



**Etude de la charge d'espace et des phénomènes
luminescents comme précurseurs du vieillissement
électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation
haute tension**

Olivier Gallot-Lavallée

► **To cite this version:**

Olivier Gallot-Lavallée. Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. NNT: . tel-00010051

HAL Id: tel-00010051

<https://theses.hal.science/tel-00010051>

Submitted on 6 Sep 2005

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

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

THESE

présentée devant

l'Université Paul Sabatier (Toulouse III)

Par

Olivier Gallot-lavallee

pour obtenir le titre de

Docteur ès sciences (Génie Electrique)

**Etude de la charge d'espace et des phénomènes
luminescents comme précurseurs du vieillissement
électrique d'une résine époxy utilisée dans
l'isolation haute tension**

Travaux dirigés par

Christian Laurent et Gilbert Teyssède

et rapportés par

John Fothergill et Christian Jardin

Composition du Jury de thèse réuni le 3 Décembre 2004 à 14h30 dans

l'Amphithéâtre "Concorde" du Bâtiment U4:

Mr John Fothergill (Dean of science - Leicester - UK)

Mr Christian Jardin (Professeur des Universités - Lyon - FR)

Mr Stephen Rowe (Docteur, expert Schneider Electric - Grenoble - FR)

Mr Jaques Graffeuil (Professeur des Universités - Toulouse - FR) *Président*

Mr Gérard Touchard (Professeur des Universités - Poitiers - FR)

Mr Christian Laurent (Directeur de Recherche au CNRS -Toulouse - FR)

Mr Gilbert Teyssedre (Chargé de Recherche au CNRS -Toulouse - FR) Invité

L'élargissement des communautés de savoir où
"[...] constituer une bibliothèque qui n'ait d'autres limites que celles du monde".
Erasme, Adages (1508)

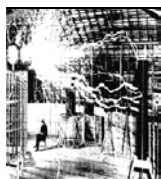
Merci à:

Roland Coelho
Gilles Dennler
Len Dissado
John Fothergill
Kaori Fukunaga
Jacques Graffeuil
Virginie Griseri
Stéphane Hollé
Christian Jardin
Christian Laurent
Thierry Lebey
Takashi Maeno
David Malec
John Carlos Montanari
Stephen Rowe
Alain Silvestre
Magalie Strub
Guillaume Tardieu
Gilbert Teyssedre
Gerard Touchard
Nouredine Zouzou





Sommaire



Introduction

Introduction	3
--------------------	---



Chapitre I Exorde

1. La résine époxy à l'étude et son contexte	7
2. Du vieillissement électrique à la rupture.....	10
3. Charge électrique	15
3.1. Conduction	15
3.2. Charge d'espace.....	18
4. Luminescence	22
5. Démarche scientifique.....	25



Chapitre II Matériaux et méthodes

1. Matériaux.....	29
1.1. Constituants chimiques de la résine étudiée	29
1.2. Principe de réticulation du mélange époxy	32
1.3. Conducteur de réalisation des éprouvettes ex-situ.....	34
1.4. Principales propriétés physico-chimiques	36
2. Méthodes.....	39
2.1. PEA	39
2.1.1. Analyse théorique de la PEA	40
2.1.2. Description du banc d'essai	47
2.1.3. Interprétation d'une mesure type	50
2.2. Photoluminescence	53
2.3. Electroluminescence	56
2.4. Courants	57



Chapitre III Luminescence d'une résine époxy

1. Photoluminescence des éléments constitutifs et de la résine époxy	62
1.1. Photoluminescence à la température ambiante	62
1.1.1. Analyse spectrale des constituants de la résine époxy	62
1.1.2. Analyse spectrale de la résine époxy	64
1.2. Photoluminescence à basse température	66
1.2.1. Analyse spectrale de la résine époxy	67
1.2.2. Durée de vie	69
1.3. Photoluminescence à température variable	70
1.3.1. Analyse spectrale de la résine époxy	70
1.3.2. Intensité versus température	71
1.4. Photoluminescence de la résine chargée en SiO ₂	72
2. Photoluminescence au cours de la réticulation	73
3. Luminescence spontanée (thermostimulation)	77
3.1. Luminescence thermostimulée d'une résine époxy	77
3.2. Luminescence thermostimulée des composants et du mélange époxy réticulant	82
4. Discussion	83
4.1. Identification des chromophores	83
4.2. Luminescence suivant la réticulation	86
4.3. Luminescence thermostimulée	88
4.4. Luminescence et relaxation mécanique	89



Chapitre IV Charge d'espace

1. Influence de la métallisation et étude de la polarisation sur époxy pure	93
2. Etude de la charge d'espace sur époxy chargée au SiO ₂	99
2.1 Piézoélectricité d'une matrice époxy/SiO ₂	99
2.2. Mesure de charge d'espace sur époxy chargée en SiO ₂	102
3. Effets électrothermiques	103
3.1. Charge d'espace à 72°C	103
3.2 Effet du champ	107
4. Cas de rupture et effet du long terme	109
4.1 Claquage électrique	109
4.2 Effets à long terme	110
5. Discussion	115
5.1. Scénario d'apparition et de cheminement de la charge d'espace	115
5.2. Effet piézoélectrique du composite époxy/charge minérale	118
5.3. Hypothèse sur la nature des charges électriques impliquées	118



Chapitre V Absorption, résorption et courant de transport

1. Influence des conditions de mesure.....	124
1.1. Comparaison vide secondaire / 1.2bar d'azote	124
1.2. Comparaison 1er cycle / 2ième cycle	126
2. Etude des transitoires de courant.....	127
2.1. Courant de polarisation et de relaxation	127
2.3. Courants calculés via les mesures de charge d'espace	127
3. Analyse de la conduction	130
3.1. Appréciation dynamique des mécanismes de conduction	130
3.2. Caractérisation I de E en fonction de la température	131
4. Comparaison du courant: époxy pur/époxy chargée SiO ₂	135
5. Discussion	137
5.1. Absorption, résorption et courant de transport	137
5.2. Corrélation : mécanismes de conduction / charge d'espace	137
5.3. Influence du renfort SiO ₂	138
5.4. Influence de la température	138



Chapitre VI Electroluminescence et vieillissement électrique

1. Mesures d'Electroluminescence.....	141
1.1. Contrainte alternative	142
1.2. EL sous contrainte continue	148
2. Mesures complémentaires: Photoluminescence d'échantillons vieillis.....	150
3. Discussion	153
3.1. Transport de charge	153
3.2. Mécanismes d'électroluminescence	154
3.3. Vieillissement et perspective	156

Conclusion

Conclusion.....	161
-----------------	-----



Références

Références	165
----------------------------------	-----



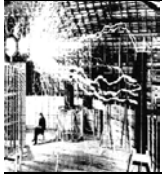
Index

Index	171
-----------------------------	-----



Table des notations pour la conduction

Table des notations pour la conduction	175
--	-----



Introduction

Le comportement sous contrainte thermo-électrique d'un isolant organique de type polymère - tel que la résine époxy qui fait l'objet de nos travaux - est généralement représentée en trois phases: le dernier instant de vie de l'isolant est la rupture diélectrique, elle ne laisse aucun doute quant au dénouement, la mort de l'isolant est plus qu'éminente. La phase intermédiaire correspond à la dégradation physico-chimique de l'isolant. A l'image du streamer qui précède la foudre, des vacuoles et des canaux conducteurs préférentiels se forment, ces phénomènes sont à ce jour bien observés. La phase initiale prévoit qu'il y ait des mécanismes de vieillissement électrique conditionnant les deux derniers instants de vie. Or nous ne disposons pas à ce jour de marqueurs du vieillissement électrique...

L'hypothèse de départ de cette étude est que nous pensons que les charges électriques générées dans l'isolant peuvent conduire à des phénomènes dissipatifs d'énergie par recombinaison ou par phénomènes d'électrons chauds. Ces processus dissipatifs impliquent la création transitoire d'états moléculaires excités, qui peuvent se relaxer de façon radiative et sont donc mis en évidence dans des expériences d'électroluminescence. Ces états, par essence instables, peuvent se relaxer selon des mécanismes non radiatifs. Dans les deux cas, ces réactions conduisent à des réorganisations configurationnelles et/ou atomiques. D'autre part la charge électrique piégée qui devient alors une charge d'espace, pourrait déformer la structure du matériau par force électromécanique ou modifier les propriétés conductrices par sa non neutralité électrique. La charge électrique, via les phénomènes luminescents pourrait donc constituer un précurseur du vieillissement thermoélectrique.

L'objectif de cette étude est donc l'analyse de deux marqueurs que nous pensons potentiels du vieillissement électrique: la charge d'espace et l'électroluminescence. Pour rendre compte au mieux de nos travaux réalisés et de nos analyses, nous avons structuré ce rapport en six chapitres...

CHI: Nous positionnons les travaux entrepris dans le cadre de ce mémoire, en précisant comment les objectifs ont été fixés, et en donnant une base théorique aux deux principaux phénomènes clefs de la thèse: la charge d'espace et la luminescence.

CHII: Nous décrivons les deux méthodes et les matériaux utilisés. Une présentation des techniques employées est faite avec un approfondissement particulier sur la méthode PEA que nous avons récemment acquise et aménagée selon nos besoins. D'autre part la résine époxy utilisée est décrite d'un point de vue physico-chimique.

CHIII: Nous nous intéressons à la caractérisation des propriétés luminescentes de la résine époxy. L'enjeu est d'alimenter l'analyse des phénomènes luminescents couplés au vieillissement électrique (cf. chap. VI). L'analyse luminescente peut être un moyen d'investigation sur le vieillissement électrique et la chimie des constituants impliqués dans le processus.

CHIV: Nous caractérisons les charges d'espace dans notre résine époxy, avec prise en compte des paramètres température et concentration en charges minérales. Ce chapitre a pour vocation à donner au lecteur une vision générale sur le comportement de la charge d'espace dans ce matériau. Il pourra notamment être invoqué au cours du Chapitre V sur l'absorption, la résorption et le courant de transport ainsi que dans la discussion générale de ce mémoire au cours du Chapitre VI.

CHV: Nous caractérisons les courants électriques en fonction des paramètres température et concentration en charges minérales. Une vision générale sur les propriétés de conduction électrique de nos disques époxy est présentée, ce qui vient compléter l'information sur les profils de charge d'espace.

CHVI: Ce dernier chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés luminescentes de notre résine époxy vis-à-vis d'une contrainte électrique AC ou DC. S'ensuit une discussion de couplage avec les trois précédents chapitres, dont la finalité est une confrontation aux hypothèses initiales.



Chapitre I Exorde

Ce chapitre vient positionner les travaux entrepris dans le cadre de ce mémoire, en précisant comment les objectifs ont été fixés, et en donnant une base théorique aux deux principaux phénomènes clefs de la thèse: la charge d'espace et la luminescence.

1. La résine époxy à l'étude et son contexte	7
2. Du vieillissement électrique à la rupture	10
3. Charge électrique	15
3.1. Conduction.....	15
3.2. Charge d'espace	18
4. Luminescence	22
5. Démarche scientifique	25

1. La résine époxy à l'étude et son contexte

Dès leur apparition dans les années 50, les résines époxy sont devenues l'un des grands succès de l'industrie des matières plastiques. Aujourd'hui, environ 830.000 tonnes de résines époxy sont annuellement utilisées à travers le monde. Si la majeure partie, soit environ 65%, est transformée en peintures ainsi qu'en vernis de décoration et de protection il n'en reste pas moins de 24% destiné au génie électrique: électronique et électricité [Houtmeyers-03].

L'électronique fait un usage intensif des résines époxy pour la réalisation des circuits imprimés, de même que pour l'encapsulage et l'habillage de composants électriques. Les résines époxy jouent un rôle important dans l'informatique: toutes les cartes pourvues de composants électroniques en sont faites. Quant aux composants électroniques mêmes (puces, mémoires, ...), ils sont enrobés dans des résines de haute technologie, adaptées à chaque application en particulier. Les résines époxy sont aussi utilisées dans les installations électriques, telles que transformateurs, turbines, conducteurs de transmission et interrupteurs, ceci grâce à leur excellente isolation électrique et à leur résistance chimique. Les résines époxy sont aussi destinées aux couches de protection et de confort pour les appareils ménagers, comme la machine à laver et le lave-vaisselle.

Le mélange étudié dans le cadre de cette thèse est plus particulièrement dédié au Trihal (**Figure I 1**) qui est un transformateur triphasé de type sec à bobinages enrobés (**Figure I 2**) et moulés sous vide dans une résine époxy comprenant une charge active. C'est cette charge active, composée essentiellement d'alumine trihydratée $\text{Al}(\text{OH})_3$ (+ SiO_2), qui est à l'origine de la marque Trihal et qui améliore sa résistance au feu. De type intérieur, il couvre une large gamme de transformateurs de distribution HTA/BT de 160 à 2500 kVA jusqu'à 24 kV et HTA/HTA jusqu'à 15 MVA et 36 kV.

Durant le fonctionnement nominal de ce type de transformateurs, l'isolant est porté en continu à une température *supérieure à 100°C* (*Confidentialité Schneider Electric*). A cette température l'époxy est en principe à l'état caoutchouteux, sa température de transition vitreuse étant initialement voisine de 68°C. Quant aux

champs électriques en usage, c'est le principe de précaution qui aurait établi une limite à *quelques kV/mm (Confidentialité Schneider Electric)*, mais nous ne connaissons pas le niveau de champ en service et l'état de surface des conducteurs métalliques (effets de pointes potentiels). Enfin sous l'effet de ces températures (fluctuation entre température ambiante hors service et celle des points chauds) l'oxydation atmosphérique pourrait être particulièrement préoccupante [Le Huy-90].

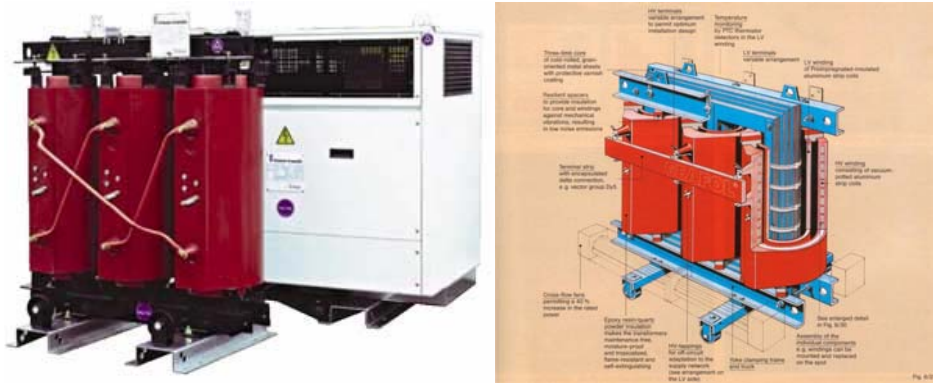


Figure I 1: Transformateur Trihal employant un mélange proche de l'époxy étudiée

S'il est vrai que peu de ces systèmes ont failli durant leur service, notre connaissance des processus physiques susceptibles d'être une menace pour la bonne marche du système est très limitée. Il est d'ailleurs à déplorer que les seuls moyens de diagnostic mis en oeuvre, viennent seulement après la défaillance. Fatalement les conclusions analytiques qui découlent de ces diagnostics post mortem, sont du type tout ou rien: l'isolant est ou non, traversé par des canaux conducteurs carbonisés ce qui signifie la mort électrique de l'isolant (**Figure I 3**). Disposons nous, par exemple de données sur l'historique des contraintes électrothermique subies par le système dans ces dernières heures de fonctionnement ? Non à notre connaissance, et probablement parce que le cahier des charge (30ans de vie) semble être majoritairement respecté. Malgré tout, il se profile dans le futur de l'isolation électrique, un enjeu majeur de compréhension ou de prédiction du bon fonctionnement d'une infinie déclinaison d'isolations composites complexes dont les formulations seront choisies en fonction des paramètres économiques, mécaniques, esthétiques, mais peut être pas électrique, si nous ne définissons pas à temps les précurseurs d'une dégradation électrique supposée et les moyens de diagnostic adaptés...

