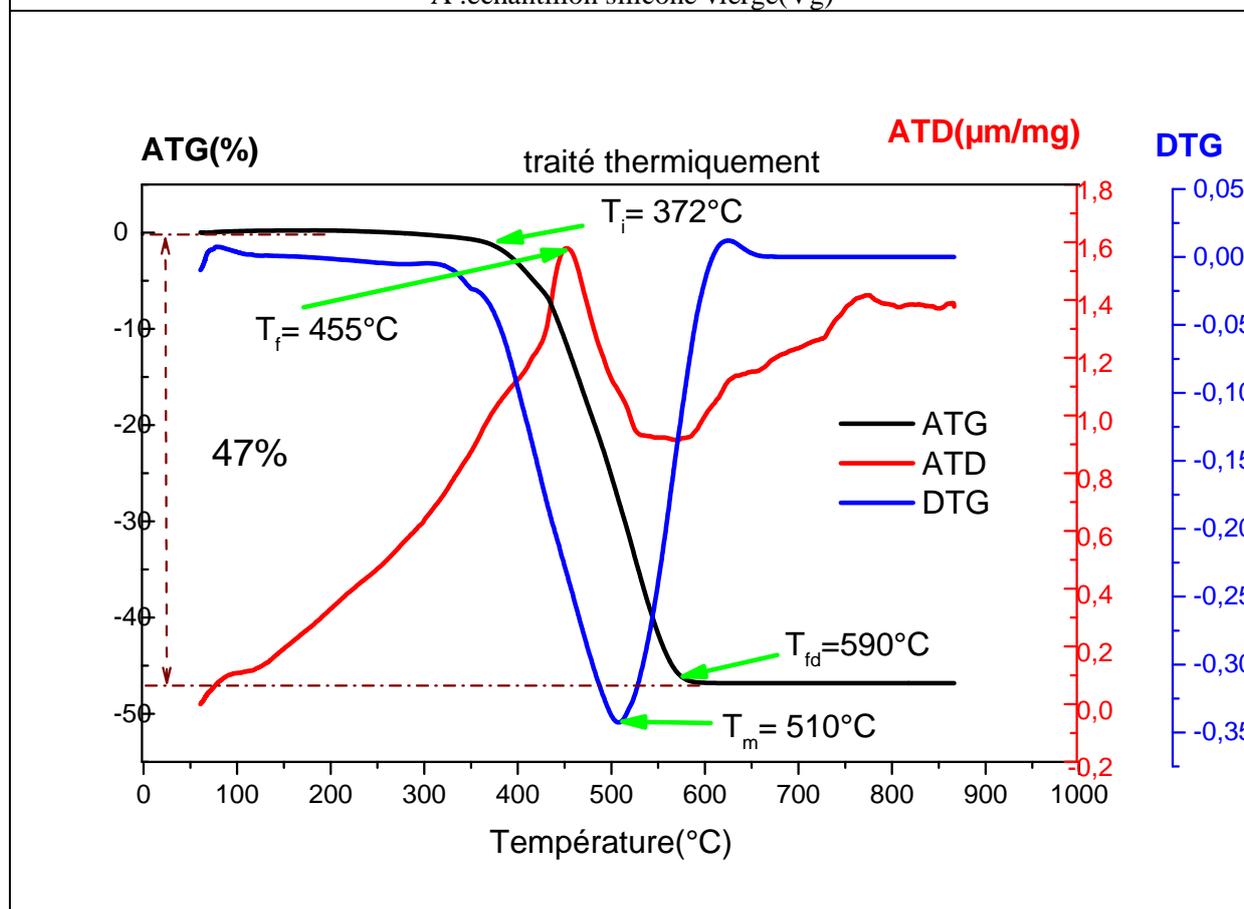
Les thermo-grammes de ATG nous permettent de déterminer les températures de tenue thermique (température de dégradation initiale T_i). On remarque d'après les figures (III.19 A, B, C, D) relatives aux échantillons de silicone vierge, traité thermiquement, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement, que ces derniers affichent une bonne tenue thermique allant jusqu'à une température initiale de décomposition T_i égale à 372°C pour le cas vierge, traité thermiquement et vieilli électriquement après traitement thermique. Cette température est légèrement augmentée sous l'effet du vieillissement électrique. Le traitement thermique de courte durée subi à la silicone n'a pas induit de modification dans le comportement thermique de cette dernière, voir Tableau (III. 8).

Tableau III. 8: Tableau récapitulatif des températures et de taux de perte de masse des échantillons silicone Vg, HT, EAHT et EA

| Echantillons | T_i °C | T_{fd} °C | T_m °C | T_f °C | Perte de masse % | Taux de résidu % |
|--------------|----------|-------------|----------|----------|------------------|------------------|
| Vg | 372 | 590 | 528 | 455 | 47 | 53 |
| HT | 372 | 590 | 510 | 455 | 47 | 53 |
| EAHT | 372 | 590 | 528 | 470 | 45 | 55 |
| EA | 380 | 590 | 528 | 455 | 40 | 60 |



A : échantillon silicone vierge(Vg)



B : échantillon silicone traité thermiquement

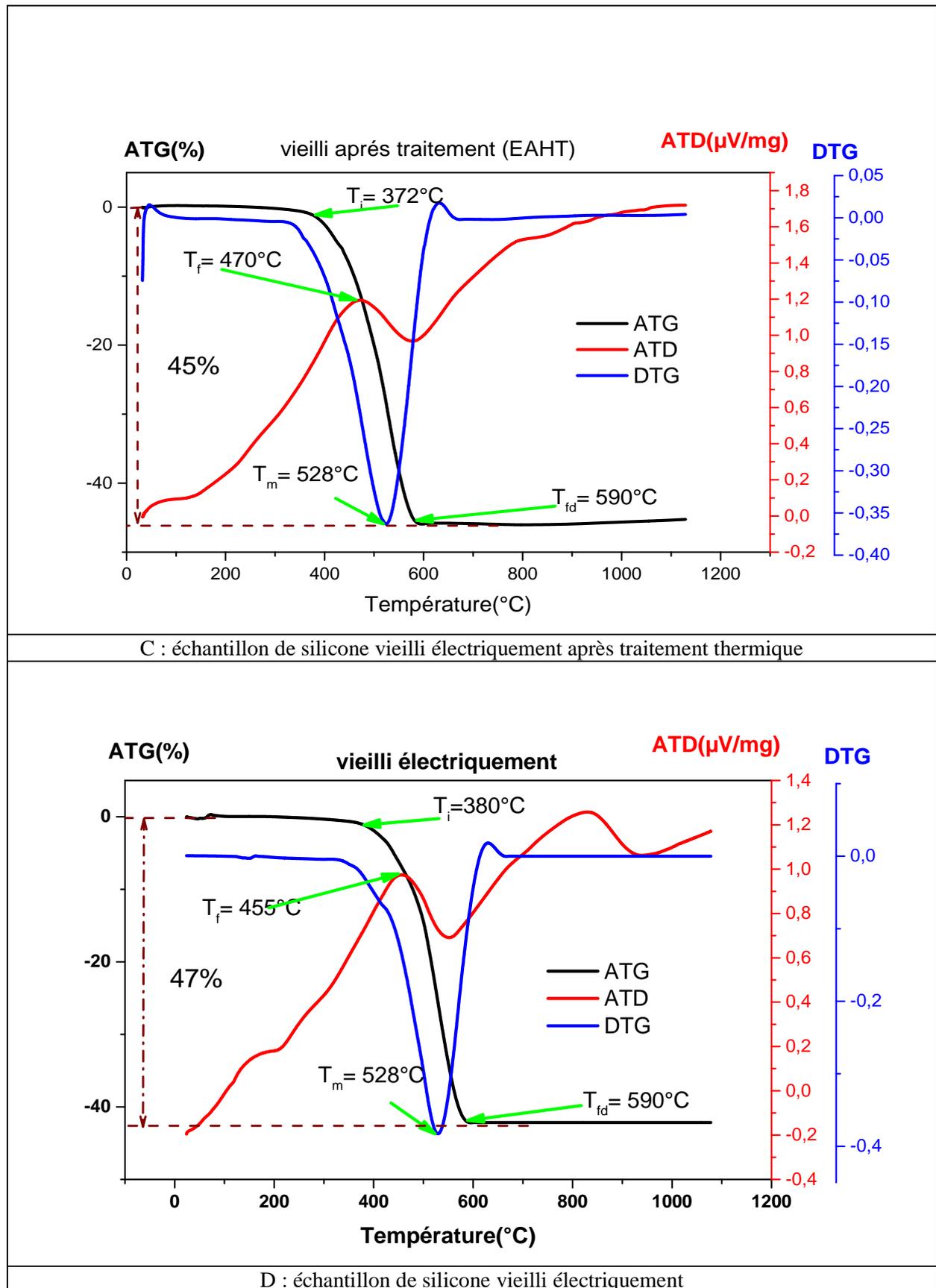


Figure III. 19 thermo-gramme de l'ATD/ATG/DTG des échantillons de silicone

Au-delà de ces valeurs de T_i , une chute brutale des propriétés thermiques de la silicone est enregistrée, jusqu'à atteindre une température de fin de dégradation T_{fd} égale à 590°C pour l'ensemble des échantillons étudiés, voir Tableau (III. 8). S'en suit la rupture totale de la tenue thermique de tous les échantillons du matériau, se traduisant par une perte de masse importante, voir tableau (III. 8) et figure (III. 19) et figure (III.20). Cette perte de masse importante est synonyme d'une mauvaise tenue thermique de la silicone, aux fortes températures.

Remarquons, cependant, que tous les échantillons de silicone vierge, traité thermiquement, vieilli électriquement après traitement et vieilli électriquement, gardent un même comportement thermique jusqu'à une température de 556°C (voir figure III.20), où une légère différence de perte de masse d'environ 7% est notée entre l'échantillon vieilli électriquement et le cas vierge (figure III.19). De même, une différence de perte de masse d'environ 2% est notée entre l'échantillon vieilli électriquement après traitement thermique et le cas vierge. Soit, une différence de perte de masse d'environ 5% est notée entre l'échantillon vieilli sans traitement thermique et l'échantillon vieilli électriquement après traitement thermique. Ces différences qui avantagent les matériaux dégradés électriquement, peuvent être remises à la formation des doubles liaisons C=C révélées par l'analyse infrarouge, conférant aux matériaux dégradés électriquement une plus grande résistance thermique sur ces plages de température, relativement au matériau sain.

De même, les températures du maximum de dégradation (T_m) et de fusion (T_f) sont déterminées pour l'ensemble des cas d'échantillons étudiés, où T_m correspond au point de l'asymptote horizontale du thermo-gramme de la DTG et T_f correspond au pic de la phase endothermique du thermo-gramme de l'ATD (voir tableau (III.8) et les (figures III.22) et (III.19 A, B, C et D). Les échantillons vierge, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement sans traitement thermique atteignent un maximum de dégradation à la même température $T_m \approx 528^\circ\text{C}$, alors que les échantillons traité thermiquement atteint un maximum de dégradation à une température T_m plus petite, soit de 510°C.

Les températures de fusion des échantillons de silicone vierge, vieilli électriquement et traité thermiquement restent similaires et sont égale à $T_f=455^\circ\text{C}$, exception faite pour l'échantillon vieilli électriquement après traitement thermique qui affiche une température de fusion légèrement plus élevée, soit $T_f=470^\circ\text{C}$, (voir tableau (III.8) et (figures (III.22).

Le phénomène endothermique observé correspond à une opération de déshydroxydation de la silicone selon l'équation : $2\text{SiO} \Rightarrow 2\text{Si} + \text{O}_2$. C'est se qui explique les pertes de masse des échantillons, révélées par l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'oxygène (O_2) représente la matière volatile ou vaporisée et la silice (SI) ainsi que d'autres impuretés présentes dans le mélange silicone, telles que le carbone, le fer, le calcium et le cuivre, révélés par la microanalyse MEB, représentent la matière non volatile ou les résidus.

De part ces résultats d'analyses ATG, DTG et ATD, nous concluons que le traitement thermique de courte durée à $T=100^\circ$ pendant 100 heures, n'améliore pas la résistance à la dégradation thermique sous la contrainte de champ électrique appliqué de la silicone. Ceci témoigne de la mauvaise tenue thermique de la silicone, aux fortes températures.

Le traitement thermique de courte durée à $T=100^\circ$ pendant 100 heures du matériau silicone, rend, cependant, ce dernier quasi insensible à l'effet de la contrainte électrique appliquée, en terme de tenue thermique et de perte de masse, relativement au cas vierge.

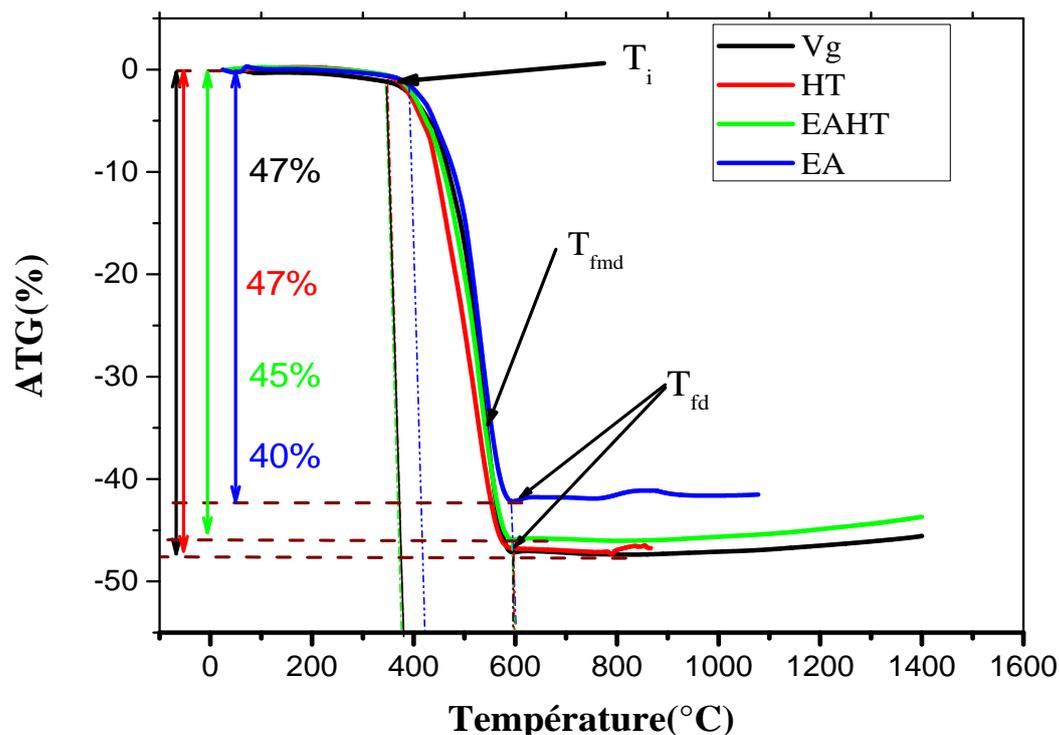


Figure III. 20 Thermo-grammes de la variation du Taux de perte de masse ATG (%) en fonction de la température de traitement T (°C)