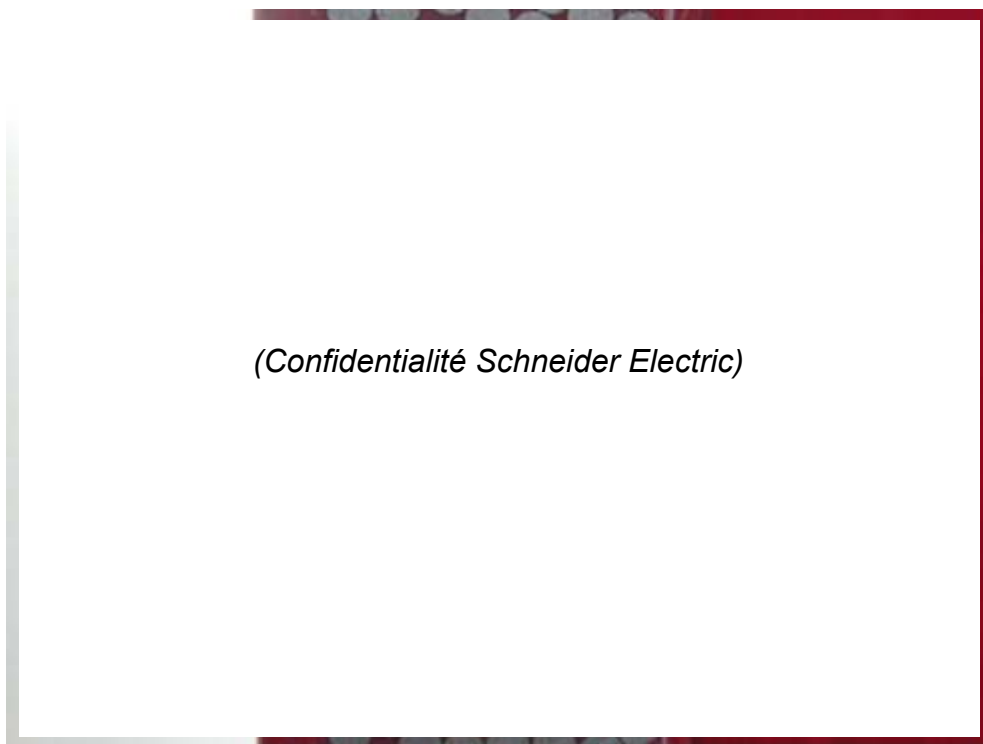


Figure I 2: Zone d'enrobage des conducteurs par l'époxy d'un Trihal

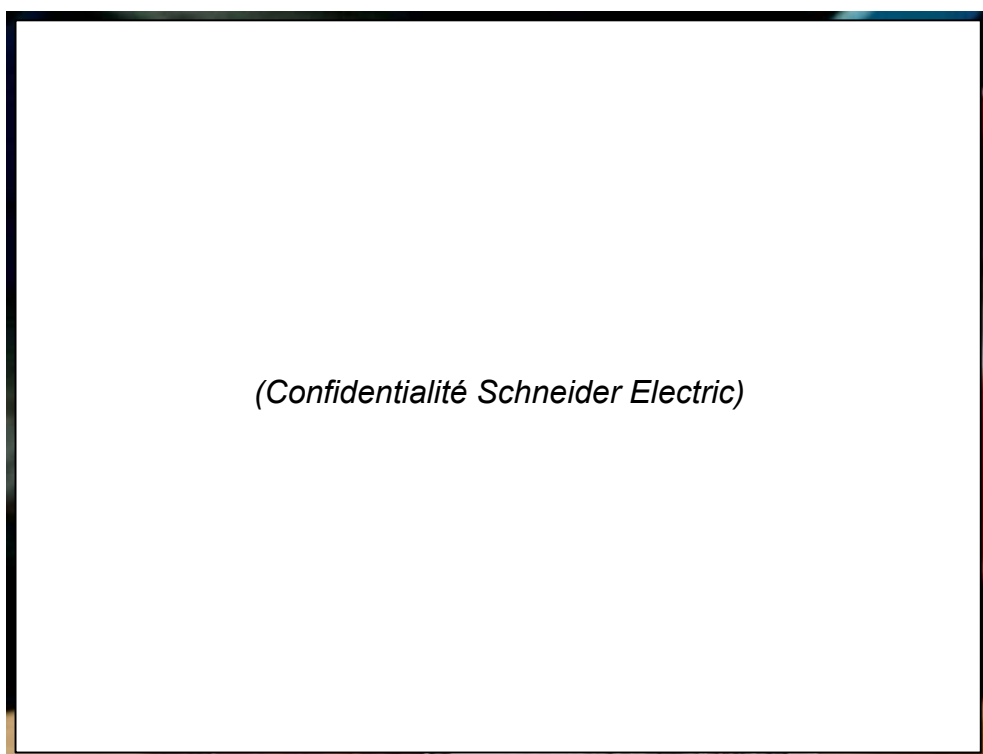


Figure I 3: Élément d'un Trihal défailant

2. Du vieillissement électrique à la rupture

La rigidité diélectrique des isolants polymères est naturellement limitée, comme celle de tout matériau. En outre la rigidité varie dans le temps et dépend des différents mécanismes possibles de dégradation des polymères sous champ électrique. Aucun isolant ne résiste à un champ électrique de plus de 10^3 kV/mm (**Figure I 4**). Si un électron parvient à s'accrocher sur une molécule neutre, ce champ est suffisant pour ioniser le radical anion, puis accélérer l'électron, qui ionise des molécules et déclenche une rupture diélectrique par avalanche. Ce processus intervient très rapidement, en 10^{-8} - 10^{-9} s dès que les conditions de claquage sont remplies (valeur de champ électrique). Ces conditions ne sont pas rencontrées sur un objet normalement isolé, mais elles peuvent résulter de l'évolution préalable du matériau. Les mauvais isolants "claquent" en général par effet thermique. Le courant qui passe chauffe le matériau, ce qui augmente sa conductivité, donc le courant, etc... La rupture intervient par emballement thermique, ce qui nécessite un temps compris entre 10^{-4} - 10^{-8} s . Un matériau bon isolant électrique peut être peu résistant à la propagation des fissures. Dans ce cas les forces électrostatiques peuvent provoquer la propagation d'une fissure jusqu'au moment où le champ provoque la rupture par avalanche (rupture électromécanique). Ces trois types de ruptures diélectriques sont normalement absents avec des matériaux peu âgés, car les pièces diélectriques sont calculées pour pouvoir supporter les champs et les efforts correspondants. En pratique les défaillances proviennent du vieillissement du matériau sous l'action combinée du champ électrique et de l'environnement. Les décharges partielles sont une cause habituelle du vieillissement des isolants polymères en champ alternatif. Les arborescences électriques sont une manifestation analogue du vieillissement sous champ mais plus lente à s'établir. Ces deux processus n'interviennent qu'à champ élevé, $>10 \text{ kV/mm}$. Deux autres mécanismes interviennent pour expliquer à plus long terme les défaillances des isolants polymères. L'oxydation progressive du matériau et la diminution de la masse moléculaire des chaînes de polymères, ce qui augmente en général la conductivité ionique. Cette évolution peut introduire des claquages thermiques sur des isolants âgés. En présence d'humidité, ou de vapeur d'eau, les champs électriques, même relativement faibles, provoquent l'apparition d'arborescences humides (remplies d'électrolytes aqueux) qui croissent jusqu'au claquage [**Fauvarque-93**].

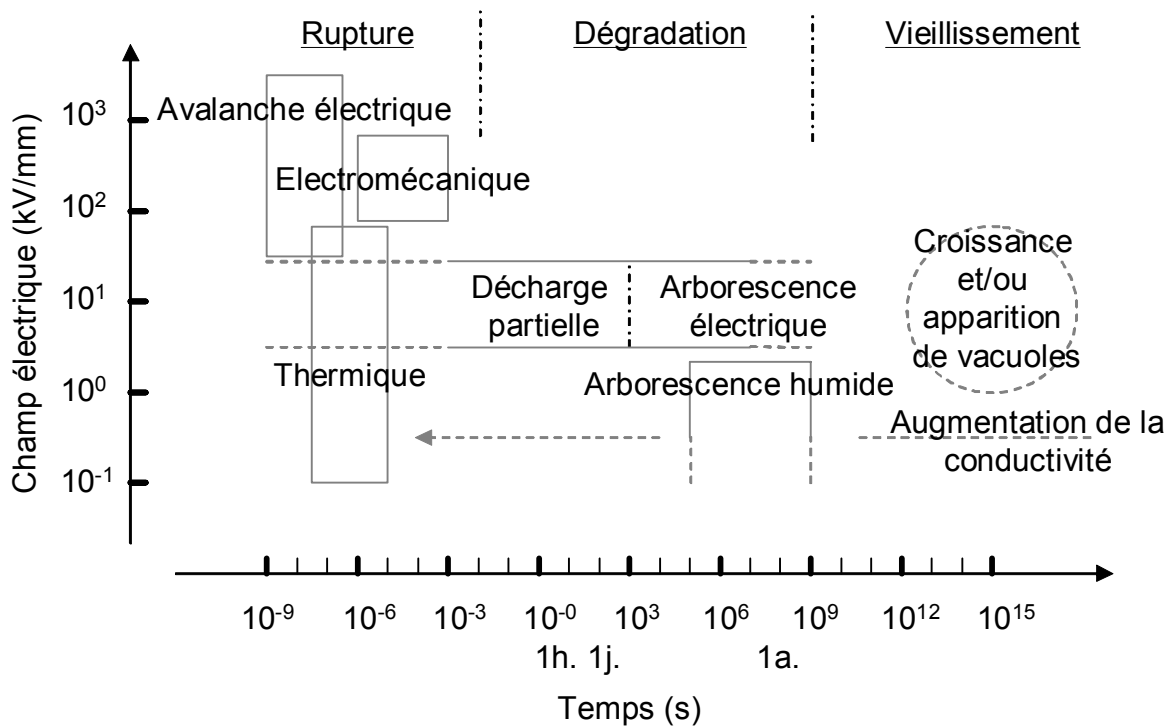


Figure I 4: Synthèse des différents phénomènes de dégradation et de rupture et de l'hypothèse du vieillissement électrique, répertoriés selon le temps et le champ électrique auxquels ils peuvent avoir lieu

L'hypothèse du vieillissement électrique (croissance et/ou apparition de vacuoles, augmentation de la conductivité...etc), est sensée conduire à la dégradation (arborescence humide, arborescence électrique et décharges partielles) susceptible à son tour de conduire l'isolant à sa mort: la rupture diélectrique (rupture thermique, rupture électronique, rupture électromécanique) (**Figure I 4**). Si la rupture est sans conteste le phénomène majeur et irréversible qui mettra fin à tous les autres phénomènes électriques, il est tout à fait concevable que l'isolant soit dans plusieurs états à la fois ou bien encore que certains états en entraînent d'autres: ainsi, un vieillissement électrique qui aurait pour conséquence la création de vacuoles pourrait entraîner l'apparition de décharges partielles dans un isolant initialement parfait (sans vacuoles ou trop petites) lesquelles finiraient par constituer des segments ionisés préférentiels pour la croissance d'une arborescence électrique (par percolation) qui s'achèverait par une rupture électronique et/ou thermique dès que les conditions respectives seraient remplies (champs fort, excédant de charges électriques, forte conductivité ionique et instabilité thermique). Mais concédons qu'en présence d'énergie thermique anormale, il puisse se produire bien d'autres choses,

telle qu'une augmentation de la conduction ionique (oxydation, présence d'électrolyte...etc) par modification électrochimique du matériau, pouvant ainsi réunir les conditions limites d'une rupture thermique...

Nous avons cherché à illustrer par la **Figure I 5**, la mort d'une résine époxy, à partir de sa phase de dégradation. Cette représentation suppose que des vacuoles ont déjà été formées ou développées à l'occasion d'un vieillissement électrique préalable dont il nous reste à comprendre l'origine. Il s'agit ni plus ni moins d'une illustration du concept de percolation imaginé par R. Lacoste et A. K. Jonscher en 1984 [**Jonscher-84**]. Ce concept impliquerait que l'arborescence croît de façon préférentielle au travers des zones où se trouvent des vacuoles en voie d'élargissement par décharge partielles.

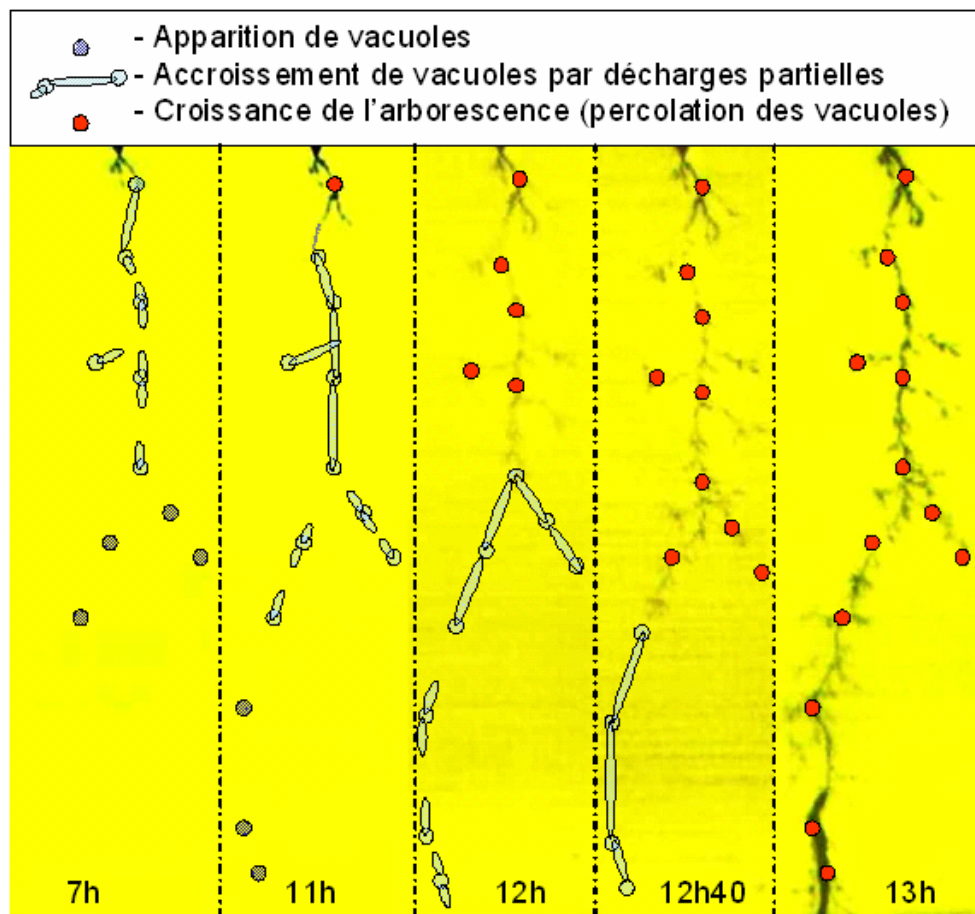


Figure I 5: Arborescence électrique observée dans le volume d'une résine époxy en configuration pointe/plan (respectivement en haut et en bas) à laquelle nous avons superposé la théorie de la percolation imaginée par Lacoste & Joncher.

Depuis, beaucoup d'efforts ont été développés dans la compréhension de l'arborescence électrique, permettant à d'autres alternatives de voir le jour **[Zeller-84]**, mais en 1993 selon les propos de Roland Coelho, "il semble établi que la théorie de la percolation reste encore bien adaptée à la simulation et donc à la compréhension des arborescence électriques" **[Coelho-93]**.

Le scénario de vieillissement électrique que nous envisageons **Figure I 6**, passe par l'expression de phénomènes observables: la charge d'espace et l'électroluminescence. Selon ce scénario, une charge électrique qui serait piégée suivant une distribution particulière et une quantité critique (effet de seuil), pourrait notamment: (1a) donner lieu à une déformation électromécanique dont une conséquence directe et/ou indirecte serait la croissance et/ou l'apparition de vacuoles; (1b) modifier des propriétés électriques dans le sens d'une augmentation de la conductivité, par canaux chargés (à l'image du streamer), renforcement du champ électrique (hétérocharges et/ou homocharges), et augmentation du nombre de porteurs de charges. Toujours selon le même scénario, l'impact avec une structure chimique d'une charge électrique libre et pourvue d'une énergie cinétique suffisante (électron chaud), ou la recombinaison de charges électriquement opposées, impliquerait une réactivité chimique (radicaux libres induits par une ionisation par impact et/ou des états excités) critique (effet de seuil) qui puisse mener à: (2a) une réorganisation de la structure chimique conduisant à la croissance et/ou l'apparition de vacuoles; (2b) un raccourcissement de chaînes moléculaires ou une apparition de radicaux libres qui occasionnerait une augmentation de la conductivité.

Dès lors, le comportement de la charge d'espace et des phénomènes optiques pourraient constituer des marqueurs potentiels du vieillissement électrique...

Nous trouverons dans le précieux recueil de LA. Dissado & J. Fothergill, une présentation des phénomènes de dégradation électrique et des mécanismes de claquage recensés en 1992 **[Dissado-92]**. Notons enfin, que les différentes théories sur le vieillissement électrique qui coexistent à ce jour **[Crine-97, Sanche-97, Zeller-85, Dissado-97]** ont toutes un dénouement commun: la croissance et/ou l'apparition de vacuoles.

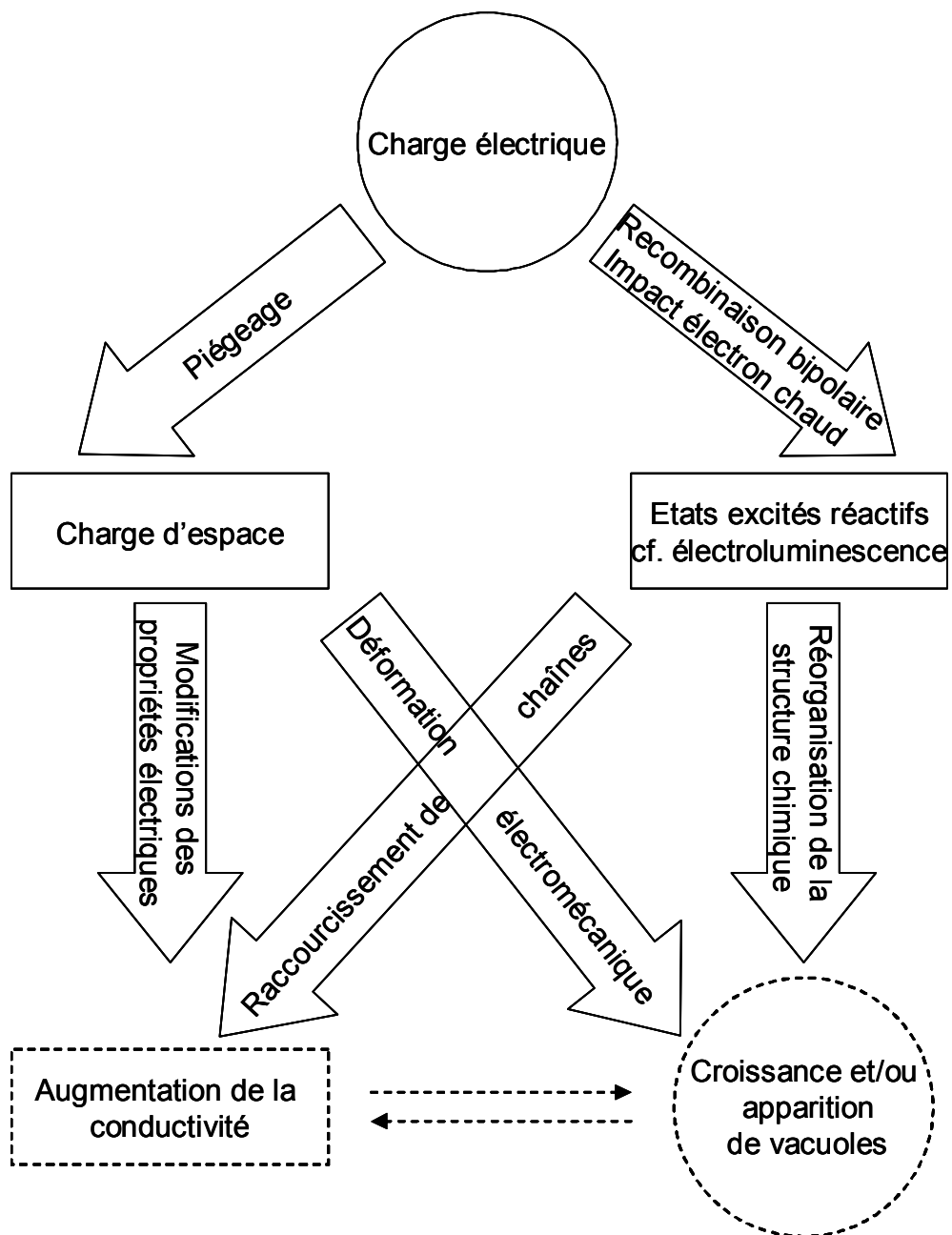


Figure I 6: Scénario hypothétique d'un vieillissement électrique impliquant la charge d'espace et l'électroluminescence Figure I 6

3. Charge électrique

3.1. Conduction

Toute charge électrique entraînée dans un mouvement ordonné par un champ électrique constitue ce que nous appelons la conduction électrique. Les charges électriques susceptibles de donner ainsi naissance à un courant électrique sont des ions ou des électrons (à défaut des trous). Face à une configuration isolant / conducteur, il existe huit déclinaisons de mécanismes de conduction différents (**Tableau I 1**).

D'un point de vue énergétique, le mécanisme (1) de conduction ionique consiste en une série de sauts au dessus des barrières de potentiel, ce qui permet aux ions de se mouvoir d'un site énergétique à l'autre. D'un point de vue expérimental, le logarithme népérien des courants ioniques croît linéairement avec le logarithme népérien des champs électriques faibles (comportement ohmique) et linéairement avec les champs électriques forts.

Pour concevoir la mécanique du courant électronique sur un système hybride tel que l'association électrode conductrice / matériau isolant, nous devons imaginer un flux de porteurs électriques entrant dans l'isolant, puis étant transporté au sein de celui-ci pour enfin ressortir par l'autre face. Il apparaît que le flux maximal pour un champ donné sera contrôlé par celle des trois étapes autorisant le flux le plus faible. Cette conduction sera donc soit contrôlée par des phénomènes d'interfaces électrode / diélectrique, soit par des phénomènes de volume au sein du diélectrique.

D'un point de vue quantique, on distingue trois mécanismes contrôlés par l'interface: (2) l'effet thermoélectronique (ou Schottky) qui traduit le passage de l'électron (ou trou) au dessus d'une barrière de potentiel entre le métal de l'électrode et le matériau du diélectrique, (3) l'effet tunnel (ou Fowler-Nordheim) défini par le passage de l'électron (ou trou) au travers de la barrière de potentiel à énergie constante et enfin (4) l'effet tunnel assisté (ou Fowler-Nordheim) qui consiste en l'acquisition d'une énergie (le plus souvent thermique) par l'électron (ou trou) permettant son passage au travers de la barrière sur une distance (au sens

probabiliste) moins longue qu'à énergie constante. D'un point de vue expérimental, ces courants électroniques se reconnaissent par leur relation avec le champ électrique. Ainsi l'effet (2) lie linéairement le logarithme népérien du courant à la racine carré du champ électrique et les effets (3 et 4) sont les seuls mécanismes sur lesquels la température a un effet négligeable et dont le logarithme népérien du courant lui même divisé par le champ électrique au carré est linéairement lié à l'inverse du champ électrique.