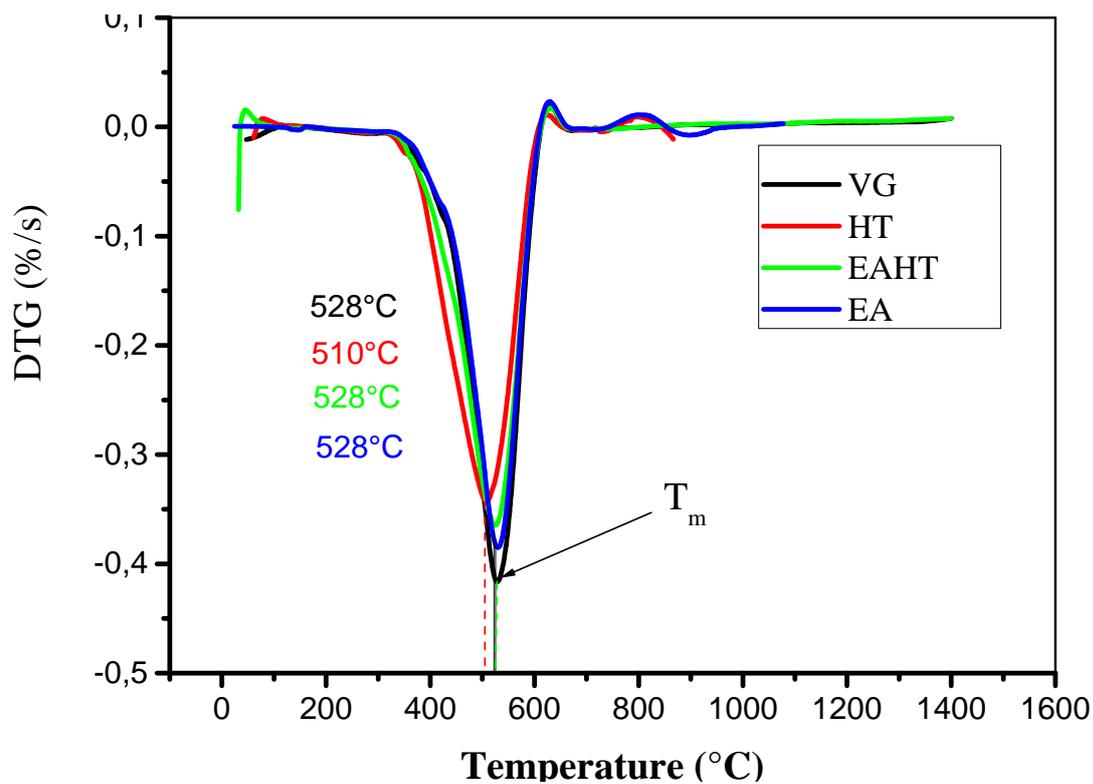


Figure III. 21 Thermo-gramme de la variation de la vitesse de dégradation thermique de la silicone DTG

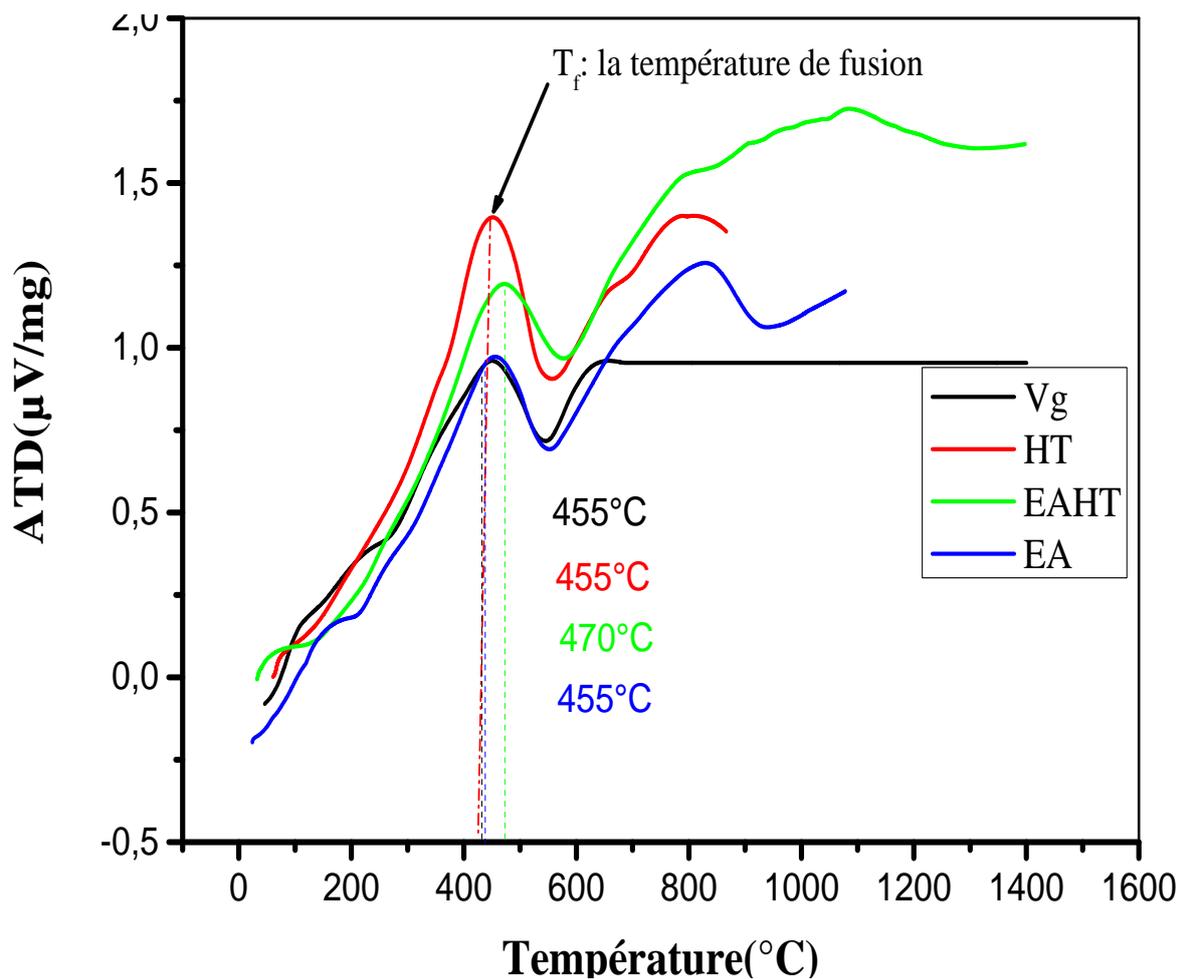


Figure III. 22 Thermo-grammes de la variation du flux de chaleur ATD (%) en fonction de la température de traitement T ($^{\circ}\text{C}$).

III.5 Mesure de la rigidité mécanique

Pour déterminer la rigidité mécanique de la silicone qui caractérise sa limite d'élasticité, nous mesurons sa résistance à la traction. Cette grandeur mesurée nous permet de déterminer le module de Young ou module d'élasticité longitudinale qui relie la contrainte de traction et le début de la déformation du matériau élastique.

La figure (III. 23) représente la résistance à la rupture mécanique du matériau silicone solide, donnant la force de traction (F) appliquée au matériau silicone en fonction de l'allongement (ΔL), soit la représentation de la caractéristique $F=f(\Delta L)$. Le module de Young E, calculé par l'équation (II.6) (Voir § II.3.5.3) est dressé dans le tableau (III. 9) pour les quatre états étudiés du matériau silicone (vierge, traité thermiquement à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $t=100$ heures, vieilli électriquement après un traitement thermique, et vieilli électriquement).

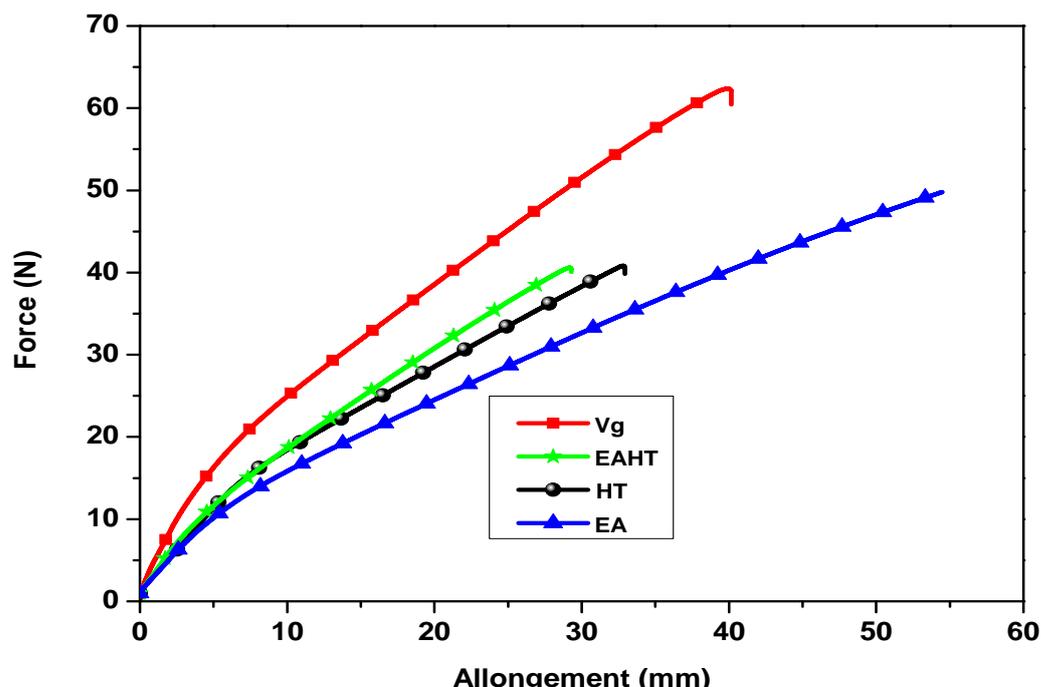


Figure III. 23 Résistance à la rupture mécanique du matériau silicone solide $F=f(\Delta L)$

Tableau III. 9: Tableau récapitulatif des Paramètres de détermination du module de Young de la silicone

| Echantillon de silicone | Vitesse de traction (mm/min) | F_{\max} (N) | Section (mm^2) | $\sigma = \frac{F}{S}$ (N/mm^2) | L_{\max} (mm) | L_0 (mm) | ΔL (mm) | $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$ | $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ (MPa) |
|-------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------|---|-----------------|------------|-----------------|------------------------------------|--|
| Vg | 20 | 62.38 | 4 | 15.6 | 39.86 | 25 | 14.86 | 0.372 | 42.00 |
| EAHT | 20 | 40.81 | 4 | 10.20 | 32.86 | 25 | 7.86 | 0.239 | 42.65 |
| EA | 20 | 49.88 | 4 | 12.47 | 54.58 | 25 | 29.58 | 0.542 | 23.00 |
| HT | 20 | 40.65 | 4 | 10.16 | 29.22 | 25 | 4.22 | 0.144 | 70.36 |

Avec :

F_{\max} (N) : la force maximale de traction.

L_{\max} (mm) : la distance maximale de traction.

L_0 (mm) : la distance initiale avant la traction.

E : module de Young ;

σ : Contrainte de traction

ε : déformation

Avec : $\Delta L = L_{\max} - L_0$

S : Surface de la section de l'éprouvette où $S = \text{épaisseur} \times \text{largeur}$

Les courbes de la caractéristique $F=f(\Delta L)$ illustrées sur la figure (III. 23) reflètent des comportements des polymères thermoplastiques, plus particulièrement les polymères amorphes, à température ambiante. Il s'agit des matériaux ductiles, pour lesquels on y observe un domaine élastique avec un maximum d'allongement, ou seuil d'écoulement haut, caractéristique de l'apparition d'une diminution de section sur les échantillons du matériau, et ces derniers se déforment, quasiment à contrainte constante, jusqu'à la rupture.

Le décalage enregistré entre les courbes des caractéristiques $F=f(\Delta L)$, relatives aux états vierge, traité thermiquement, vieilli électriquement après un traitement thermique et vieilli électriquement, témoigne d'une variation dans la partie élastique, mais aussi dans la partie du segment plastique, aussi bien, de l'échantillon traité thermiquement que ceux vieillis électriquement avec ou sans traitement thermique, relativement à l'état vierge de la silicone.

Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit rigide. Dans notre cas d'étude, l'augmentation sensible du module de Young enregistrée dans le cas de l'échantillon de silicone traité thermiquement ($E=70,36$ Mpa), relativement à l'état vierge de cette dernière ($E=42,11$ Mpa), implique une amélioration remarquable de la résistance à la traction de ce matériau suite au traitement thermique subi. Le vieillissement électrique dégrade la propriété mécanique de la silicone exprimée par un module de Young plus petit ($E=23$ Mpa) relativement à l'état vierge ($E=42,11$ Mpa). L'effet dégradant du vieillissement électrique est aussi perceptible sur la valeur diminuée du module de Young de l'échantillon vieilli électriquement après un traitement thermique ($E=42,65$ Mpa) relativement à la valeur enregistré dans le cas de l'échantillon de silicone traité thermiquement ($E=70,36$ Mpa). Notons, toutefois, que cette valeur ($E=42,65$ Mpa) reste supérieure à celle du module de Young de l'échantillon de silicone vierge ($E=42,11$ Mpa), ce qui met en évidence l'effet améliorateur du traitement thermique sur la rigidité mécanique de la silicone.

Le traitement thermique de courte durée sous une contrainte de température constante $T=100$ °C pendant un temps $t=100$ heures, provoque, sous l'effet de l'agitation thermique, l'entortillement des chaînes carbonées de la silicone qui tendent à garder leurs longueurs constantes, ce qui augmente son module de Young.

III.6 Les résultats de mesure de l'hydrophobicité

L'indice d'hydrophobicité (IH) de la silicone est déterminé sur la base de la mesure physique de l'angle de contact (θ) d'une gouttelette d'eau posée sur la surface des échantillons de silicone vierge, traité thermiquement, vieilli électriquement après traitement thermique et vieilli électriquement sans traitement thermique.

L'angle de contact (θ) est mesuré avec précision au moyen du logiciel Autocad, sur la photographie numérique de la gouttelette d'eau posée sur la surface de l'échantillon de silicone, prise au moyen d'un appareil photo numérique type (BASLER A312fc) monté sur un microscope optique type (NIKON ECLIPSE e200) offrant un agrandissement de plus de 1000 fois, relié par le biais d'une interface type (câble USB E119932) à un PC pour une acquisition d'image et de données numériques (voir § II.3.6).