Parmi les courants contrôlés par le volume du diélectrique on distingue quatre catégories: (5) les courants limités par la charge d'espace où il s'agit de concevoir qu'un porteur de charge, de mobilité μ se déplace à une vitesse moyenne $v=\mu.E$, ou E est la valeur du champ local imposée, par le champ extérieur mais aussi par les charges déjà injectées ce qui constitue une mécanique de transport collectif complexe, (6) l'effet Poole-Frenkel qui d'un point de vue quantique est semblable à l'effet Schottky puisqu'il s'agit du dépiégeage d'un électron (ou trou) à l'aide d'une énergie thermique, (7) l'effet de saut (hopping) dépendant linéairement du champ électrique est purement quantique puisqu'il joue sur la probabilité non nulle (renforcée aux alentours du niveau de Fermi) qu'un électron (ou trou) puisse aller vers un niveau d'énergie inoccupé et enfin (8) l'effet dipolaire, d'orientation de dipôles permanents ou de déformation du nuage électronique d'un atome ou d'un réseau ionique sous l'effet coulombien du champ électrique, qui induit par influence totale avec les électrodes, des charges constitutives d'un courant de polarisation. D'un point de vue expérimental l'effet (5) est caractéristique d'une évolution linéaire à deux ou trois vitesses du logarithme népérien du courant en fonction du logarithme népérien du champ électrique. La conduction (6) se reconnaît par la relation linéaire établie entre le logarithme népérien du courant et la racine carrée du champ électrique. La conduction (7) n'est identifiable qu'à basse température par la relation linéaire qui lie le logarithme népérien du courant à celui du champ électrique. Enfin, la conduction (8) est la somme de contributions dipolaires, distinctes par leurs temps de relaxation suivant une loi exponentielle de constante de temps τ en représentation temporelle.

Mécanisme de conduction	Equation d'identification
(1) Ionique	$\text{Si } q l E \ll k T \text{ alors } J = J_0 \frac{q l E}{k T}$ $\text{Sinon } J = J_0 \exp\left[-\frac{(\phi' - q l E)}{k T}\right]$
Contrôlée par l'interface	
(2) Thermoélectronique (Schottky)	$J = A T^2 \exp\left[-\frac{(\phi_0 - \beta_s E^{1/2})}{k T}\right]$
(3,4) Tunnel assisté ou non (Fowler-Nordheim)	$J = A' E^2 \exp\left[-\frac{A''}{E}\right]$
Contrôlée par le volume	
(5) Limité par la charge d'espace	$\text{Si } V < V_{tr} \text{ alors } J = q n_0 \mu E$ $\text{Si } V_{tr} < V < V_{gt} \text{ alors } J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{n}{n_t} \frac{E^{l+1}}{L^l}$ $\text{Si } V_{gt} < V \text{ alors } J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{E^2}{L}$
(6) Poole-Frenkel	$J = J_0 \exp\left[-\frac{(\phi_0 - \beta_{PF} E^{1/2})}{k T}\right]$
(7) Par saut (Hopping)	$J = E \exp[-C t s T^{-1/4}]$
(8) Dipolaire	$J(t) = C_0 V_0 (\varepsilon_s \varepsilon_\infty) \sum_i \frac{1}{\tau_i} \exp\left[-\frac{t}{\tau_i}\right]$
Définition des variables (cf. Table des notations pour la conduction)	

Tableau I 1: Récapitulatif des principaux mécanismes de conduction électrique

En accord avec la définition initiale de la conduction exposée en début de paragraphe, nous avons associé le mécanisme dipolaire à une conduction. Nous distinguons ainsi très clairement les courants de conduction qui nécessitent l'application d'un champ électrique, des courants de diffusion dus au mouvement de charges sous l'action de leur gradient de concentration et n'ayant de fait aucun lien avec la grandeur: champ électrique.

La question de la conduction est très largement traitée dans la littérature, citons en référence le travail de synthèse effectué par Y. Segui **[Segui-00]**.

3.2. Charge d'espace

Nous entendons par charge d'espace, l'ensemble des charges électriques positives ou négatives, piégées dans un diélectrique, ce qui inclut les charges de surface et de volume. Les charges en volume peuvent être (1) des dipôles d'orientation ou de déformation (**Figure I 7 1, Tableau I 2 1**), (2) des "impuretés ioniques" provenant du mode de fabrication (**Figure I 7 2, Tableau I 2 2**), (3) issues d'un phénomène d'injection d'électrons / trou (**Figure I 7 3, Tableau I 2 3**) ou enfin (4) issues d'une dissociation d'espèces initialement neutres (**Figure I 7 4, Tableau I 2 4**). Les charges en surface apparaissent par principe d'influence totale soit (5) en réponse aux dipôles et en vertu du déplacement électrique équivalent à une absence de matière interélectrode (**Figure I 7 5, Tableau I 2 5**), on parle alors de charge de polarisation dipolaire et de déplacement électrique absolu, soit (6) en réponse aux autres charges d'espace, on les nomme alors charge image (**Figure I 7 6, Tableau I 2 6**) soit enfin (7) par décharge de surface (**Figure I 7 7, Tableau I 2 7**).

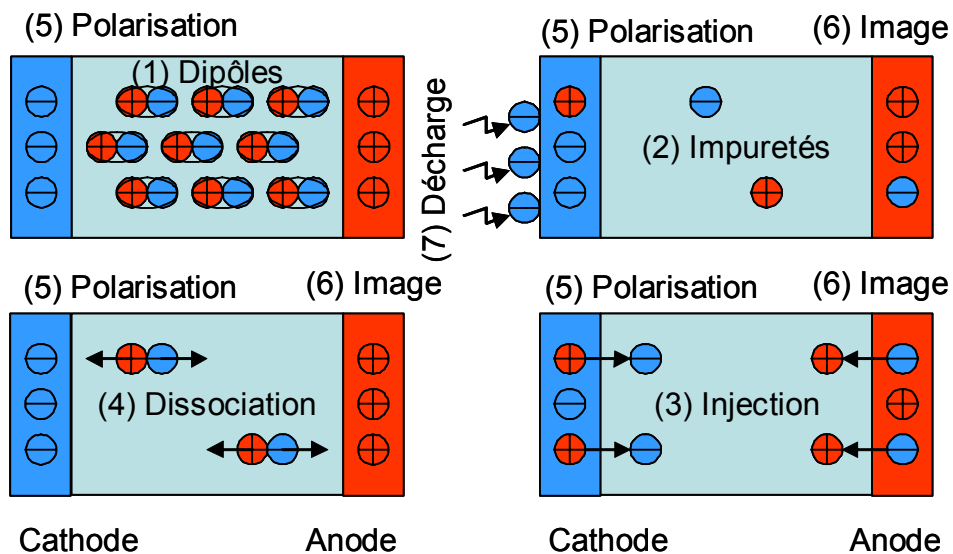


Figure I 7: Synthèse des différents types de charge d'espace

Mécanisme	Exemples
(1) Dipôles	
Déformation du nuage électronique d'un atome ou d'un réseau ionique sous l'effet coulombien du champ électrique	Tout sauf le vide, et liaison à caractère ioniques C-O, Si-O, ... $\tau=10^{-15}$ à 10^{-12} s
Orientation de molécules polaires sous l'effet coulombien du champ électrique	H ₂ O, CO, HCl, CH ₃ -CH ₃ et autres liaisons covalentes $\tau=10^{-4}$ s
(2) Impuretés	
Diffusion ionique engendrée par la fabrication ou l'architecture du diélectrique	Diffusion d'une oxydation ou de matières telles que: Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , OH ⁻ , dendrites
(3) Injection	
Effets Schottky et Fowler-Nordheim assistés par le champ électrique	Electrons / trou
Faisceau de particules chargées (irradiation)	Irradiation au canon à électron
(4) Dissociation	
Electrodissociation	Groupe amide, molécules diatomiques (Na ₂ : 0.7eV, H ₂ : 4.48eV)
Rayonnement ionisants (UV, X et γ)	Rayonnement photo (Au: 5.1eV)
(5) Polarisation	
Influence totale avec le réseau de dipôle	Electrons ou anion à la surface du métal (électrode)
déplacement électrique absolu	vide
(6) Image	
Influence totale avec les charges d'espace autres que dipolaires	Electrons ou anion à la surface du métal (électrode)
(7) Décharge électrique	
Dépose d'électrons par décharge électrique en surface	Décharge plasma

Tableau I 2: Liste des principales origines de la charge d'espace

En vertu de l'équation de Maxwell-Gauss, la notion de champ électrique reste étroitement liée à celle de la charge électrique, nous distinguons ainsi deux types de distribution ayant une implication distincte sur la champ électrique: **(Figure I 8 b)** hétérocharge et **(Figure I 8 c)** homocharge. Nous entendons par hétérocharge, toute charge d'espace de signe autre (hétéro) que celui de la polarité de l'électrode la plus proche, ce qui se traduit par un renforcement du champ électrique à l'interface électrode/isolant et sa diminution en volume. Le terme d'homocharge est quant à lui utilisé pour désigner toutes charges d'espace de signe semblable (homo) à la polarité de l'électrode la plus proche, ce qui se traduit par une diminution du champ électrique à l'interface électrode/isolant et un renforcement en volume.

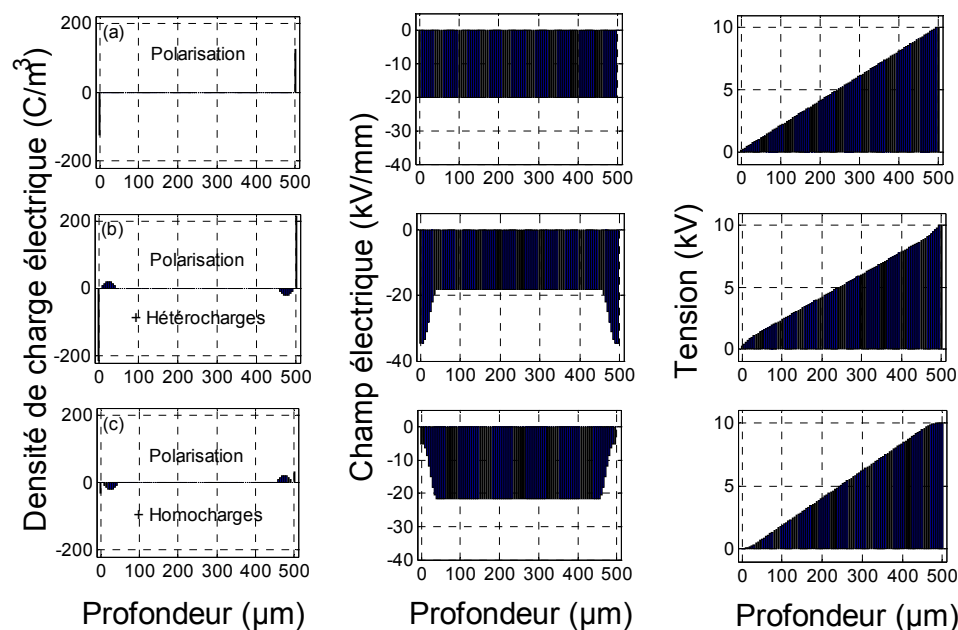


Figure I 8: Simulation des trois principaux types de distribution de charge d'espace. (a) pas de charges piégées, mais uniquement les charges influencées par la polarisation. (b) hétérocharges symétriques + charges de polarisation. (c) homocharges symétriques + charges de polarisation. Le calcul a été fait sur la base de paramètres expérimentaux proches de ceux utilisés lors des mesures de charge d'espace par technique électro-acoustique pulsée sur nos disques époxy ($\epsilon_r=3.5$, $e=0.5\text{mm}$, $v_p=2400\text{m/s}$ et Fréq. Echantillonnage $=1/(2 \cdot 10^{-9})$) impliquant une résolution spatiale $\Delta x=4.8\mu\text{m}$, polarisation à 10kV DC). L'effet de la charge d'espace sur la polarisation n'est pas pris en compte (SIMU)

Nous présentons **Figure I 9**, un exemple de calcul de la charge image en adoptant l'approximation du champ uniforme. On peut considérer le champ uniforme lorsque la distance interélectrode est 10 fois inférieure diamètre de l'électrode en regard ce qui permet de ramener le système au modèle de totale influence.

$$i: \vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$$

$$\Rightarrow \vec{E} = -\frac{\partial V}{\partial x} \vec{x} - \frac{\partial V}{\partial y} \vec{y} - \frac{\partial V}{\partial z} \vec{z}$$

$$\text{or } -\frac{\partial V}{\partial y} \vec{y} - \frac{\partial V}{\partial z} \vec{z} = \vec{0}$$

$$\Rightarrow \vec{E} = -\frac{\partial V}{\partial x} \vec{x}$$

$$\Rightarrow \int_0^d E(x) \cdot dx = \int_0^d -\frac{\partial V}{\partial x} \cdot dx$$

$$\Rightarrow E_1 \cdot x + E_2 \cdot (d - x) = -V_B + V_A$$

$$\text{or } -V_B + V_A = 0$$

$$\Rightarrow \frac{E_1}{E_2} = -\frac{(d - x)}{x} : (1)$$

$$ii: \text{div } \vec{D} = \rho \text{ (Maxwell - Gauss, ex Poisson)}$$

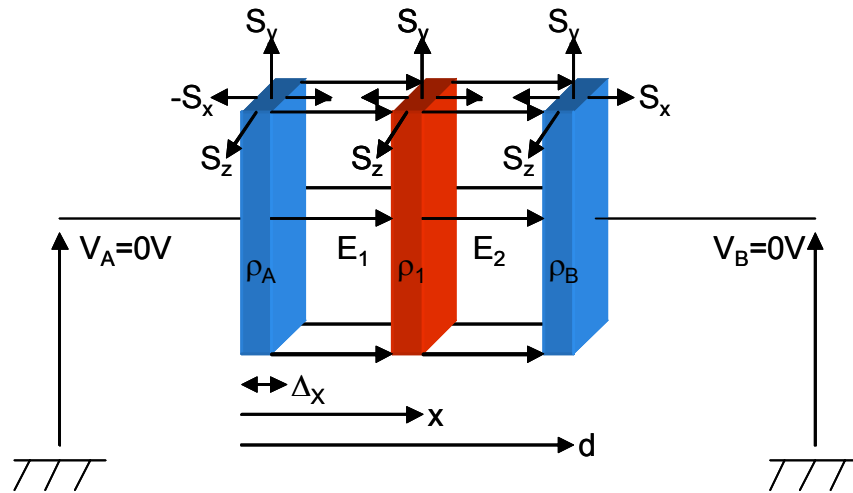
$$\text{or } \iint_s D \cdot dS = \iiint_V \text{div}(D) dv \text{ (Green - Ostrogradski)}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} D_2 \cdot S_x - D_1 \cdot S_x = Q_1 \\ D_1 \cdot S_x = Q_A \\ D_2 \cdot S_x = Q_B \end{cases}$$

$$\text{or } \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} \text{ (hypothèse où } \vec{P} = 0)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E_2 - E_1 = \sigma_1 / \epsilon_0 \\ E_1 = \sigma_A / \epsilon_0 : (2) \\ E_2 = -\sigma_B / \epsilon_0 : (3) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E_1 = -\sigma_B / \epsilon_0 - \sigma_1 / \epsilon_0 : (4) \\ E_2 = \sigma_A / \epsilon_0 + \sigma_1 / \epsilon_0 : (5) \end{cases}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} (1) \& (3) \& (4) \Rightarrow \frac{\sigma_1}{\sigma_B} = -\frac{d}{x} \\ (1) \& (2) \& (5) \Rightarrow \frac{\sigma_1}{\sigma_A} = -\frac{d}{d-x} \end{array} \right\} \text{ mais aussi } \left\{ \begin{array}{l} \frac{\rho_1}{\rho_B} = -\frac{d}{x} \\ \frac{\rho_1}{\rho_A} = -\frac{d}{d-x} \end{array} \right\} \text{ avec } \rho = \sigma \cdot \Delta x$$

Figure I 9 : Exemple de calcul de la charge d'influence ρ_A et ρ_B aux électrodes "A et B" (ici charge image uniquement) en fonction d'une charge d'espace imposée dans le volume ρ_1 avec représentation des surfaces fermées et orientées des systèmes: "A, 1 et B"

Une introduction à la charge d'espace en milieux diélectriques solides est disponible sous la référence suivante: **[Laurent-98]**.

4. Luminescence

Les spectres d'émissions radiatives des molécules peuvent être constitués de séries de raies, de bandes et de systèmes de bandes spectrales. Ils sont respectivement produits par des rotations (IR lointain), des vibrations (IR) et enfin des transitions électroniques (IR, visible et UV), c'est à dire qu'un état électronique englobe une série d'états de vibration qui englobe une série d'états de rotation (**Figure I 11**). Les spectres électroniques doivent ainsi leur complexité à la modification simultanée des états électroniques, de vibration et de rotation d'une molécule dont les transitions dépendent.

La phosphorescence et la fluorescence sont deux formes d'émissions radiatives de lumière. Dans le cadre de ce mémoire, nous définissons la phosphorescence comme une transition radiative entre les états de multiplicités différentes, et nous réservons le terme de fluorescence à la lumière émise consécutivement à une transition d'état d'iso multiplicité. Dans le cas des molécules organiques en environnement solide, seul l'état excité le plus bas de quelconque multiplicité, est sujet à émettre (**Figure I 10**).