La surface de la silicone vierge présente des gouttelettes discrètes dont l'angle de contact formé est obtus et égal à $\theta = 104,3^\circ$. Cette valeur témoigne d'un mouillage faible de cette surface, donc d'un bon état d'hydrophobicité de la silicone vierge auquel correspond un indice d'hydrophobicité $IH= 1$ (figure III.24).

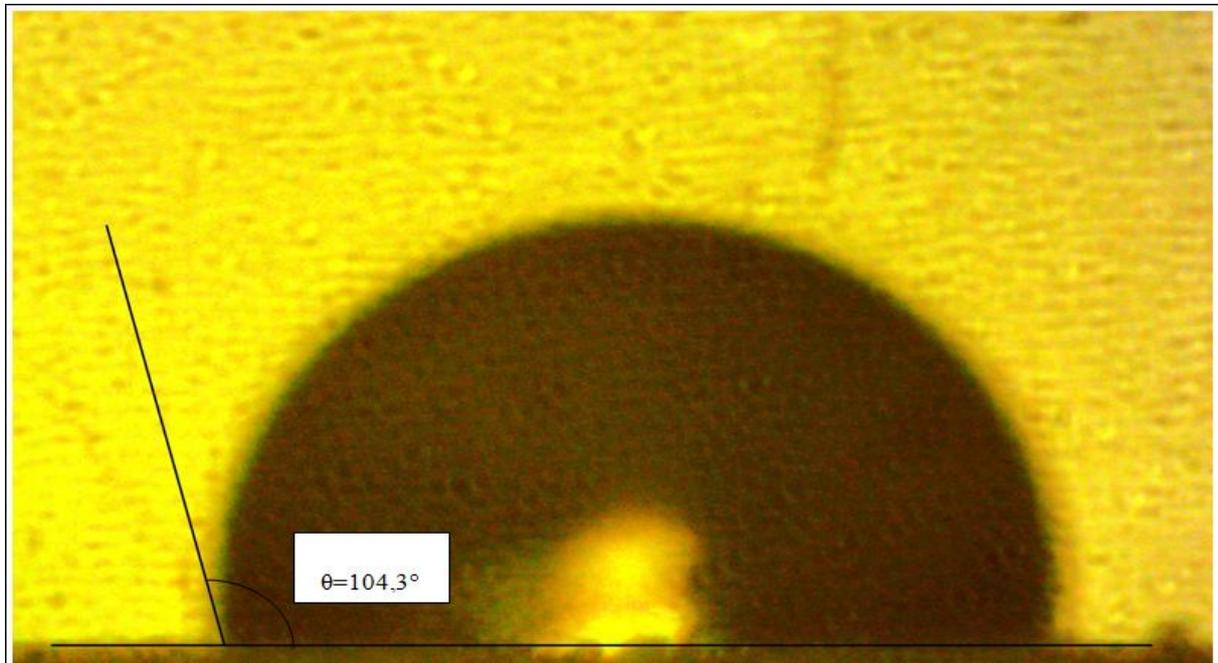


Figure III. 24 Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vierge

Le traitement thermique de courte durée sous une température $T=100^\circ\text{C}$ pendant un temps $t=100$ heures, semble affecter légèrement l'hydrophobicité de la silicone, vu que la surface de la silicone traitée thermiquement (à $T=100^\circ\text{C}$ et $t=100$ hs) présente toujours des gouttelettes discrètes, dont l'angle de contact formé est aussi obtus mais légèrement diminué par rapport à l'état vierge, et égal à $\theta = 98,3$. Toutefois, la surface de la silicone traitée thermiquement conserve son caractère hydrophobe avec un léger mouillage sans perdre de son indice d'hydrophobicité qui est toujours égal à $IH=1$ (figure III.25).

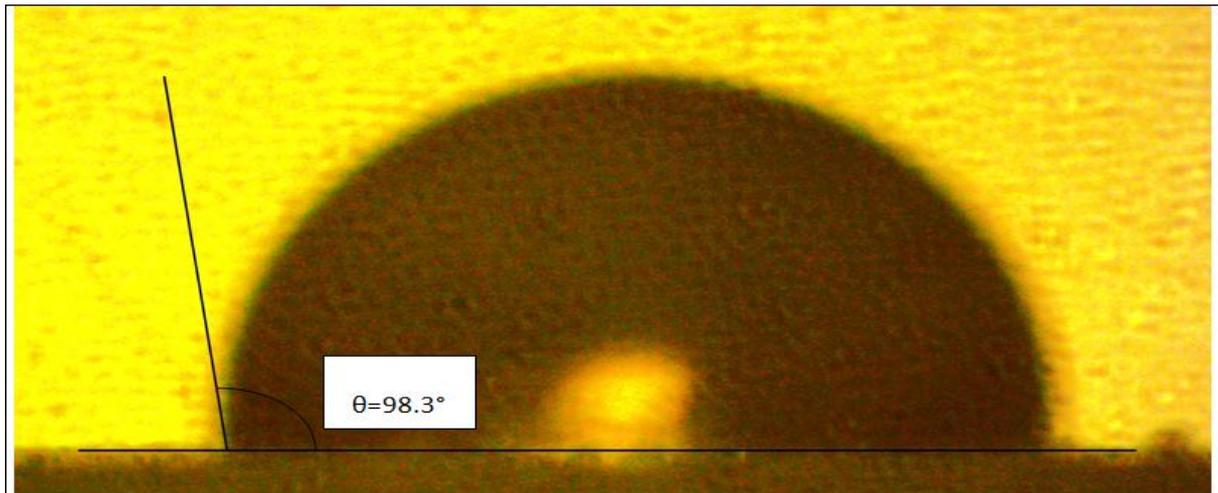


Figure III. 25 angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone traité thermiquement à $T=100^{\circ}\text{C}$, $t=100\text{h}$

En plus du traitement thermique de courte durée sous une température $T=100^{\circ}\text{C}$ pendant un temps $t=100$ heures, le vieillissement électrique sous une contrainte de champ électrique longitudinale (AC/50 Hz) affecte davantage l'hydrophobicité de la silicone, vu que la surface de la silicone vieillie électriquement après un traitement thermique (à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $t=100$ hs) présente toujours des gouttelettes discrètes circulaires, mais dont l'angle de contact formé est aigu et encore diminué par rapport à l'état traité thermiquement, et est égal à $\theta=76,96^{\circ}$. La surface de la silicone vieillie électriquement après un traitement thermique perd légèrement son caractère hydrophobe avec un mouillage caractérisé par un indice d'hydrophobicité égal à $IH=2$ (figure III.26).

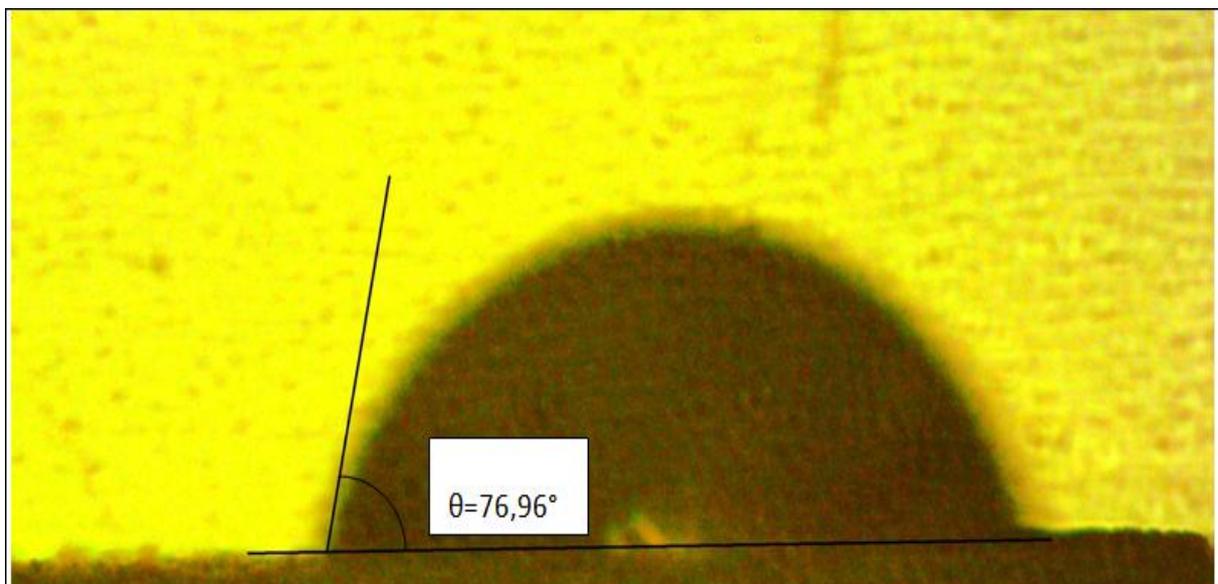


Figure III. 26 Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement après un traitement thermique à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $t=100$ hs

Le vieillissement électrique sous une contrainte de champ électrique longitudinale (AC/50 Hz) (sans traitement thermique préalable) affecte énormément l'hydrophobicité de la silicone, vu que la surface de la silicone vieillie électriquement, sans traitement thermique, présente toujours des gouttelettes discrètes circulaires, mais dont l'angle de contact formé est aigu et encore diminué par rapport à l'état vieilli électriquement avec traitement thermique, et est égal à $\theta = 59,3^\circ$. La surface de la silicone vieillie électriquement sans traitement thermique perd davantage de son caractère hydrophobe avec un mouillage caractérisé par un indice d'hydrophobicité égal à $IH=2$ (figure III.27).

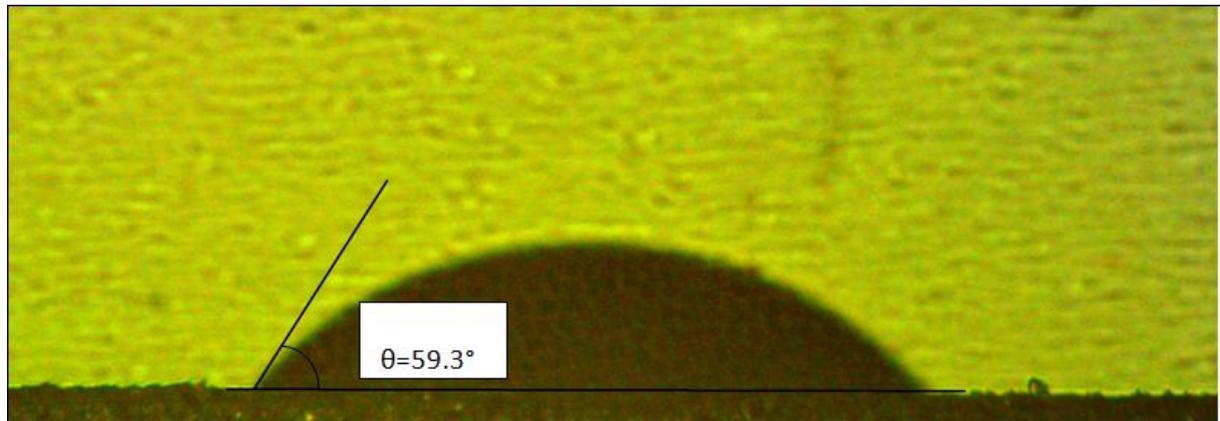


Figure III. 27 Angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface de la silicone vieillie électriquement sans traitement thermique

III.7 Discussion des résultats

Des résultats tirés des différentes analyses effectuées sur la silicone, nous pouvons dire que :

- La dégradation de la silicone sous l'effet de la contrainte de champ appliqué peut être liée directement à la fragilisation de ce matériau suite au changement de phase opéré, au mécanisme d'oxydation produit et à l'altération de sa surface sous l'effet de l'intense énergie de décharge, ce qui se traduit par une diminution de ses performances électrique, mécanique et physique .
- En effet, l'analyse infrarouge a montré que la contrainte du champ électrique renforce le mécanisme d'oxydation de la silicone (présence des liaisons C=O et O-H) qui est un processus naturel de vieillissement des matériaux. Cependant, ce processus est freiné par le traitement thermique de courte durée (100 heures à 100 °C).
- Le champ électrique appliqué au matériau induit, à l'échelle microscopique, une déformation des liaisons physiques et/ou chimiques par étirement, distorsion ou changements de distance entre chaînes voisines, ce qui peut contribuer à la création de défauts dans la microstructure, qui constituent des zones faibles.
 - L'analyse DRX a révélé que la structure moléculaire de la silicone est affectée par l'action du champ électrique appliquée. La perte de cristallites pourrait être produite par les forces résultant de l'interaction du champ électrique alternatif avec des

molécules polaires (des zones amorphe) de la silicone. Toutefois, un traitement thermique de courte durée (100 heures à 100 °C) ralenti ce processus de dégradation.

- D'autre part, L'effet thermique qui accompagne la décharge glissante en surface de la silicone pourrait conduire à une augmentation locale de la température (sur les trace de la décharge), qui avoisinerait la température de fusion des zones cristallines de la silicone (environ 527°C révélée par l'analyse ATD), ce qui créerait une contrainte hydrostatique qui pourrait perturber l'état d'équilibre dans la structure de la silicone, et provoquerait une augmentation du facteur de pertes $\tan \delta$ [51,52,53].

- Le vieillissement électrique réduit la rigidité mécanique de la silicone. La diminution significative du module de Young pourrait être attribuée à la réduction du réseau cristallin de la silicone et son changement vers la phase amorphe après sa dégradation sous l'effet du champ électrique dans les différentes conditions imposées, comme révélé par l'analyse DRX, ce qui confère à la silicone vieillie électriquement une faible rigidité mécanique. Une fois de plus, le traitement thermique de courte durée (100 heures à 100 °C), subi à la silicone, a permis d'améliorer sa rigidité mécanique sous l'effet de la contrainte du champ électrique.

- Le thermo-traitement de courte durée ($t_T=100$ h et $T^\circ=100$ °C) pourrait avoir produit :
 - Le dégazage de l'échantillon de silicone qui atténuerait l'intensité de la décharge glissante.
 - L'activation de l'agent de réticulation résiduel résultant de l'augmentation de la température. Cette opération renforcerait les doubles liaisons fortes C=C et C=O, révélées par l'analyse IR, qui sont des liaisons sans libre rotation et possédant des énergies de liaisons élevées (528 et 640 kJ/mol resp.).
 - La perte de plastifiant qui présente une rigidité diélectrique faible.
 - L'augmentation de la température qui a induit un réarrangement des chaînes moléculaires de la zone amorphe de la silicone, conduisant à la cristallisation de cette région et à l'amélioration des points de faibles structures du matériau. Ceci est traduit par l'augmentation du taux de cristallinité, révélé par l'analyse DRX, et la texture plus régulière de l'échantillon de silicone traité thermiquement, révélée par l'analyse morphologique MEB.