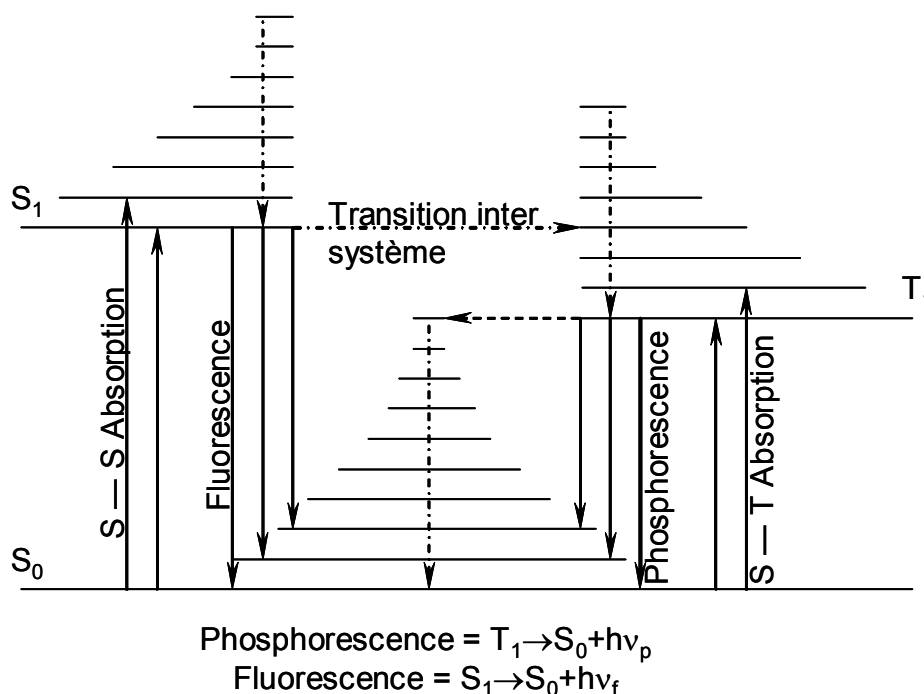


Figure I 10: Représentation des différentes transitions radiatives et non radiatives (respectivement en traits pleins et pointillés) entre les états singulet S et triplet T pour une molécule organique en milieu solide

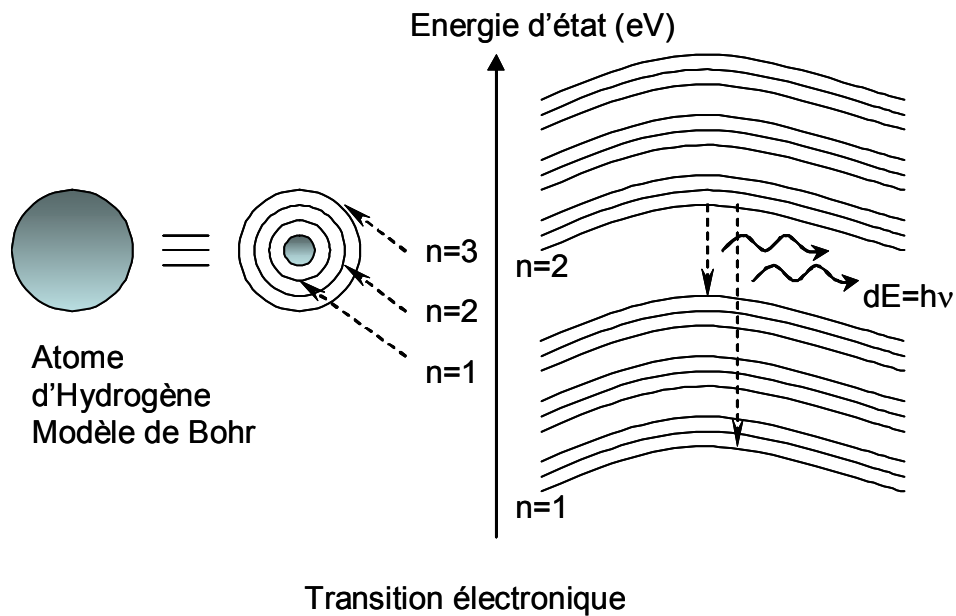
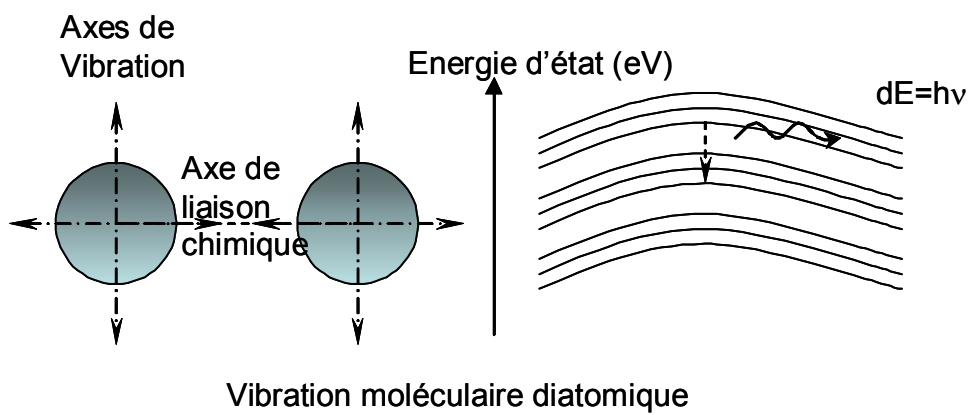
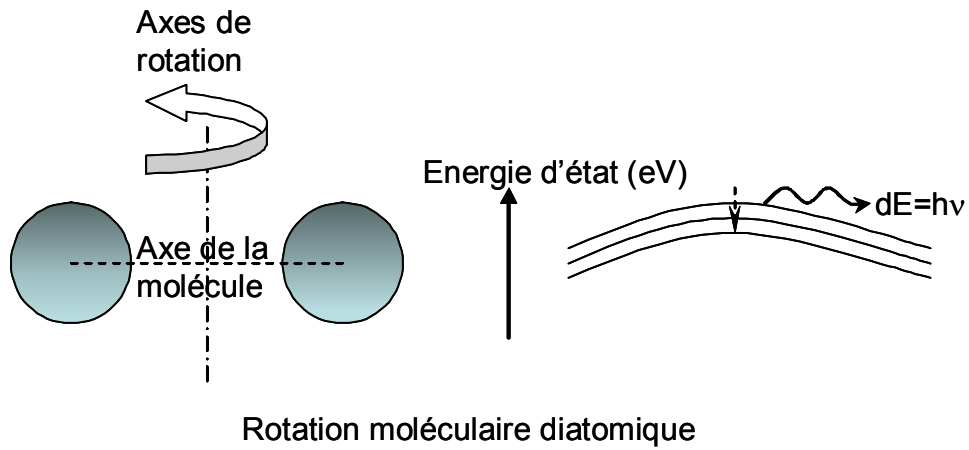


Figure I 11: Représentation des différents mécanismes moléculaires à l'origine des émissions radiatives de lumière

Lorsque les spins de deux électrons sont anti-parallèles, l'état est dit singulet (S), de sorte que la fonction d'onde est symétrique par rapport à la position (principe de Pauli). Dans le cas d'une fonction d'onde symétrique, la probabilité de présence est plus grande au milieu de la liaison, que pour une fonction d'onde antisymétrique de deux électrons de spins parallèles ce qui correspond à un état triplet (T). La configuration singulet apporte un supplément d'énergie qui participe à la liaison de deux atomes [Stöcker-99].

Nous entendons par luminescence, l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique (**Figure I 12**).

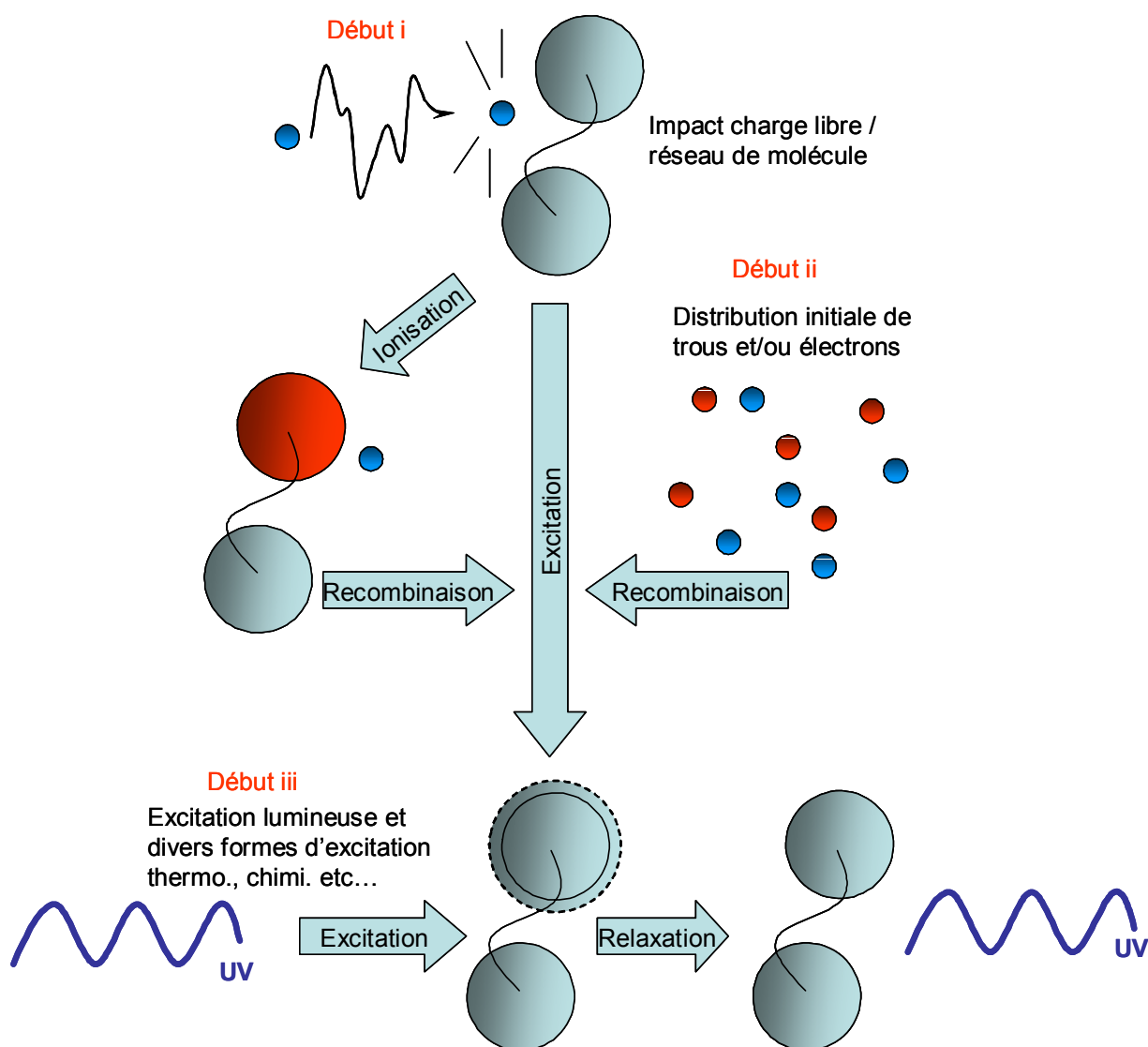


Figure I 12: Représentation synthétique des mécanismes à l'origine de l'électroluminescence (cas i et ii), de la photoluminescence, chimi. et autres (cas iii)

La photoluminescence consiste en une émission de lumière consécutive à une excitation des états d'énergie par absorption de lumière. L'électroluminescence (EL) s'explique quant à elle, par deux processus distincts. A l'origine de l'un il y aurait un impact entre un électron et une molécule (EL DC), conduisant soit à une ionisation soit à l'excitation de la molécule. Dans l'autre cas, c'est la recombinaison d'électrons/trous ou d'ions avec une charge électrique appropriée qui conduit à l'excitation d'une molécule (EL AC/DC). Citons enfin le phénomène de luminescence spontanée (LS) telle que la chimiluminescence dont l'origine est la réaction chimique qui est généralement un processus d'oxydation (un exemple classique est l'oxydation du phosphore pour lequel on a créé le terme de phosphorescence, terme dont l'utilisation actuelle ne correspond d'ailleurs plus à ce phénomène) [Zlatkevich-89]. Dans tous les cas donnant naissance à une luminescence, la condition nécessaire est celle d'une excitation préalable par acquisition d'énergie.

La luminescence est traitée de façon générale par E.J. Bowen [Bowen-68] et l'EL des polymères a notamment été introduite par W.W. Piper et F.E. Williams [Piper-55].

5. Démarche scientifique

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse repose sur 3 hypothèses de départ qui seront confrontées à nos résultats expérimentaux:

i: les charges électriques peuvent conduire à des phénomènes dissipatifs d'énergie par recombinaison ou par phénomènes d'électrons chauds. Ces processus dissipatifs impliquent la création transitoire d'états moléculaires excités, qui peuvent se relaxer de façon radiative et sont donc mis en évidence dans des expériences d'électroluminescence. Ces états, par essence instables, peuvent se relaxer selon des mécanismes non radiatifs. Dans les deux cas, ces réactions conduisent à des réorganisations configurationnelles et/ou atomiques. La charge électrique, via les phénomènes luminescents pourrait donc constituer un précurseur du vieillissement thermoélectrique.

ii: la présence de charges minérales dans les résines époxy est éventuellement à même de modifier considérablement les mécanismes de désexcitation associés aux phénomènes de luminescence. Les interfaces entre charges minérales et polymère pourraient ainsi agir comme un lieu privilégié pour les phénomènes de recombinaison.

iii: l'étude couplée des phénomènes de charge d'espace et de luminescence devrait permettre d'établir des stratégies de prévention et/ou des diagnostics permettant d'améliorer les propriétés fonctionnelles des résines époxy et d'élargir l'architecture des isolants dédiés aux matériaux du génie électrique avec l'option du composite.

Dans le cadre de ce mémoire, nous proposons de caractériser en fonction de la température une résine époxy pourvue ou non de charge minérale. Nous commencerons par l'étude de la photoluminescence et de luminescence spontanée (Chapitre III), puis nous étudierons le comportement en charge d'espace DC (Chapitre IV) et la conduction DC (Chapitre V), et enfin nous définirons les conditions d'électroluminescence AC/DC et l'implication d'un vieillissement électrique sur les signatures spectrales (Chapitre VI) pour finalement discuter l'ensemble des données, couplées ou non (**Figure I 13**).

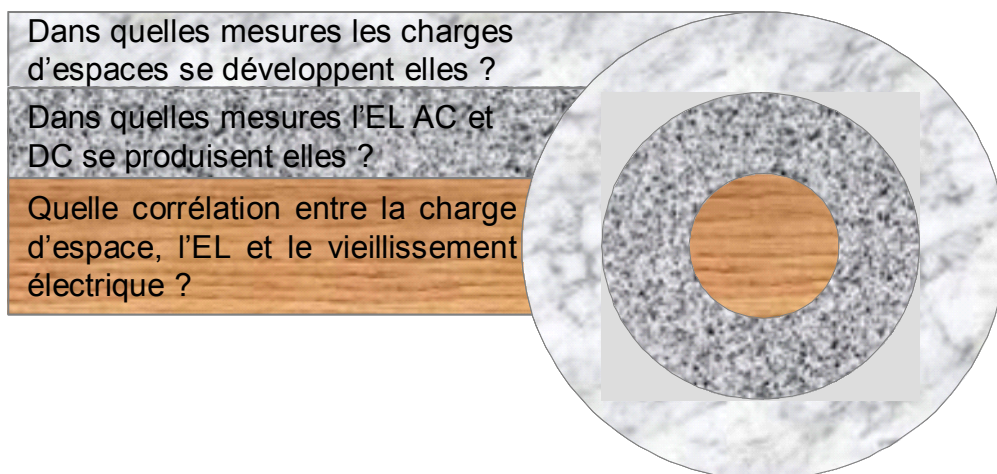


Figure I 13: Représentation des interrogations principales de la thèse



Chapitre II Matériaux et méthodes

Ce chapitre est consacré aux méthodes et aux matériaux utilisés. Une présentation des techniques employées est faite avec un approfondissement particulier sur la méthode PEA que nous avons récemment acquise et aménagée selon nos besoins. D'autre part la résine époxy utilisée est décrite d'un point de vue physico-chimique.

1. Matériaux.....	29
1.1. Constituants chimiques de la résine étudiée.....	29
1.2. Principe de réticulation du mélange époxy.....	32
1.3. Conducteur de réalisation des éprouvettes ex-situ	34
1.4. Principales propriétés physico-chimiques	36
2. Méthodes.....	39
2.1. PEA	39
2.1.1. Analyse théorique de la PEA	40
2.1.2. Description du banc d'essai.....	47
2.1.3. Interprétation d'une mesure type	50
2.2. Photoluminescence.....	53
2.3. Electroluminescence.....	56
2.4. Courants	57

1. Matériaux

1.1. Constituants chimiques de la résine étudiée

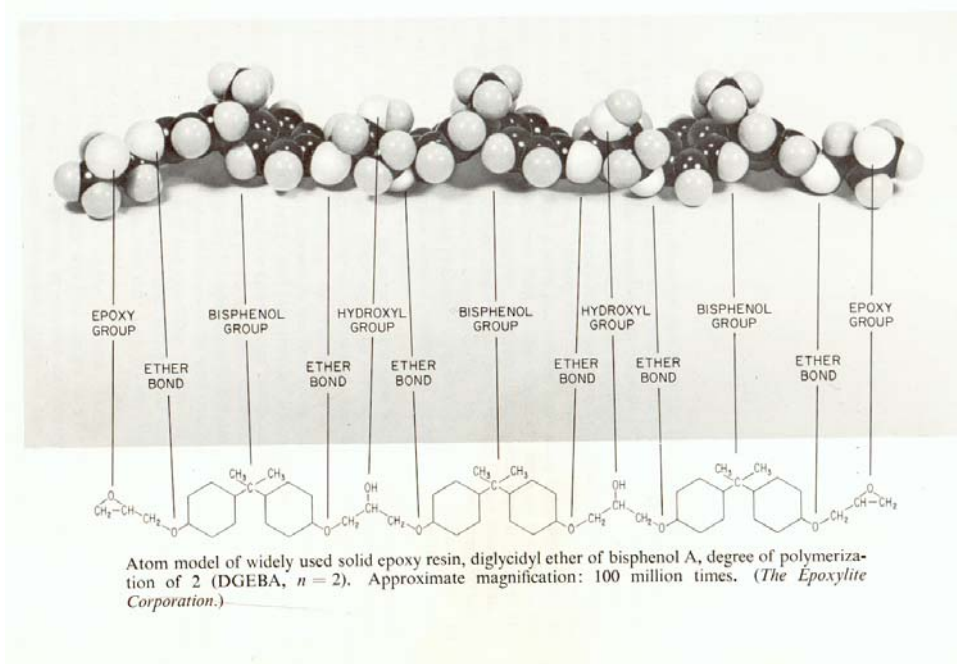
Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes focalisés sur un seul type de résine époxy avec et sans charges minérales. Il s'agit d'une résine époxy issue d'un mélange au taux pondéral suivant: 100 parts de résine CY225, 100 parts de durcisseur HY227 et 0.6 part d'accélérateur DY062. La charge qui lui est éventuellement adjointe répond au taux de 300 parts de SiO_2 .

Chacun des composants sont eux même le mélange de plusieurs produits dont le secret est rigoureusement conservé par le fabriquant (en l'occurrence la société Huntsman qui a repris la réalisation des résines époxy d'origine Ciba Geigy). Aussi les descriptions chimiques que nous donnons par la suite, sont issues de données internes à Schneider Electric, et ont été obtenues à partir de deux principales techniques: d'une part la spectrophotométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour l'identification des structures chimiques en présence et d'autre part la Chromatographie par Perméation sur Gel (CPG) pour la détermination des masses moléculaires des principaux groupes constitutifs [Ollier-Durault-95].

La résine CY225 Huntsman (ex Ciba Geigy) est un mélange de polymères à chaînes courtes dont la base est le DiGlycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA). Une description de cette résine est donnée **Tableau II 1**. D'après une archive Ciba [Ciba-98], il y a en plus un agent accélérateur (probablement un sel d'ammonium).

Le durcisseur HY227 (**Tableau II 1**) est composé quant à lui d'un anhydride de la famille des anhydrides phtaliques: l'anhydride MéthylTétraHydroPhtAlique (MTHPA 40-52%) [Ciba-Geigy-95]. Une proportion semblable d'un flexibilisateur du type Di-ester di-acide carboxylique forme un mélange avec l'élément précédent [Le Huy-90]. C'est d'ailleurs la part de flexibilisateur qui va influencer à la baisse la température de transition vitreuse de notre mélange époxy ($T_v=65^\circ\text{C}$). Enfin il semble qu'un agent accélérateur soit aussi présent [Ciba-98].

Le catalyseur DY062 est une amine tertiaire, dont le principe chimique est représenté **Tableau II 1**. D'après la fiche de sécurité Ciba-Geigy [**Ciba-Geigy-95**], il s'agit de la molécule N,N-Diméthylbenzylamine. Notons que le fournisseur qualifie ce produit d'agent accélérateur, tout comme celui déjà présent dans les composants séparés...



(CY225)	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\left[\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}\right]_n-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ DGEBA $n=1$: 75% en masse + DGEBA $n=2$: 15% en masse $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ + Homopolymère de DGEBA $n=0$: 9% en masse
(HY227)	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Anhydride phtalique: MTHPA 50% en masse $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}(=\text{O}) \quad \text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \quad \text{C}(=\text{O})-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}=\text{CH} \quad \text{CH}=\text{CH} \end{array}$ Flexibilisateur: di-ester di-acide carboxylique 40% en masse Où R est un motif aliphatique
(DY062)	$\text{R}_1-\text{N}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$ Amine tertiaire 100% en masse

Tableau II 1: Formulation chimique connue des principaux groupes constitutifs de notre résine époxy avec comme entête une photographie du modèle 3D d'un constituant: le DGEBA $n=2$

La charge minérale utilisée dans nos éprouvettes composites, est une poudre de couleur blanche dont la formule cristalline est celle d'un quartz: SiO_2 . Suivant un niveau de filtrage dit classique, nous obtenons une granulométrie relativement étendue, puisqu'un grain peut atteindre jusqu'à $160\mu\text{m}$. Nous proposons **Figure II 1** une photographie MEB ainsi qu'une statistique granulométrique réalisées sur ces charges dites classiques. Notons que l'on peut y retrouver des traces de fer ($0.016\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ [Lee-67]).

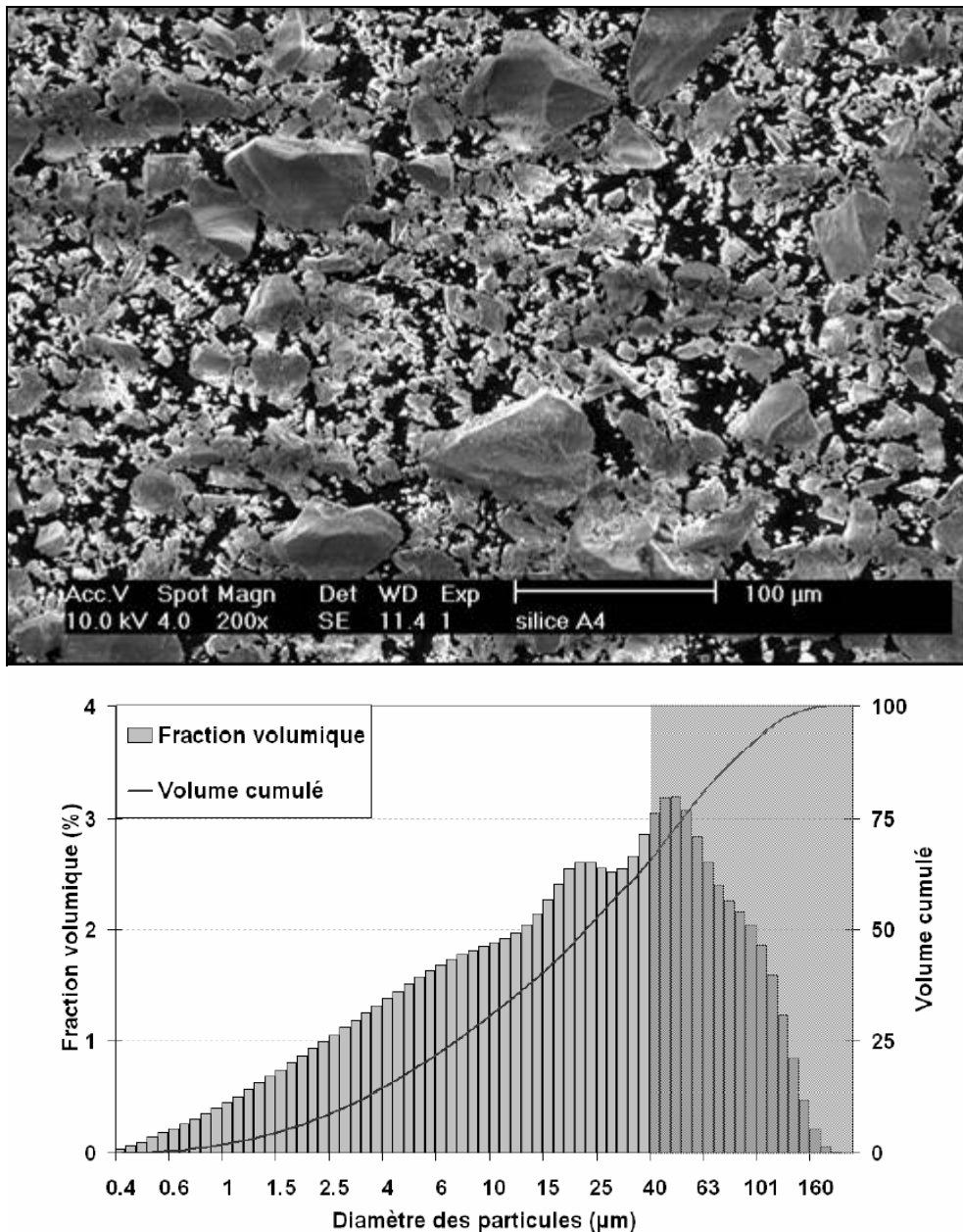


Figure II 1: Photographie MEB et analyse granulométrique de la charge minérale SiO_2 dite classique

1.2. Principe de réticulation du mélange époxy

Nous proposons dans ce paragraphe une illustration idéale de la réaction de réticulation qui prend place dans le cas de notre mélange CY225/HY227 catalysé par DY062. Notons qu'en l'absence de catalyseur, une réaction d'éthérification (homopolymérisation) peut entrer en compétition avec l'estérification qui a normalement lieu [Ollier-Dureault-95, Stevens-81, Fischer-60]. La présence de silice ne modifie pas le mode de réticulation (pas d'influence sensible sur la Tg) mais réduit le coefficient de dilatation et le retrait au moulage [Le Huy-90].

Pour des raisons de simplification du schéma de réticulation, nous considérerons que le schéma générique (g) de la **Figure II 2** suivante s'applique aux 4 déclinaisons possibles de la résine de base - flexibilisée ou non - (a): homopolymère de DGEBA n=0 (b): DGEBA n=2 (c): DGEBA n=0 (d): DGEBA n=0 flexibilisé.

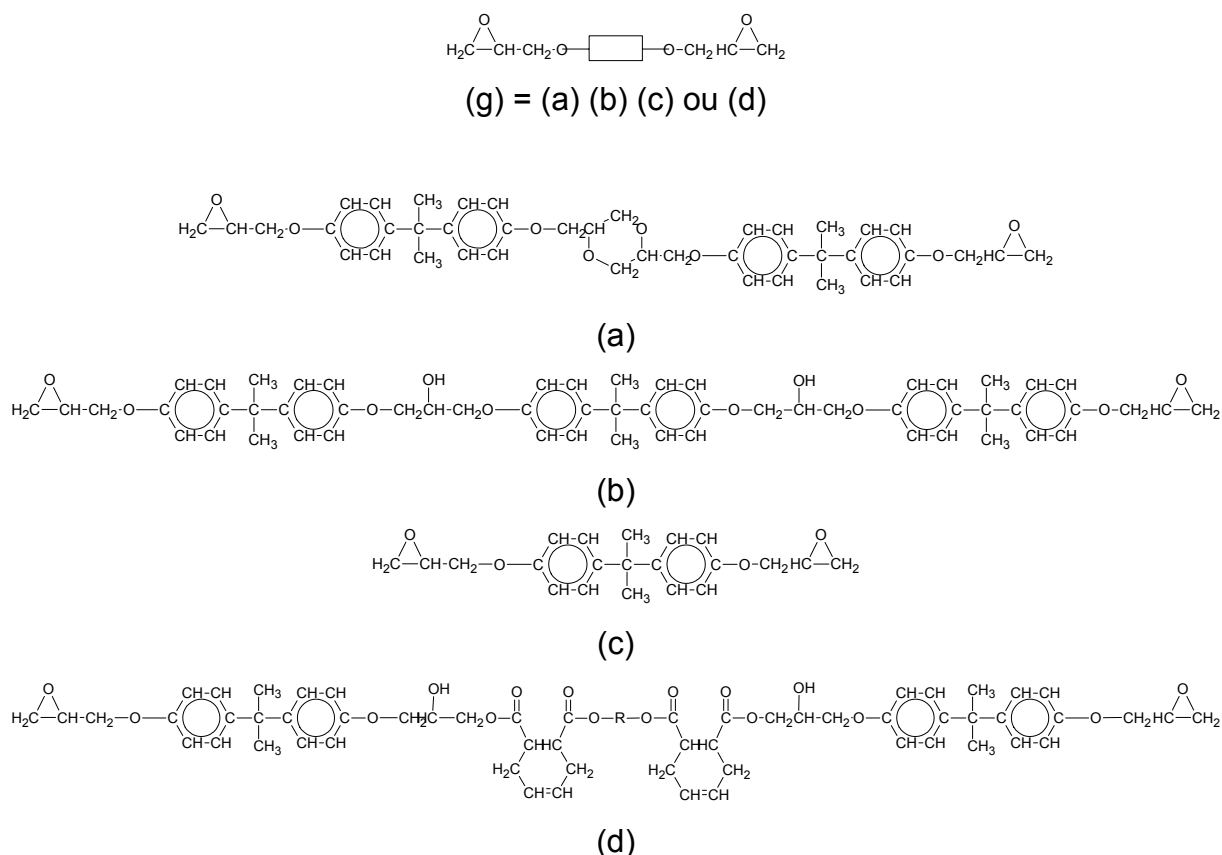


Figure II 2: (g) Représentation symbolique des différentes déclinaisons de la résine de base que l'on retrouvera dans le réseau idéal de la Figure II 3 suivante. (a): Homopolymère de DGEBA n=0. (b): DGEBA n=2. (c): DGEBA n=0. (d): DGEBA n=0 flexibilisé

Dès lors nous proposons **Figure II 3** la représentation idéale du processus qui conduit au réseau époxy à partir du mélange CY225/HY227/DY062.

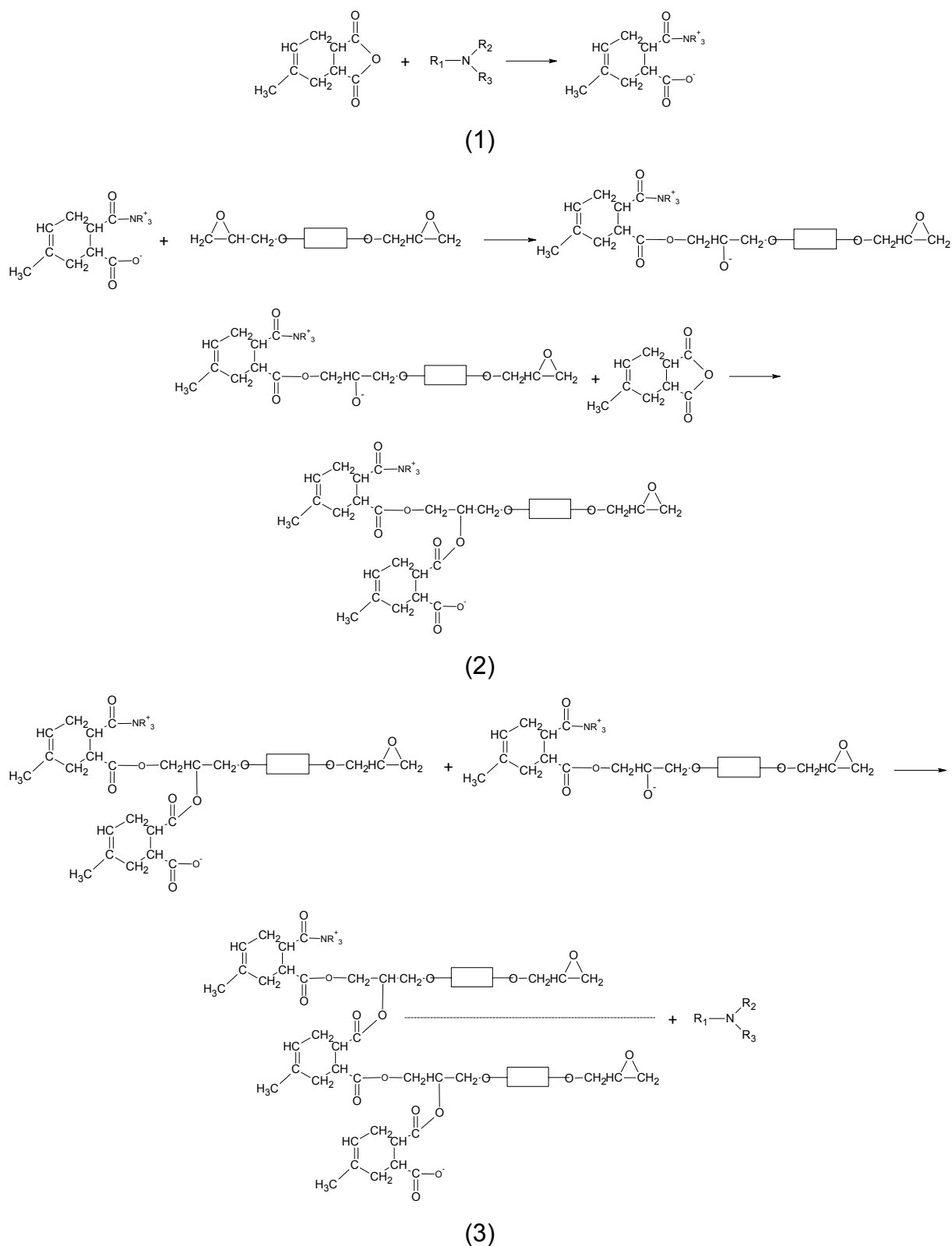


Figure II 3: Représentation idéale du mécanisme de réticulation du mélange CY225/HY227/DY062 excluant tout processus d'éthérification. Réticulation en trois temps: (1) amorçage grâce à l'activation de l'anhydride par l'amine tertiaire (2) propagation par estérification époxy/ion carboxylate (3) terminaison par restitution du catalyseur

1.3. Conducteur de réalisation des éprouvettes ex-situ

Les moules utilisés (**Figure II 5 (b)**) sont organisés en sandwich séparés par des joints en silicone qui délimitent le volume de moulage. Plusieurs éprouvettes peuvent être moulées en parallèle permettant ainsi d'obtenir des échantillons dans des conditions très voisines. Les surfaces moulantes et les visseries sont enduites d'un agent démoulant tous les 10 moulages, passées au four à 150°C puis débarrassées des surplus à l'aide d'un chiffon et d'une soufflette. Avant chaque moulage, les surfaces de moulage sont enduites d'une autre substance plus fine à base de silicone anti-adhésion (agent démoulant) dont les surplus sont soufflés.

En préalable à tout nouveau moulage, les produits impliqués sont déshumidifiés à l'aide d'une étuve placée à température de 60°C durant 5h. Le mélange des substances est effectué selon les proportions indiquées en tête du **Tableau II 2** et suivant les étapes successives détaillées sous l'étiquette "préparation de la matière" du même tableau. Le malaxeur de la **Figure II 5 (c)** est utilisé pour réaliser les mélanges à 60°C sous un léger vide primaire, ce qui a pour effet de favoriser le dégazage de nos matières tout en lui assurant une certaine homogénéité. Un effet transitoire de mousse est alors systématiquement observé. La coulée du mélange se fait en 20min par gravitation sous un léger vide primaire à l'aide de l'autoclave de la **Figure II 5 (a)** thermostatée à 90°C. Enfin les moules sont placés dans l'étuve de la **Figure II 5 (d)** pour endurer une cuisson de 16h à 100°C.

Les éprouvettes ainsi obtenues ont un diamètre de 110mm et une épaisseur 0.5mm +/- 10µm (cf. état de surface représenté **Figure II 4**). Elles sont stockées dans l'obscurité sous conditions atmosphériques environnantes. Selon les expériences, une métallisation à l'Or de 300Å d'épaisseur et suivant des diamètres variables est effectuée par décharge plasma. Pour cela l'éprouvette est placée deux fois de suite sous un vide primaire (6.10^{-2} mbar) durant environ 30min, ce qui peut impliquer un certain dessèchement (nous reviendrons sur les propriétés hydrophiles de cette époxy dans le paragraphe suivant).

Formulation			
Nom	Référence	Part	Masse (g)
Résine	CY225	100	199.8
Durcisseur	HY227	100	199.8
Charge minérale	SiO ₂	300	599.3
Catalyseur	DY062	0.6	1.2
Préparation de la matière			
Référence	Temps (min)	P. (mmHg)	T (°C)
CY225+HY227	15	3	60
+SiO ₂	30	3	60
+DY062	15	3	60
Coulage & cuisson			
Nom	Temps (min)	P. (mmHg)	T (°C)
Coul. par gravitation	20	3	90
Cuisson	16h	atmosphère	100

Tableau II 2: Synthèse des paramètres de moulage de nos éprouvettes époxy

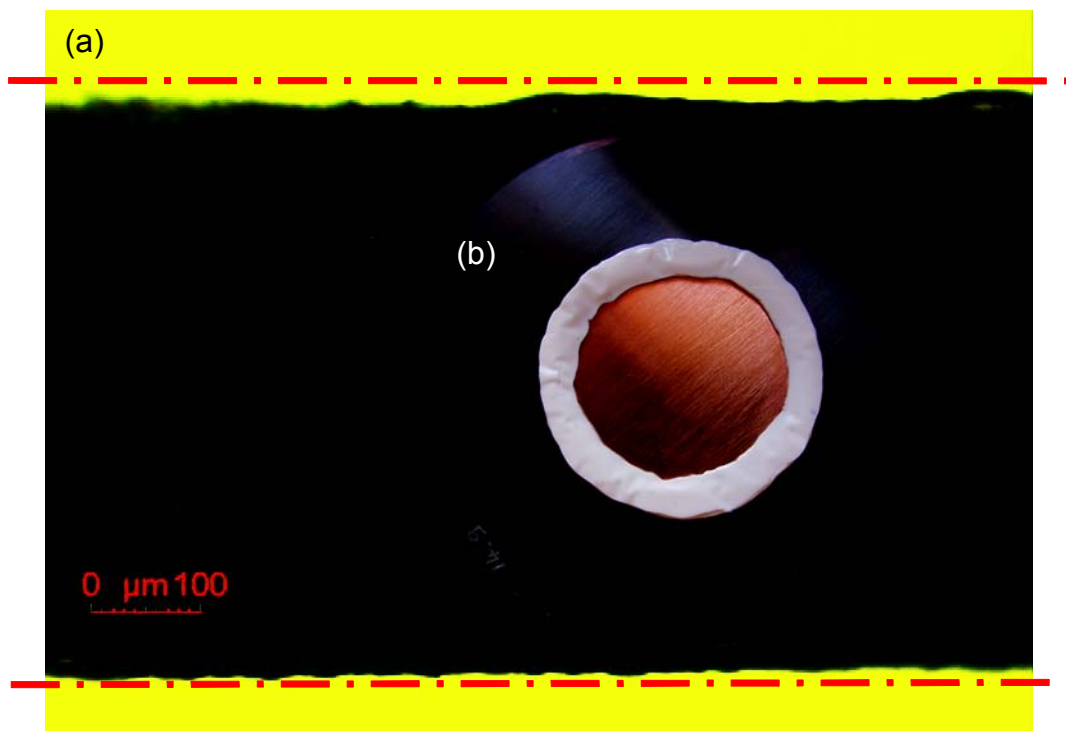


Figure II 4: (a) photographie (au binoculaire) de l'éprouvette vue par la tranche (b) vue générale du disque époxy pur, préparé pour une expérience d'électroluminescence.



Figure II 5: Mosaïque des principaux éléments pour la réalisation de nos éprouvettes époxy. (a) autoclave permettant la coulée par gravitation à température de 60°C sous vide primaire (b) l'une des deux faces d'un moule à traitement de surface classique employé pour nos éprouvettes (c) enceinte de malaxage des composants et mélanges sous vide primaire et à la température de 60°C (d) four de cuisson à 100°C durant 16h

1.4. Principales propriétés physico-chimiques

Nous présentons sous la forme d'extraits de documents officiels Ciba **Figure II 6**, **Figure II 7** et **Figure II 8** les principales caractéristiques du mélange époxy étudié au cours de cette thèse et qui comporte 60% de charges minérales SiO_2 classiques. Retenons en particulier les quelques repères physico-électriques que sont la température de transition vitreuse $T_g=60-70^\circ\text{C}$ (avec ou sans SiO_2), la permittivité relative (50Hz 20°C) $\epsilon_r=4$, la rigidité diélectrique (CEI 60243-1: 50Hz 20°C.10mm) de 18-20kV/mm et les 0.1% en poids d'absorption d'eau en 10jours (20°C) sans effet notable du SiO_2 , correction étant faite par la loi de mélange [Le Huy-90].