Remarquons aussi, qu'en dépit du vieillissement électrique sévère de la silicone, les gouttelettes d'eau en surface de cette dernière n'ont pas perdue leur forme circulaire, ce qui témoigne du bon caractère hydrophobe de la silicone. Cependant, la perte

III. 8 Conclusion

Les résultats obtenus et présentés dans ce chapitre nous ont amené à conclure, qu'une contrainte de champ électrique appliquée au matériau silicone, conduit à son vieillissement qui se traduit par une diminution de ses performances électrique, mécanique, physique et thermique. En d'autre terme, le vieillissement électrique se manifeste par la diminution de la rigidité diélectrique longitudinale et de la capacité du matériau et par une augmentation de son facteur de perte, sur le plan électrique. A cela s'ajoute une diminution de la rigidité mécanique traduite par un faible module de Young, une diminution de l'hydrophobicité traduite par un indice d'hydrophobicité IH réduit, et enfin une étendue de la stabilité thermique réduite. Ce changement de comportement du matériau est directement lié à la modification de sa morphologie, suite à la déformation de sa structure moléculaire, révélée par les analyses chimiques MEB, FTIR, DRX et ATG/DTG/ATD. Toutefois un traitement thermique de courte durée ($t = \text{hs}$ à $T = 100\text{ °C}$) a permis d'améliorer les performances électrique, mécanique, physique et thermique de la silicone sous l'effet de la contrainte de champ électrique.

Une corrélation peut, ainsi, être établie entre le comportement électrique et chimique du matériau, liant la variation des grandeurs électriques (EI , C_x et $\text{tg}\delta$), mécanique (Module de Young E), physique (IH) et thermique (T_i , T_m , T_{fd} et T_f), aux modifications morphologiques du matériau, traduisant la dégradation de ce dernier. L'oxydation de la silicone, favorisée par l'énergie de la décharge électrique de surface par effet couronne, suite à l'application du champ électrique, conduit à la détérioration de ces propriétés

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but principal de voir l'effet d'un traitement thermique de courte durée, sous une température de 100 °C pendant un temps de 100 heures, de la silicone solide destinée pour le revêtement des isolateurs en haute tension. Cette étude nous a aussi permis d'acquérir une meilleure compréhension du comportement électrique, mécanique, physique, chimique et thermique de la silicone solide, à travers les différents tests, mesures et analyses réalisés.

Cette étude s'est soldée par des résultats intéressants, que nous résumons comme suit :

- L'application de la contrainte de champ électrique à la surface de la silicone solide, génère une décharge glissante d'intense énergie, qui a pour effet de favoriser le mécanisme d'oxydation. L'oxydation qui se produit, de concert avec un processus de changement de phase, opéré à l'échelle microscopique du matériau, fragilise ce dernier (Présence des groupements carbonyles C=O et O-H révélé par l'analyse FTIR).
- Le champ électrique appliqué au matériau induit, à l'échelle microscopique, une déformation des liaisons physiques et ou chimiques qui conduit à la destruction des cristallites et la création de défauts qui sont des zones faibles électriquement, chimiquement et mécaniquement. La structure moléculaire de la silicone est alors modifiée, ce qui se traduit, à l'échelle microscopique, par une diminution du taux de cristallinité de la silicone soumise à la contrainte du champ électrique sous différentes conditions imposées et le renforcement de la phase amorphe faible.
- Ce changement de phases (de la phase cristalline vers la phase amorphe), qui est à l'origine de la perte des performances du matériau, se traduit à l'échelle macroscopique, et d'un point de vue électrique, par une diminution de la rigidité diélectrique et la capacité du matériau et par l'augmentation de son facteur de perte. Les performances mécaniques sont également affectées, ce qui est révélé par une diminution de la rigidité mécanique, traduite par le module de Young. Il n'en est pas moins de l'indice d'hydrophobicité qui baisse, et de l'étendue de stabilité thermique qui se réduit avec le vieillissement électrique de la silicone.
- Le traitement thermique de courte durée à T=100 °C pendant 100 heures, de la silicone, améliore les performances électrique, mécanique, physique et thermique de cette dernière, alors qu'elle est soumise à l'effet de la contrainte du champ électrique. Ceci pourrait avoir produit:
 - Le dégazage de l'échantillon de silicone qui atténuerait l'intensité de la décharge glissante.
 - L'activation de l'agent de réticulation résiduel résultant de l'augmentation de la température. Cette opération renforcerait les doubles liaisons fortes C=C et C=O,

Conclusion Générale

révélées par l'analyse IR, qui sont des liaisons sans libre rotation et possédant des énergies de liaisons élevées (528 et 640 kJ/mol resp.).

- La perte de plastifiant qui présente une rigidité diélectrique faible.
- L'augmentation de la température qui a induit un réarrangement des chaînes moléculaires de la zone amorphe de la silicone, conduisant à la cristallisation de cette région et à l'amélioration des points de faibles structures du matériau. Ceci est traduit par l'augmentation du taux de cristallinité, révélé par l'analyse DRX, et la texture plus régulière de l'échantillon de silicone traité thermiquement, révélée par l'analyse morphologique MEB.

Références

Bibliographique

Références Bibliographiques

- [1] : Vocabulaire électrotechnique internationale, dispositifs électrique et magnétique, Publ, CEI, NO, 50(151).
- [2] : **R. Papoular**, phénomène électrique dans les gaz, Dunond, Paris, 1963.
- [3] : **J. Rossel**, physique général, Edition du griffon, Neuchatel, 1963, PP. 436-438.
- [4] : **N.BERGERE**, “ liquides isolant en électrotechnique-présentationgénéral” technique de l'ingénieur,traite D2470,mai2002,20p
- [5] : **E. Gockenbach, H. Borsi**, “Natural and Synthetic Ester Liquids as alternative to mineraloil for power transformers” Conf. onElectricalInsulation and DielectricPhenomena CEIDP, Quebec, Canada, 2008, paper 5B-10.
- [6] : **Norme CEI 296, EN 60296** “Spécification des huiles minérales isolantes neuves pour transformateurs et appareillage de connexion”, Aout 2004.(les huiles minéraux)
- [7] : **A. chabloz**, “ technologie des matériaux à l'usage de profession de l'électricité 1986 ”.
- [8] : **X. DUCOURET**, “ ligne aériennes : matériel” Technique de l'ingénieur 1991., D4423.
- [9] : **P. COMBETTE et I. ERNOULT**, “structure, fabrication et emploi” Edition HERMANN, 2005.
- [10] : **A. cimador, S. Vitet**, “la pollution des isolateurs”. EDE-Epure N° 27. Juillet 1990.
- [11] : **Tripathi G., Srivastava D.** “ Effect of Carboxyl-Terminated Poly (Butadiene-co-Acrylonitrile) (CTBN) Concentration on Thermal and MechanicalProperties of BinaryBlends of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) Epoxy Resin ”, Materials Science & Engineering A, vol. 443, (2007), pp. 262-269.
- [12] : **R. Deterre, G.Froyer**“ introduction aux matériaux et polymères ” technique et documentations, Paris, 1997.
- [13] : **R. Perrim, J. P.scharff**, “ chimie industrielle ” Edition Masson, 1995.
- [14] : **M.Fontanille, Y. Gnagnou**, “ structure moléculaire morphologique des polymères ”, Technique de l'ingénieur, A 3042, AM1, 1994.
- [15] : **m.f. Ashby, D.R.H. Jones**, “ matériaux 2 microstructure et mise en oeuvre ” Dunod, Paris, France, 1991.
- [16] **NoppornChaipanit, ChaiwatRattanaKhongive and RajiSundararajan**, Acceleratedmultistress aging of polymeric insulatorsunder San Francisco coastal environment (IEEE 2000 annual report conference on Electrical insulation and Dielectric (2000) 369).
- [17] **RajiSundararajan, Areef Muhammad, NoppomChaipanit, Tim Karcher and Zhenquan Liu** // IEEE Trans on Dielectric andElectrical Insulation 11 (2004) 348.
- [18] **S.D. Burnside and E.P. Giannelis** // **J. Polymer. Sci. B: Poly. Phys**38 (2000) 1595.
- [19] **R. Matsuoka, H. Shinokubo, A. Satake, A. Ito, Zhou Yuan, Xiangand Y-Yin, Zhou Jan Guo and Zhang Yu**, In: Proc. InternationalConference on Electrical Engineering2002.Japan, p. 2524.
- [20] **K. Naito R. Matsuoka, T. Irie and K. Kondo** // IEEE. Transactions on Dielectric and ElectricalInsulation6 (1999) 732.
- [21] : **Mechel Aguet et Merea**, “ Haute tension, volume XXII : traite de l'électricité ” 1982 Edition Jeorgi
- [22] : Méthode d'essais recommandés pour la détermination de rigidité diélectrique des matériaux isolants solide aux fréquence industrielle ,Publ, CEI, N°273,Genève, 1963.