Les effectuations sur l'éprouvette standard à 23°C Vieillessement: 6h à 80°C et 10h à 130°C			
Résistance à la traction	ISO 527	N/mm ²	70 - 80
Allongement à la rupture	ISO 527	%	2.0 - 2.5
Module d'élasticité en traction	ISO 527	N/mm ²	9400-10400
Résistance à la flexion	ISO 178	N/mm ²	135 - 145
Allongement des fibres marginales	ISO 178	%	1.8 - 2.2
Module d'élasticité en flexion	ISO 178	N/mm ²	9700 - 10200
Résistance à la compression	ISO 604	N/mm ²	120 - 130
Taux d'écrasement	ISO 604	%	—
Résistance au choc	ISO 179	kJ/m ²	11 - 13
Double Torsion Test	CG 216-0/89		
Facteur critique d'intensité des contraintes (K _{IC})		MPa·m ^{1/2}	2.8 - 3.2
Energie de rupture spécifique (G _{IC})		J/m ²	850 - 950
Température Martens	DIN 53458	°C	60 - 65
Résistance à la déformation thermique	ISO 75	°C	65 - 70
Température de transition vitreuse (DSC)	CEI 1006	°C	60 - 70
Coefficient de dilatation thermique linéaire	DIN 53752		Fig. 5.2
Moyenne pour la zone 20 - 50°C		K ⁻¹	41 - 46·10 ⁻⁶
Conductivité thermique dérivée de	ISO 8894-1	W/mK	0.8 - 0.9
Résistance à l'incandescence	DIN 53459	classe	2b
Combustibilité	UL 94		
Epaisseur de 4 mm		classe	HB
Epaisseur de 12 mm		classe	V1
Propriétés d'endurance thermique (PET)	DIN/ CEI 216		Fig. 7.1 - 7.4
Indice de temp.(IT): perte de masse (20000h/ 5000h)		°C	177 / 206
Indice de temp.(IT): résistance à la flexion (20000h/ 5000h)		°C	184 / 245
Classification du vieillissement thermique (20000h)	CEI 85	classe	F
Absorption d'eau (éprouvette: 50×50×4 mm) ISO 62			
10 jours à 23°C		% en poids	0.10 - 0.15
60 min à 100°C		% en poids	0.30 - 0.35
Température de décomposition (débit thermique: 10 K/min)	TGA	°C	≥ 350
Densité (taux de charge: 60% en poids)	DIN 55990	g/cm ³	1.77 - 1.81

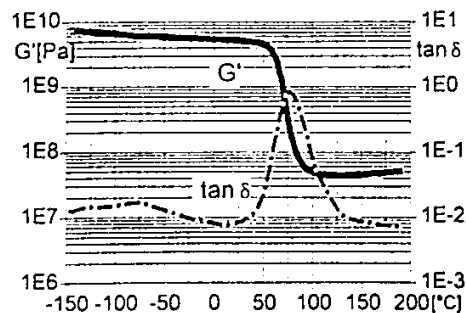


Fig.5.1: Module de cisaillement (G') et facteur de perte mécanique (tan δ) en fonction de la température (mesuré à 1 Hz)
(ISO 6721/ DIN 53445 méthode C)

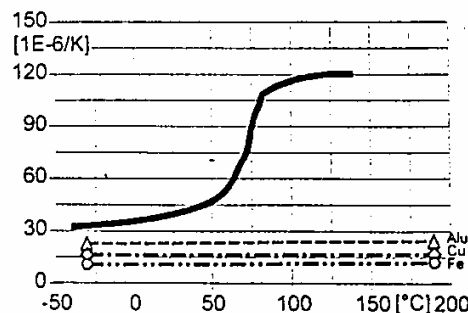


Fig.5.2: Coefficient de dilatation thermique linéaire (α) en fonction de la température
(température de référence: 23°C)

Figure II 6: Extraits des données physiques officielles de notre mélange époxy chargé à 60% de SiO₂ [Ciba-98]

Mesures effectuées sur éprouvette standard à 23°C
Durcissement: 6h à 80°C et 10h à 130°C

Rigidité diélectrique	CEI 243-1	kV/mm	18 - 20
épreuve avec électrodes Rogowski insérées			
distance: 2mm	méthode Ciba	kV/mm	32 - 38
Rigidité diélectrique de diffusion	DIN/ VDE 0441/1	classe	HD 2
température de l'éprouvette après le test		°C	25 - 31
Résistance à l'arc HT	ASTM D 495	s	181 - 185
Cheminement	CEI 112		
avec la solution de contrôle A		CTI	>600-0.0
avec la solution de contrôle B		CTI	>600M-0.0
Corrosion électrolytique	DIN 53489	palier	A-1

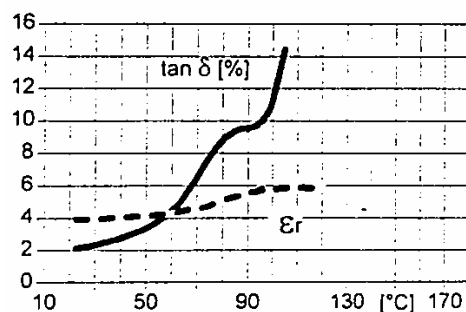


Fig.6.1: Facteur de perte ($\tan \delta$) et constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température
(fréquence de mesure: 50 Hz, CEI 250/ DIN 53483)

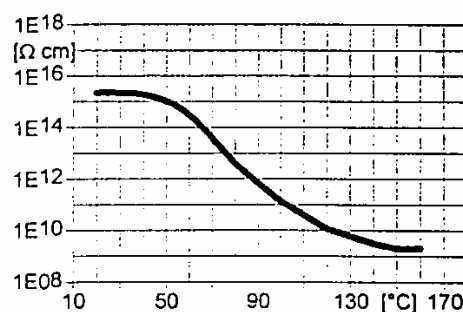


Fig.6.2: Résistivité spécifique (ρ) en fonction de la température
(tension de mesure: 1000 V, CEI 93/ DIN 53482)

Figure II 7: Extraits des données électriques officielles de notre mélange époxy chargé à 60% de SiO_2 [Ciba-98]

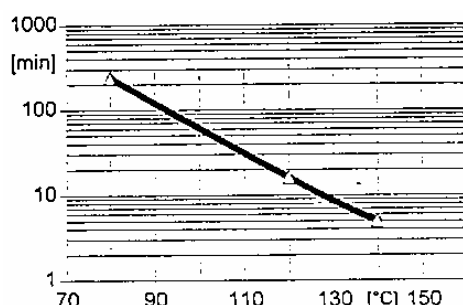


Fig.4.4: Temps de gélification en fonction de la température
(mesures effectuées avec l'appareil Geinorm, DIN 16945/ 6.3.1)

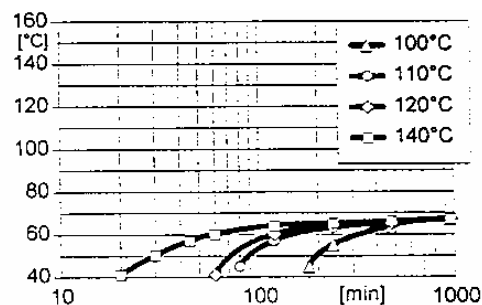


Fig.4.5: Température de transition vitreuse en fonction du temps de durcissement,
(à une réticulation isothermique, CEI 1005)

Figure II 8: Extraits des données de polymérisation officielles de notre mélange époxy chargé à 60% de SiO_2 [Ciba-98]

2. Méthodes

2.1. PEA

La méthode Electro-Acoustique Pulsée (de l'anglais "Pulsed Electro-Acoustic": PEA), consiste en la détection des ondes acoustiques générées par la charge d'espace sous l'effet coulombien d'une impulsion de champ électrique appliqué. Cette méthode permet ainsi d'établir une distribution de la charge d'espace en fonction de la profondeur de l'échantillon.

Cette méthode doit son origine à l'ingéniosité d'un étudiant Japonais qui s'est laissé inspirer par une autre technique de mesure de la charge d'espace: la méthode LIPP (LASER Induced Pressure Pulse). La mise au point de la technique PEA date de son retour du Massachusetts Institute of Technology (en 1985) où il a collaboré avec le Dr Cook sur la question de l'irradiation d'isolants électriques qui deviendra l'un des premiers pivots d'évaluation de sa technique. Soulignons en trame de fond un contexte d'époque très favorable à la connaissance de la charge d'espace sous l'impulsion des industriels Japonais de la photocopie. C'est ainsi que le jeune Takashi Maeno supervisé par T. Takada devint l'inventeur de la troisième technique de mesure de la charge d'espace: la technique PEA.

De 1975 à 1987 l'essentiel des techniques dites perturbatrices ont émergé **[Ahmed-97]**. Mais jusqu'à ce jour, seule la délicate méthode de Kerr **[Coelho-93]**, basée sur une biréfringence induite dans l'isolant par le champ électrique des dipôles et de la charge d'espace, permet la mesure de la charge d'espace sans perturbation.

Pour donner une idée plus précise sur le principe de la méthode PEA, considérons un échantillon d'épaisseur d avec une couche de charge négative ρ_x d'épaisseur Δx à la profondeur x (**Figure II 9**). Cette couche induit par influence totale, des charges ρ_d et ρ_0 telles que: $\rho_d = (-x/d) \cdot \rho_x$ et $\rho_0 = ((x-d)/d) \cdot \rho_x$. L'application d'un potentiel pulsé $u_p(t)$ vient provoquer, par effet "Coulombien", un déplacement transitoire des charges d'espace autour de leur position d'abscisse x . Des ondes de pression élémentaire $p_\Delta(t)$ issues de chaque zone chargée, dont l'amplitude est

proportionnelle à la densité locale des charges, se propagent alors à la vitesse du son dans l'échantillon. Sous l'effet de ces variations de pression, le capteur piézoélectrique délivre une tension $v_s(t)$ caractéristique des pressions embrassées. Par la suite, une équation physique relativement simple permet de retrouver de façon quasi instantanée (Fast Fourier Transform: FFT) la distribution de charge d'espace dans l'échantillon [Gallot-lavallee-04a].

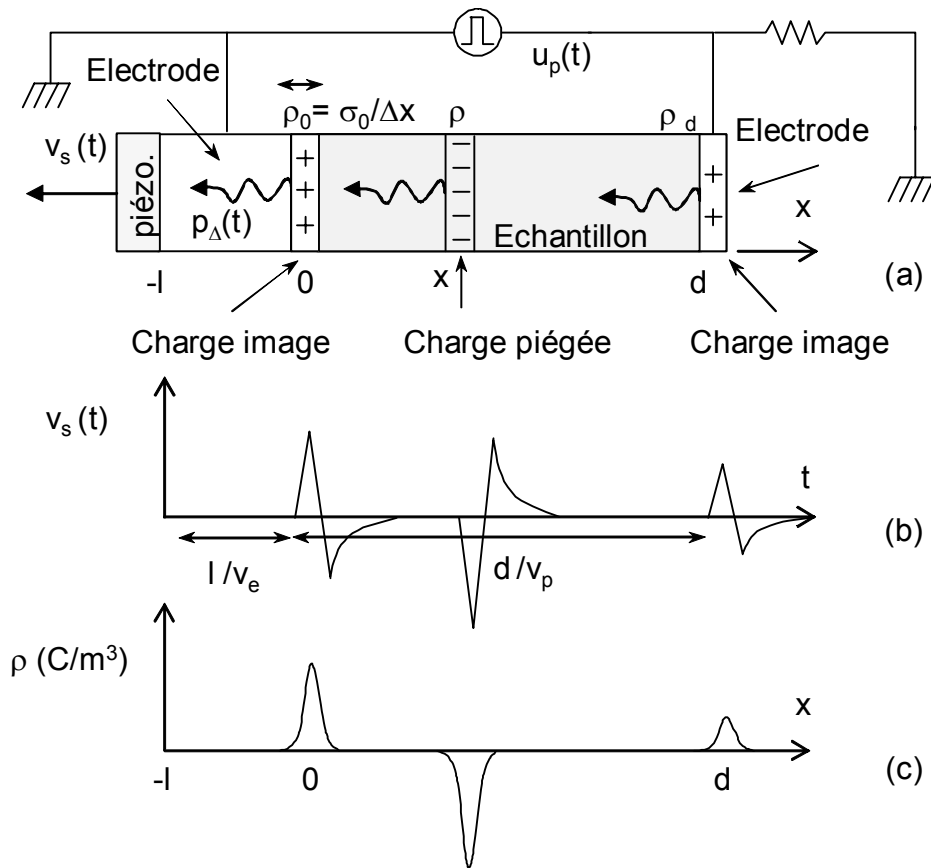


Figure II 9: Principe de la méthode PEA. (a) Sous l'effet d'un champ pulsé, les zones chargées génèrent des ondes acoustiques, (b) Le capteur piézoélectrique délivre en conséquence une tension $v_s(t)$, (c) Un traitement du signal approprié donne alors une distribution spatiale des charges images et implantées

2.1.1. Analyse théorique de la PEA

Procédure principale:

Dans notre modèle (**Figure II 10**), chaque couche de l'échantillon correspond à un système indéformable et homogène de charges qui, animé d'une force transitoire, retrouve par élasticité sa position d'origine. Dans la mesure où l'on néglige la force

d'électrostriction due à l'impulsion électrique e , la force $f_{\Delta}(x,t)$ (N/m) représentant la composante dynamique de la force exercée en chacune des couches d'abscisse x , répond à l'**Eq. II 1**:

$$f_{\Delta}(x,t) = \rho(x) \cdot \Delta x \cdot S \cdot e(t)$$

Eq. II 1

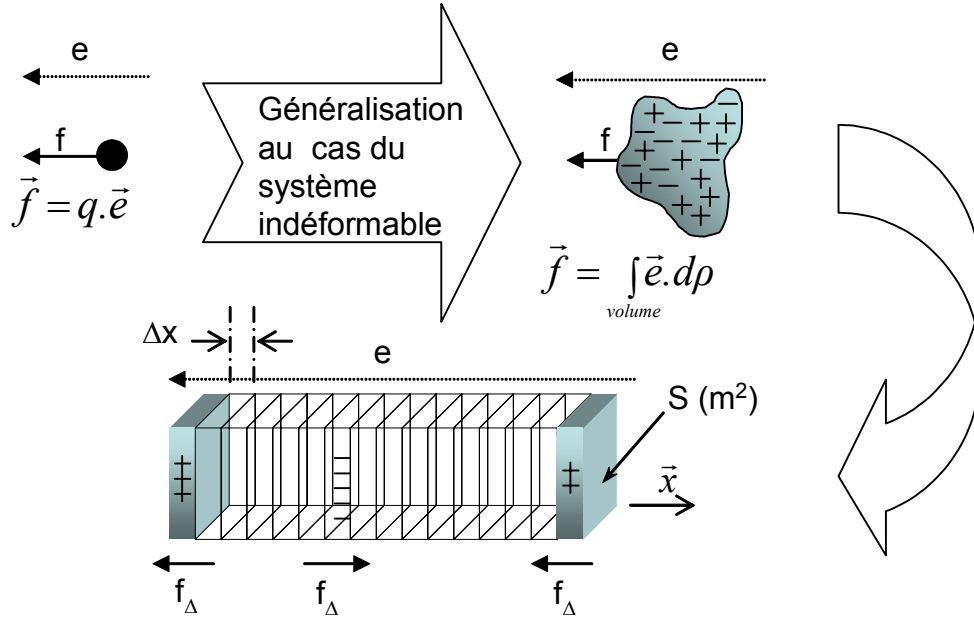


Figure II 10: Modèle de base pour une analyse théorique simplifiée de la PEA

Si l'on s'intéresse à la pression, il nous suffit de diviser f par la surface S et pour ramener cette pression au niveau du détecteur piézoélectrique (selon **Eq. II 2**), on utilisera les hypothèses suivantes: l'onde se propage dans un milieu parfaitement élastique, c.a.d. que les facteurs de dispersion et d'atténuation sont nuls dans l'espace de Fourier **[Li-95, Alison-98, Maeno-99]**. Le temps de propagation jusqu'au capteur est dépendant de la vitesse du son caractéristique de chacun des matériaux traversés. Elle sera notée v_p pour le polymère et v_e pour l'électrode adjacente au capteur piézoélectrique.

$$p_{\Delta}(x,t) = e(t - \frac{l}{v_e} - \frac{x}{v_p}) \cdot \rho(x) \cdot \Delta x$$

Eq. II 2

La pression générée sur le capteur par l'ensemble des couches élémentaires, s'obtient ensuite par sommation (**Eq. II 3**):

$$p(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} p_{\Delta}(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e\left(t - \frac{l}{v_e} - \frac{x}{v_p}\right) \cdot \rho(x) \cdot \Delta x \quad \text{Eq. II 3}$$

Nb: le champ e relatif au potentiel pulsé appliqué aux électrodes est nul $\forall x \notin [0, d]$.

En posant $\tau = x/v_p \Rightarrow \Delta x = \Delta \tau \cdot v_p$ et $\rho(x) = \rho(\tau \cdot v_p) = r(\tau)$ Il vient l'**Eq. II 4**:

$$p(t) = v_p \int_{-\infty}^{+\infty} e\left(t - \frac{l}{v_e} - \tau\right) \cdot r(\tau) \cdot d\tau \quad \text{Eq. II 4}$$

Cette forme étant celle d'une convolution, on simplifiera son écriture en la transposant dans l'espace de Fourier (**Eq. II 5**):

$$P(\nu) = F[p(t)] = v_p \cdot R(\nu) \cdot E(\nu) \cdot \exp\left[-2i\pi\nu \cdot \frac{l}{v_e}\right] \quad \text{Eq. II 5}$$

Démonstration:

$$\begin{aligned} P(\nu) &= F[p(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[v_p \int_{-\infty}^{+\infty} e\left(t - \frac{l}{v_e} - \tau\right) \cdot r(\tau) \cdot \Delta \tau \right] \exp[-2i\pi\nu t] \cdot \Delta t \\ &= v_p \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} r(\tau) \cdot \exp[-2i\pi\nu \tau] \cdot \Delta \tau \cdot e\left(t - \frac{l}{v_e} - \tau\right) \cdot \exp[-2i\pi\nu (t - \tau)] \cdot \Delta t \end{aligned}$$

En posant $t' = t - \tau \Rightarrow \Delta t = \Delta t'$ Il vient:

$$\begin{aligned} P(\nu) &= v_p \int_{-\infty}^{+\infty} r(\tau) \cdot \exp[-2i\pi\nu \tau] \cdot \Delta \tau \int_{-\infty}^{+\infty} e\left(t' - \frac{l}{v_e}\right) \cdot \exp[-2i\pi\nu t'] \cdot \Delta t' \\ &= v_p \cdot R(\nu) \int_{-\infty}^{+\infty} e\left(t' - \frac{l}{v_e}\right) \cdot \exp[-2i\pi\nu (t' - \frac{l}{v_e})] \cdot \exp[-2i\pi\nu \frac{l}{v_e}] \cdot \Delta(t' - \frac{l}{v_e}) \\ &= v_p \cdot R(\nu) \cdot E(\nu) \cdot \exp[-2i\pi\nu \frac{l}{v_e}] \end{aligned}$$

En ce qui concerne le capteur piézoélectrique, sa sortie v_s et son entrée p peuvent être décrites par une loi de convolution telle que l'**Eq. II 6**:

$$V_s(\nu) = H(\nu).P(\nu) \quad \text{Eq. II 6}$$

Où $H(\nu)$ est la fonction de transfert caractéristique du piézoélectrique, sous entendu l'ensemble transducteur piézoélectrique, amplificateur et guide d'onde par considération pratique.

A cet instant de notre raisonnement, une seule inconnue reste à éliminer: $H(\nu)$, afin de déterminer $R(\nu)$...

Procédure de référence:

Le procédure de référence (calibration) a pour rôle d'éliminer l'inconnue $H(\nu)$ qui représente la fonction de transfert de l'entrée du capteur à l'entrée d'acquisition numérique. Pour cela, disposons d'un échantillon non chargé auquel nous appliquons une tension constante U (**Figure II 11**). Il est alors trivial de prévoir la densité surfacique de charge par électrode (**Eq. II 7**):

$$\sigma_1 = \frac{\varepsilon_1 U}{d_1} \quad \text{Eq. II 7}$$

Ici et dans ce qui suit l'index "1" fait référence aux paramètres de calibration.

Ajoutons à cela une impulsion de champ électrique e , avec pour hypothèse que les charges capacitatives dues au champ pulsé sont négligeables devant toutes les autres, la pression alors générée par l'électrode la plus proche du capteur aura pour expression **Eq. II 8**:

$$p_1(t) = \sigma_1 . e(t - \frac{l}{v_e}) \Rightarrow F[p_1(t)] = P_1(\nu) = \sigma_1 . E(\nu) . \exp[-2i\pi\nu . \frac{l}{v_e}] \quad \text{Eq. II 8}$$

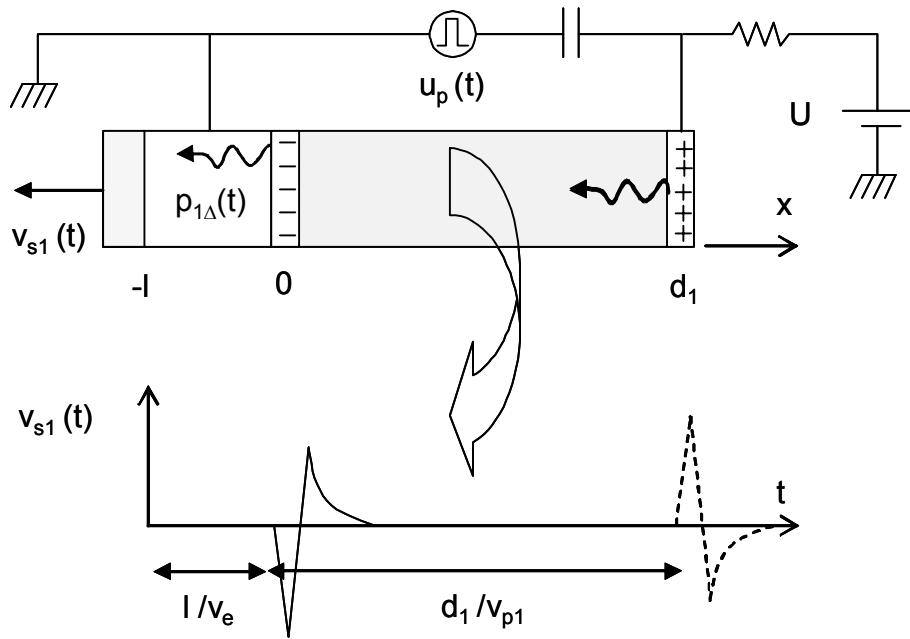


Figure II 11: Principe de la procédure de référence (calibration). Le signal de référence correspond au signal électro-acoustique produit par les charges capacitives localisées sur l'électrode adjacente au capteur piézoélectrique

Le fait de considérer la contribution électrostrictive de l'impulsion négligeable devant les autres forces transitoires peut être traduit en équation de la manière suivante:

$$p(t) = \frac{1}{2} \cdot \sigma \cdot E(t)$$

$$\Leftrightarrow p(t) = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot E^2(t)$$

$$\Rightarrow p(t) = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \{E_{dc}^2 + 2 \cdot E_{dc} \cdot E_p + E_p^2\}$$

$$\text{or } \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot E_p^2 \ll \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot E_{dc} \cdot E_p \Leftrightarrow \frac{1}{2} \cdot \sigma_p \cdot E_p \ll \sigma_{dc} \cdot E_p \Leftrightarrow \frac{1}{2} \cdot E_p \ll E_{dc}$$

Aussi la pression propageant excluant toute composante statique :

$$p_{\text{propageant}}(t) = \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot E_{dc} \cdot E_p$$

$$\Leftrightarrow p_{\text{propageant}}(t) = \sigma_{dc} \cdot E_p$$

Les propriétés de conversion du piézoélectrique étant toujours les mêmes, nous pouvons extraire l'inconnue $H(v)$ de l' **Eq. II 9**:

$$V_{S1}(v) = H(v) \cdot P_1(v)$$

Eq. II 9

Extraction du résultat final:

En combinant les équations (II 5, 6, 8 et 9), nous obtenons ainsi l'expression de $F[\rho(x)]$ (**Eq. II 10**):

$$R(\nu) = \frac{\sigma_1}{\nu_p} \cdot \frac{V_s(\nu)}{V_{s1}(\nu)} \quad \text{Eq. II 10}$$

Démonstration:

$$\text{(Eq. II 5)} \quad R(\nu) = \frac{P(\nu)}{\nu_p \cdot E(\nu) \cdot \exp[-2i\pi\nu \cdot \frac{l}{\nu_e}]} \quad \text{(Eq. II 5')}$$

$$\text{(Eq. II 6)} \quad P(\nu) = \frac{V_s(\nu)}{H(\nu)} \quad \text{(Eq. II 6')}$$

$$\text{(Eq. II 9)} \quad H(\nu) = \frac{V_{s1}(\nu)}{P_1(\nu)} \quad \text{(Eq. II 9')}$$

$$\text{(Eq. II 8,9')} \quad H(\nu) = \frac{V_{s1}(\nu)}{\sigma_1 \cdot E(\nu) \cdot \exp[-2i\pi\nu \cdot \frac{l}{\nu_e}]} \quad \text{(i)}$$

$$\text{(Eq. II 6',i)} \quad P(\nu) = \frac{V_s}{V_{s1}} \cdot \sigma_1 \cdot E(\nu) \cdot \exp[-2i\pi\nu \cdot \frac{l}{\nu_e}] \quad \text{(ii)}$$

$$\text{(Eq. II 5',ii)} \quad R(\nu) = \frac{V_s}{V_{s1}} \cdot \frac{\sigma_1}{\nu_p} \cdot \frac{E(\nu) \cdot \exp[-2i\pi\nu \cdot \frac{l}{\nu_e}]}{E(\nu) \cdot \exp[-2i\pi\nu \cdot \frac{l}{\nu_e}]} \quad \text{(iii)}$$

Dès lors $\rho(x)$ s'obtient par transformée inverse de Fourier, suivant l' **Eq. II 11**:

$$\boxed{\rho(x) = F^{-1}[R(\nu)] = F^{-1}\left[\frac{\varepsilon_1 \cdot U}{\nu_p \cdot d_1} \cdot \frac{V_s(\nu)}{V_{s1}(\nu)}\right]} \quad \text{Eq. II 11}$$

Ainsi, le tracé du profil de charge passe par deux mesures: la première nous donne $v_s(t)$ à convertir par Transformée de Fourier en $V_s(v)$; la deuxième (référence) nous donne $v_{s1}(t)$ à convertir en $V_{s1}(v)$.

Notons que si le même échantillon dépourvu de charge d'espace n'est pas accessible, il est théoriquement possible (dans notre modèle ultra simplifié) de réaliser la référence avec un échantillon de géométrie différente de celui étudié, alors le champ e de la calibration devient e_1 et le résultat précédent doit être pondéré par le ratio suivant l'**Eq. II 12**:

$$(d.up_1)/(d_1.up) \text{ avec } e_1 = e(d.up_1)/(d_1.up) \quad \text{Eq. II 12}$$

où up_1 est la tension pulsée appliquée à la référence.

Si l'on s'intéresse à présent au champ électrique et à la tension, ils pourront être déduits conformément à la relation de Maxwell Gauss (**Eq. II 13**) et à la définition annexe de la tension (**Eq. II 13**)...

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \Rightarrow E(x') = \frac{1}{\epsilon} \int_{-\infty}^{x'} \rho(x) \cdot \Delta x \quad \text{Eq. II 14}$$

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}V} \Rightarrow V(x') = - \int_{-\infty}^{x'} E(x) \cdot \Delta x \quad \text{Eq. II 15}$$

Voici un rappel des éléments clefs de cette démonstration: (1) distribution homogène de la charge par couches élémentaires indéformables d'épaisseur fini Δx , (2) retour des plans de charges en leur position d'origine après perturbation: propriété d'élasticité, (3) variation du champ électrique due au déplacement des charges négligeable devant le champ pulsé, (4) phénomène d'électrostriction du a l'impulsion électrique négligeable devant les autres forces, (5) propagation acoustique sans dispersion et sans atténuation.

Notre approche est sensiblement différente de celle parfois publiée [Maeno-99] et nos résultats divergent à un facteur temps près, ce qui semble nous conduire à une équation aux dimensions valides [Gallot-lavallee-01].

2.1.2. Description du banc d'essai

Une présentation générale du banc de mesure PEA mis en oeuvre dans le cadre de ce mémoire est proposée **Figure II 12**. L'excitation électrique transitoire est délivrée par un générateur de tension pulsée d'une durée proche des 5ns et d'une valeur crête réglable de 50V à 2kV (**Figure II 13**). Une alimentation haute tension continue (dont la tension maximale est limitée par la géométrie de la cellule PEA, ici 30kV) est utilisée en procédure de référence (typiquement 3kV pour une impulsion de 300V) ainsi que pour appliquer des contraintes électriques arbitraires sur l'échantillon durant la mesure de la charge d'espace. Un capteur piézoélectrique (PVDF 9 μ m; S efficace=0.5cm²) détecte les ondes acoustiques se propageant via l'électrode inférieure et produit par conversion un signal électrique caractéristique. La sortie du capteur piézoélectrique est amplifiée par association de deux amplificateurs (50dB 0.1-500MHz) situés au plus près du capteur. L'acquisition du signal sur un PC est réalisée via un oscilloscope numérique (cadence d'échantillonnage de 500MHz) par interface GPIB. Enfin le signal est traité de façon quasi instantané (Fast Fourier Transform: FFT) suivant l'équation exposée précédemment.

Une vue détaillée d'une cellule PEA est proposée **Figure II 14**. Un condensateur de découplage (250pf) met en isolation galvanique la source haute tension par rapport au générateur d'impulsion. Une résistance (5M Ω) est insérée en série avec le circuit haute tension afin de limiter le courant. Un système d'adaptation d'impédance est situé au plus près de l'électrode afin d'optimiser le transfert des ondes électriques en provenance du générateur d'impulsion. L'électrode supérieure est faite de cuivre, mais un film semi-conducteur (polymère renforcé au noir de carbone) est intercalé entre l'électrode en cuivre et l'échantillon afin d'obtenir une meilleure adaptation d'impédance acoustique. L'électrode inférieure est faite d'aluminium. Son épaisseur relativement importante (1cm) joue le rôle de ligne de retard et permet ainsi de discerner le signal acoustique qui nous intéresse, du bruit électromagnétique généré par l'impulsion électrique. Notons qu'il est cependant

possible de choisir la nature de ces électrodes par métallisation de l'échantillon. Une couche en PMMA est utilisée pour maintenir le capteur sous l'électrode inférieure avec une bonne adaptation d'impédance acoustique. Nous avons rassemblé dans le **Tableau II 3** l'essentiel des caractéristiques expérimentales de notre banc d'essai.

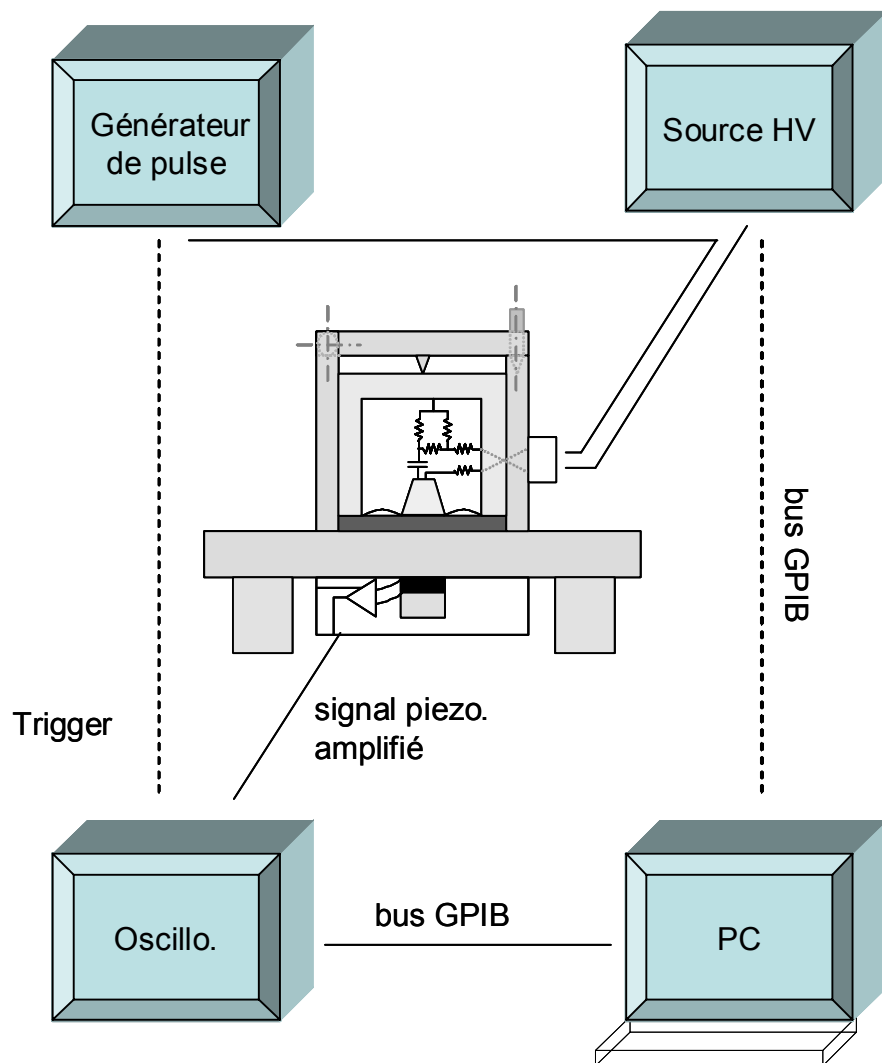


Figure II 12: Présentation générale d'un banc d'essai PEA

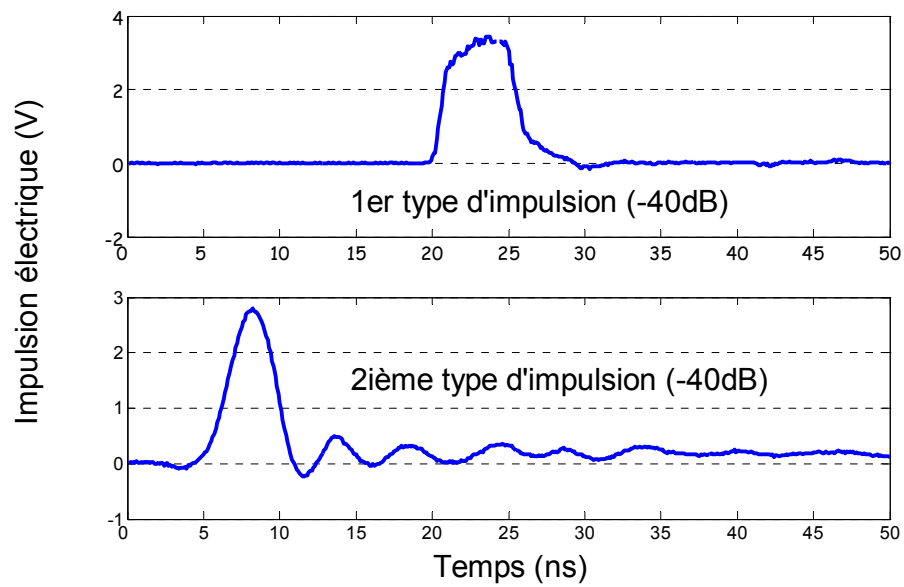


Figure II 13: Allure des impulsions électriques utilisées en PEA (issues de deux générateurs différents)

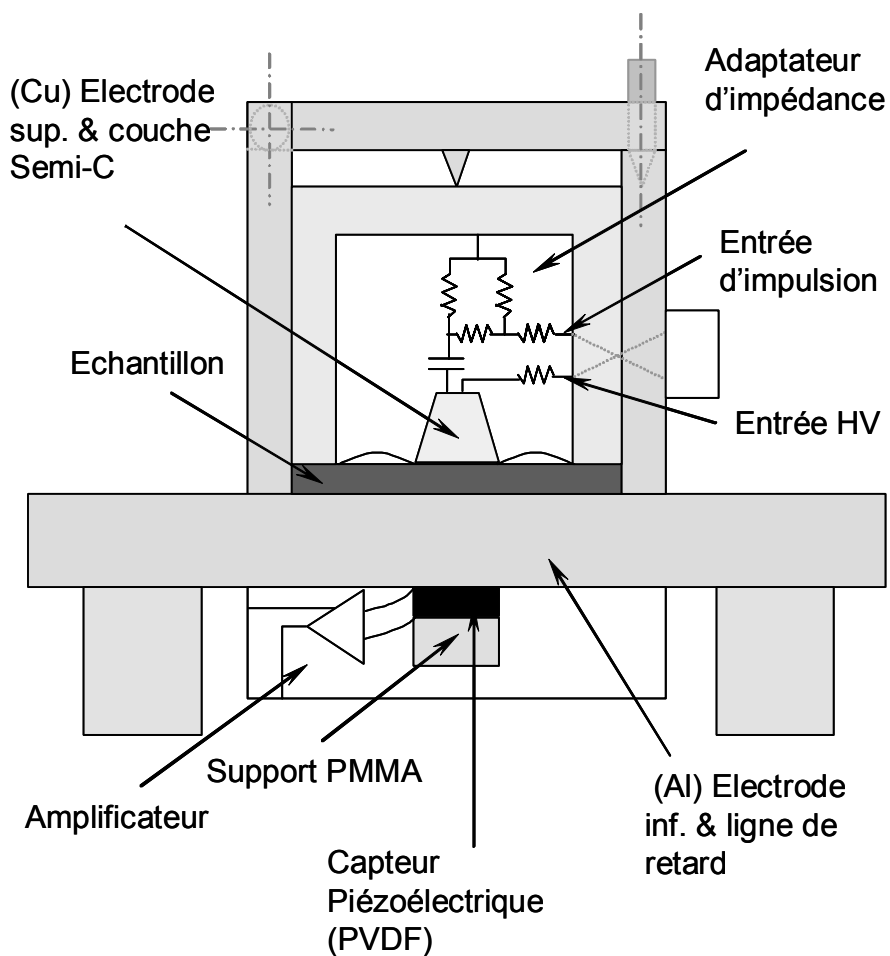


Figure II 14: Vue détaillée d'une cellule PEA

Générateur d'impulsion électrique	50V-2kV; 5 ns; 300Hz-2kHz
Nombre de réponses moyennées	≥ 1000 (environ 10s)
Source HV arbitraire	0-30kV piloté par GPIB (possibilité d'insérer un module d'amplification du type Trek pour une contrainte dynamique de précision)
Sensibilité du banc d'essai	Environ $0.1\text{C}/\text{m}^3$
Résolution spatiale	Environ $10\mu\text{m}$ (dépend de la distance avec le capteur)
Nature échantillon	Vitesse du son de l'ordre des 2000m/s , épaisseur: 0.1 à 1mm , métallisé ou non
Maîtrise de la température	Cellule placée dans une enceinte climatique de 0 à 72°C
Additif	Usage éventuel d'une huile silicone d'adaptation acoustique

Tableau II 3: Récapitulatif expérimental d'un banc d'essai PEA

2.1.3. Interprétation d'une mesure type

Au travers d'une mesure PEA type, nous proposons d'illustrer certains aspects expérimentaux de la technique, afin de mieux appréhender et interpréter les résultats PEA en général. Nous avons réalisé une mesure sur un de nos disques de résine époxy d'épaisseur proche de $485\mu\text{m}$ et de permittivité relative avoisinant les 3.5 et auquel nous avons appliqué pour un court instant une contrainte continue de 3kV selon une procédure type de référence. Le profil de charge d'espace et la distribution de potentiel ainsi obtenus (**Figure II 15**) sont caractéristiques d'un diélectrique dépourvu de charge d'espace piégée en volume, et ne présentant que les charges d'espace capacitatives correspondantes à l'application du potentiel électrique de 3kV. La distribution du potentiel en volume évolue linéairement pour atteindre la valeur de 3kV attendue à l'électrode de droite et nous trouvons par intégration dans chacune des deux zones délimitées par des lignes verticales correspondant a priori aux deux faces de l'échantillon (cathode à gauche et anode à droite), une quantité de charge d'influence (voire exclusivement de polarisation): $\sigma_1=\sigma_2=190\mu\text{C}/\text{m}^2$ en très bonne correspondance avec les charges théoriquement attendues dans les conditions de l'expérience: $\sigma=\epsilon U/d=192\mu\text{C}/\text{m}^2$.