Références Bibliographiques

- [23] : **Affolter Jean François**, “ Haute Tension ”, école d'ingénieur du canton de vaud département E+I, Edition octobre 2000.
- [24] : **F.H.Kreuger**, “ industrial, high voltage : coordinating measuring and testing ” Delts University press, vol 11, 1992.
- [25] : **E. Kuffel. W. S. Zaengl. J. Kuffel**, “high voltage Engineering ”, second Edition 2000, published by Butterworth-Heinemann.
- [26] : **M. Aguet, M. Ianoz**, “Haute Tension” Edition Dunod 1987.
- [27] : **Kind. Karner**, “ Heth-voltage, Experimental technique ” VIEWEG, Edition 1978.
- [28] : documentation technique du pont de schering à transformateur déferenciel Tettex instruments type 2089.
- [29] : **G.BURGOT , J.L.BURGOT** “ méthode instrumentales d'analyse chimique ” tecet doc 2002.
- [30] : **F.ROUESSAC , A. ROUESSAC** “ analyse chimique ” dunod 2004.
- [31] : **F.BRISSET** “ microanalyse ” éditeur : EDP science
- [32] : **A.LAMOTTE** microanalyse chimique encyclopaedia universalis. 2016.
- [33] : **J.PHILIBERT** “ microanalyse et microscopie électronique ” revue de physique appliquee.1968, 3 (4), pp.343-350.
- [34] : **Skoog, Holler, Nieman, Livre**, “ Principe d'analyse instrumentale ”, Edition boeck, 1997.
- [35] : **J. Faerber, livre**, Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, Rapport de l'IPCMS (Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg), 2004.
- [36] : **C. Darcel, J. Uziel**, “ les grands principes , Chimie organique ”, 2eme édition, DUNOD, 2007.
- [37] : **J.L.BURGOT**, “ methode instrumentales d'analyse chimique et application ”. editeur : LAVOISIER.2004.
- [38] : **A.R. BLYTHE**, Electrical properties of polymers , cambridg university press, Vol1,1979.
- [39] : **M.J. Hernandez, R.Harley, Hampton, R.Hartline**, “ correlation between tan et diagnostic ” IEEE , Trans, On elect, insu, Vol 16 n°1, P 162-170, février 2009.
- [40] : **Warcker Chemie**, chemie ag “ silicones pour application haute et moyenne tension ”
- [41] : **L.CARETTE , J.M.POUCHOL** “ silicone dans traité plastique et composites ” .Technique de l'ingenieur , 2001,A 3475. Pp. 1-18.
- [42] : **ENSAM** ,Aixen- Provence, centre d'Administration Régional en Matériaux avancés, 18 mars 2004
- [43] : **H. Guivier**, T technique d'ingénieur A3475 ;
- [44] : **Hillborg H. and Gedde U. W.**, Hydrophobicity changes in silicone rubbers, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, Vol. 6, pp 703-717.
- [45] : **Hackam. R, Outdoor HV** composite polymeric insulators, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, Vol.6, N°5, pp. 557-585.
- [46] : **Gustavsson T.G., Gubanski S.M., Hillborg H., Karlsson S., Gedde U.W.**, Ageing of Silicone Rubber Materials under AC and DC Voltages in a Coastal Environment, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8. No. 6, 2001, pp.

Références Bibliographiques

- 1029-1039.
- [47] : **Lai J. Y., Lin Y. Y., Denq Y. L., Shyu S. S and Chen J. K.**, Surface modification of silicone rubber by plasma treatment, *J. AdhesionSci. Technol*, 1996, Vol. 10, pp 231-242
- [48] : **Hillborg H., Ankner J. F., Gedde U. W., Smith G. D., Yasuda H. K. and WikströmK.** CrosslinkedPolydimethylsiloxaneExposed to Oxygen Plasma Studied by Neutron Reflectometry and Other Surface Specific Techniques, *Polymer*, 2000, Vol. 41, pp. 6851-6863.
- [49] : **Nguyen D. H., Sylvestre A., Béchu S. and Rowe S.** Estimation of surface degradationunder immersion plasma by surface potentialdecaymethod, Annual Report on Conference on ElectricalInsulation and DielectricPhenomena (CEIDP), October 17-20, 2004, Colorado, USA
- [50] : **J.L.AUGE , A.SYLVESTRE**, INPG. 2008
- [51]: **J. D. Eshelby**, “The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems”, *Proc Roy. Soc London, A* 241, pp376-396, 1957.
- [52]: **T. Mura**, *Micromechanics of Defects in Solids*, Martinus-Nijhoff Publishers, New York, 1987.
- [53]: **A. S. Nowick, B. S. Berry**, “Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press”, New York, 1972.

Résumer

Dans cette étude, nous présentons l'effet d'un traitement thermique de courte durée, à une température $T=100^{\circ}\text{C}$ pendant un temps $t=100$ heures, sur le comportement électrique, mécanique, physique, chimique et thermique de la silicone utilisée dans le revêtement des isolateurs haute tension. Nous considérons quatre états de ce matériau : vierge, vieilli électriquement sous une contrainte de champ uniforme alternatif 50 Hz, vieilli électriquement après un traitement thermique et traité thermiquement. La variation des grandeurs électriques ($\text{tg}\delta$, C_x , ρ_t , ρ_s , E_d), mécanique (E), physique (IH), thermique (T_i , T_m , T_{fd} , T_f) sont corrélés et liés aux comportements du matériau à l'échelle microscopique révélés par les analyses MEB, ATG/DTG/ATD, FTIR et DRX). Les résultats obtenus ont révélé que le traitement thermique de courte durée subi à la silicone a considérablement amélioré l'ensemble de ces propriétés.

Mot clé : Isolation, silicone, diélectrique, claquage, vieillissement

Summary

In this study, we present the effect of heat treatment of short duration, at a temperature $T = 100^{\circ}\text{C}$ for a time $t = 100$ hours, the electrical behavior, mechanical, physical, chemical and heat of the silicone used in the coating of high-voltage insulators. We consider four states of this material: virgin, aged electrically at a stress of alternating uniform field 50 Hz, electrically aged after heat treatment and heat treated. The change in electrical quantities ($\text{tg}\delta$, C_x , ρ_t , ρ_s , E_d), mechanical (E), physical (H), thermal (T_i , T_m , T_{fd} , T_f) are correlated and associated with the behavior of the material at the microscopic scale revealed by SEM analysis, TGA / DTG / DTA, FTIR and XRD). The results obtained revealed that the heat treatment of short duration sustained silicone has greatly improved set of properties.

Keyword: insulation, silicone, dielectric breakdown, aging