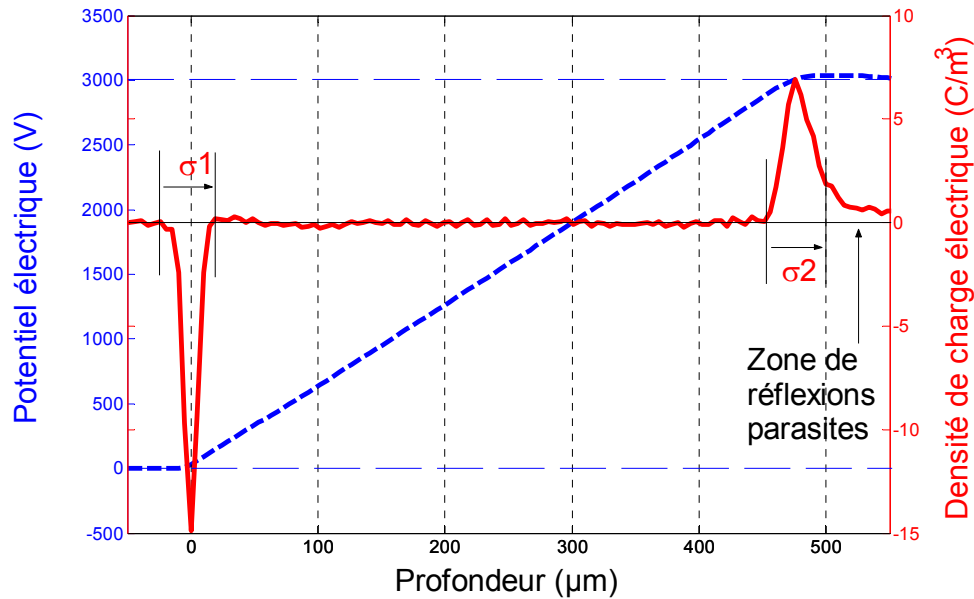


Figure II 15: Profil de charge (trait plein) et de potentiel (trait interrompu) dans un disque de résine époxy soumis un court instant à 3kV (AE2)

Le résultat observé **Figure II 15**, valide la mesure PEA pour un matériau de permittivité connue et soumis à un champ électrique connu. Cependant il est important de souligner que la forme du profil de charge d'influence ne correspond pas au profil attendu. Par exemple, la charge d'influence en la cathode semble occuper près de 30μm alors qu'un signal plus étroit ou tout au moins en rapport à l'état de surface de l'échantillon (**Figure II 4** : +/-10μm) était attendu. De plus la forme des pics de charges aux deux électrodes n'est pas la même, devenant plus étalée au niveau de l'électrode de droite (dans cette expérience: l'anode) qui se trouve être la plus éloignée du capteur.

On peut considérer comme négligeable la dissipation des ondes acoustiques dans cette résine puisque l'on retrouve bien la même quantité de charge intégrée, tandis que l'étalement observé semble imputable au phénomène dispersif non négligeable. En plus de cet aspect qui révèle le côté clairement non réaliste de l'hypothèse sous-jacente à l'équation simplifiée de la PEA (**Eq. II 11**), qui exclue la dispersion acoustique et autres phénomènes de propagation non parfaits, les Docteurs Maeno [**Maeno-99**] et Alison [**Alison-98**], ont fait état de trois principaux types d'erreurs: i/ erreur statistique due au bruit propre au banc d'essai, qui tend à être éliminée par moyennage du signal sur environ 1000 mesures conformément à la

méthode PEA; ii/ erreur systématique introduite par la méconnaissance d'un des paramètres du signal de calibration et/ou de la vitesse du son dans l'échantillon ($d_1, U, v_p, \varepsilon_1$ voir **Eq. II 11**); iii/ et enfin une erreur non négligeable due au système d'acquisition et au traitement numérique du signal dont les principales lignes sont résumées **Figure II 16 [Jeroense-97]**. En effet le signal passe par trois principaux filtres physiques, respectivement liés au capteur piézoélectrique, au circuit d'amplification et enfin à l'oscilloscope. Il est ensuite numérisé et traité par méthode numérique (imparfaite), au travers des étapes utilisant des fonctions telles que celle de Gauss et de Wiener, dont l'effet respectif exprimé dans l'espace de Fourier est de limiter la fenêtre spectrale et d'éliminer toute division par zéro. L'effet du filtre Gaussien sur la dégradation spatiale du profil de charge d'espace a été modélisé **Figure II 17**. Usuellement le filtre Gaussien est employé pour réduire le bruit à la lecture avec un facteur $1/g=2$ en référence au paramètre Gaussien de Matlab. Typiquement, à 2ns d'échantillonnage et 2000m/s de vitesse du son, la perte de résolution spatiale est de l'ordre de 20 μ m. En utilisant $1/g=12$, la largeur du pic à 50% atteint les 96 μ m.

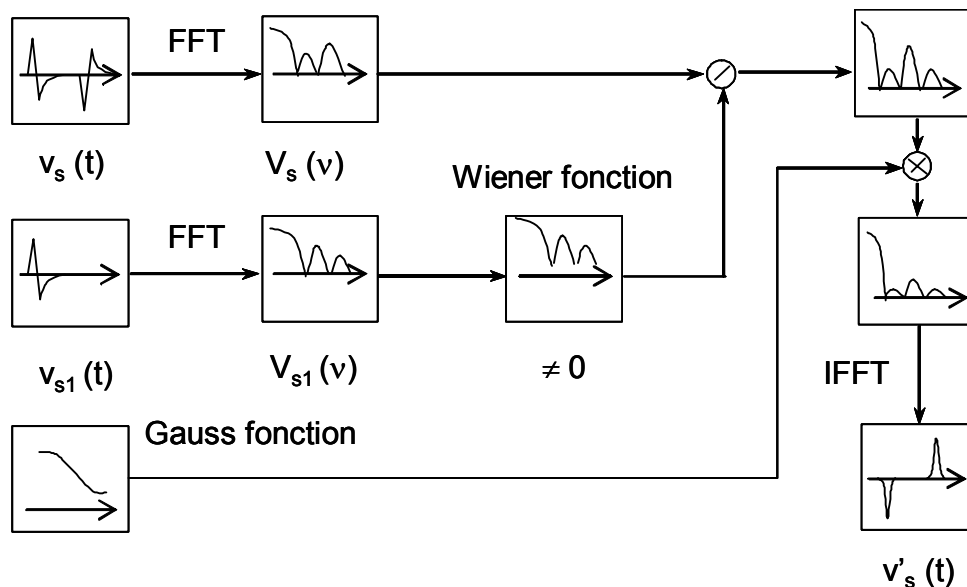


Figure II 16: Synoptique du traitement du signal implémenté [Jeroense-97]

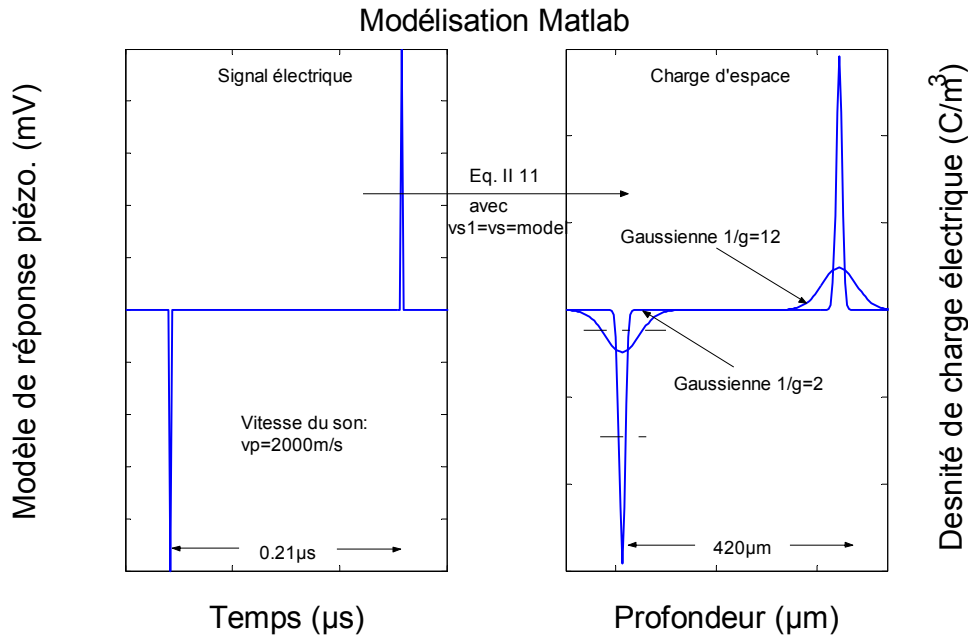


Figure II 17: Modélisation Matlab de l'effet du traitement numérique (selon Figure II 16 et Eq. II 11) et notamment du filtre de Gauss sur le profil de charge final dans le cas idéal où $vs_1=vs$ = le modèle arbitraire de réponse piézoélectrique proposé à gauche

En conclusion, soulignons qu'il est dans l'absolu faux de vouloir représenter une frontière discrète entre l'électrode et l'échantillon sur la base d'un profil de charge dont on sait la résolution imparfaite. Mais en contre-partie un raisonnement physique peut nous amener à déterminer des frontières arbitraires légitimes.

2.2. Photoluminescence

Le dispositif "fait maison" et ses principaux composants utilisés pour nos mesures de PhotoLuminescence (PL) et de Luminescence Spontanée (LS) sont représentés **Figure II 18**. Un Photo Multiplicateur (PM) est utilisé pour intégrer le nombre de photons détectables avec une résolution temporelle variable, c.a.d. suivant un "dwell time" (intervalle de mesure et/ou d'intégration) pouvant aller de $10\mu s$ à plusieurs minutes. Dans nos expériences il a été utilisé pour l'enregistrement de la durée de vie de phosphorescence. Les spectres d'émission sont acquis au moyen d'une camera CCD (Charged Coupled Device) refroidie à $-110^\circ C$, couplée à un monochromateur, dont la gamme de détection des longueurs d'onde va de $190nm$ à $820nm$ avec une résolution de $3nm$. Le dispositif d'excitation utilisé en PL est composé d'une lampe à Xénon ($150W$) couplée à un monochromateur et à un

réseau tournant permettant de sélectionner des longueurs d'onde allant de 200nm à 800nm.

Le support pour échantillon solide et le creusé pour les liquides sont thermostatés (-130°C à 100°C) à l'aide d'une boucle de retour de température captée par une sonde Pt100 installée sur le support. Dans ces conditions, le contrôle de la température est fidèle et une homogénéité de température dans l'échantillon semble être atteinte, en dépit d'un gradient de température certain sur l'ensemble de la chambre relativement volumineuse rapportée à la surface de chauffe. La mesure de PL à température ambiante fournit des informations sur les propriétés fluorescentes du matériau. En effet, dû à un phénomène de "quenching" (i.e. inhibition de la luminescence) par l'oxygène, la phosphorescence n'est usuellement pas observable à température ambiante. Par conséquent, des expériences ont été réalisées à basse température (-130°C) pour révéler les processus phosphorescents. A cette basse température, il est nécessaire de travailler dans une atmosphère sèche, par exemple sous Hélium ce qui permet par la même occasion d'éviter le "quenching". Quant à la pression, nous l'avons choisie proche de celle de l'atmosphère courante à 0m d'altitude (environ 1bar) afin d'assurer un échange thermique normal. La chambre est mise sous vide secondaire (10^{-6}mbar) 30min préalablement à l'introduction de l'Hélium. Dans les autres cas, l'atmosphère qui accompagne nos mesures est l'air. Concernant les mesures faites sur la base de nos substances liquides, il nous était proscrit de réaliser des vides trop poussés par risque de pollution du dispositif d'analyse. C'est pourquoi, dans le cadre de ces expériences, nous avons dégazé au préalable les substances avant de réaliser les mesures sous un faible vide primaire. En tout état de cause nous n'avons pas réalisé de mesure de phosphorescence sur les liquides.

A partir du dispositif qui vient d'être décrit, nous obtenons des spectres d'émission desquels nous extrayons des spectres d'excitation. Nos spectres d'émissions représentent l'intensité de luminescence du matériau pour une longueur d'onde d'excitation donnée, en fonction de la longueur d'onde d'émission. Nos spectres d'excitations représentent quant à eux, l'intensité de luminescence du matériau à une longueur d'onde d'émission donnée, en fonction de la longueur d'excitation. A partir de cette double représentation, nous pouvons révéler l'existence

de centres luminescents majeurs, caractérisés par l'association d'un pic d'émission à un pic d'excitation: ($\lambda_{\text{émi.}}$ - $\lambda_{\text{exc.}}$). Cette caractéristique, nous l'invoquerons parfois sous le nom de bande, de signature ou de chromophore par transgression. En effet, le chromophore signifie que nous connaissons le gène luminescent (d'où les synonymes luminogène et luminophore) c.a.d. l'élément qui est à l'origine de la lumière émise. Enfin, en révélant ainsi les centres luminescents d'un matériau complexe comme celui de l'époxy, nous pouvons parfois désigner les chromophores par identification de leur signature spectrale avec la littérature. En anecdote, le chromophore désigne l'organe phosphorescent de certains poissons des abysses.

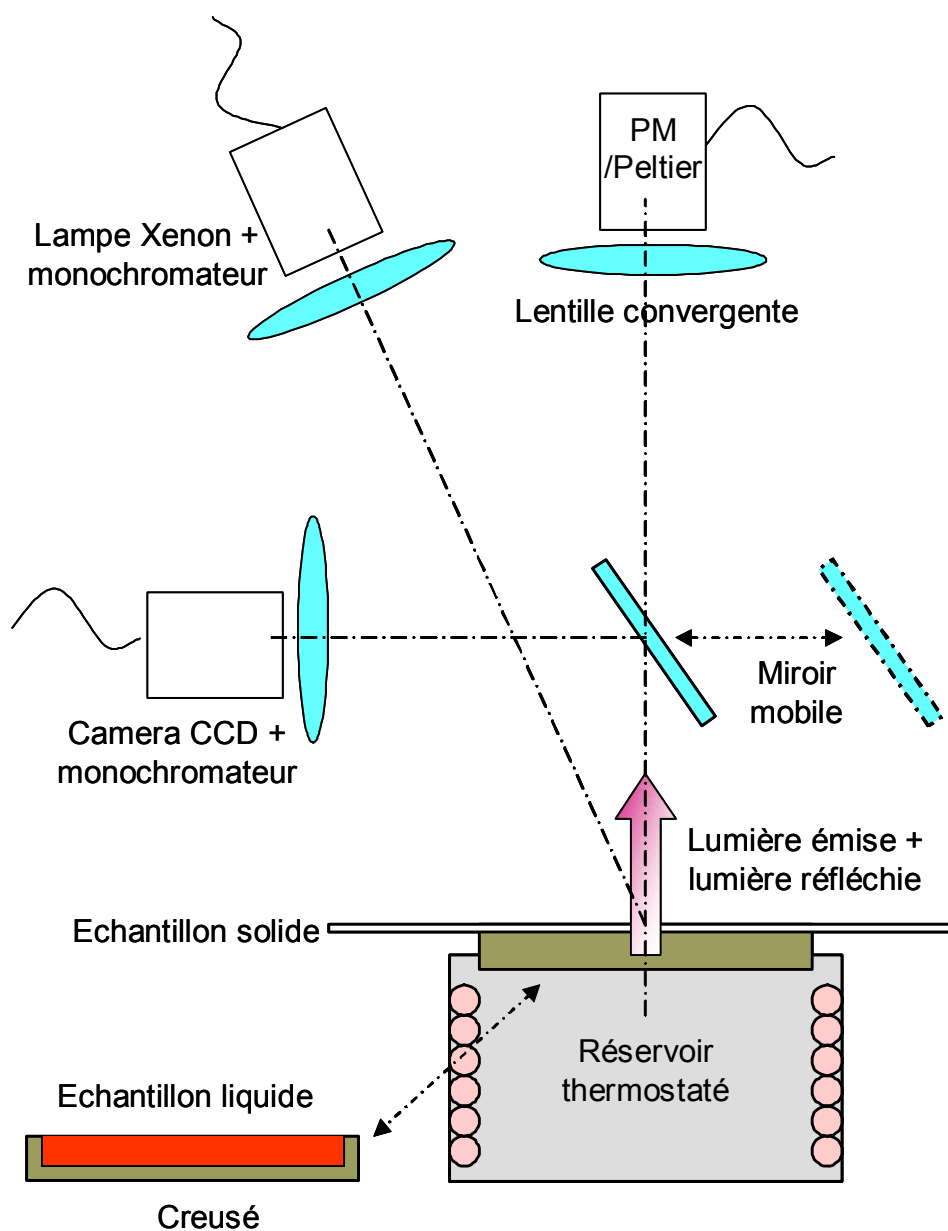


Figure II 18: Représentation du dispositif expérimental employé pour la PhotoLuminescence (PL) et la Luminescence Spontanée (LS)

Les spectres de PL ont été obtenus dans des intervalles d'excitation de 10nm, en commençant typiquement à 220nm et en allant jusqu'à 300 à 400nm, selon la réponse du matériau. Aucune correction n'a été appliquée aux spectres malgré l'imperfection des réponses caractéristiques de l'instrumentation. Si la réponse des instruments de détection (PM et CCD) est relativement constante dans la gamme de 300 à 800nm, celle de la lampe à Xénon ne l'est pas (l'intensité d'excitation s'accroît de 2 décades dans la gamme 220 à 300nm). Ainsi une réponse significative est introduite par l'instrumentation, et spécialement par le dispositif d'excitation. Les spectres ne sont donc discutés et analysés qu'en terme relatif.

2.3. Electroluminescence

Le dispositif employé pour la mesure d'ElectroLuminescence (EL) schématisé **Figure II 19** est très proche du dispositif PL. L'électrode inférieure sur laquelle l'échantillon repose est contrôlée thermiquement par la circulation d'un liquide thermostaté de 20 à 72°C. Avant toute mesure la chambre est évacuée durant 12h sous un vide secondaire (10^{-6} mbar), puis selon les cas et particulièrement lorsque la température doit être contrôlée (conduction thermique), de l'azote (inerte vis à vis de la luminescence) est injecté à raison de 1.2bar. Le vide est usuellement employé lors des mesures d'EL en HV afin de limiter le contournement électrique et les phénomènes de décharge. L'azote est préféré à l'air car l'oxygène peut "quencher" la phosphorescence. Dans de telles conditions, un contrôle de température raisonnable et une homogénéité à l'intérieur de l'échantillon semblent être obtenus en dépit des gradients de température résiduels et inhérents à la large dimension de l'enceinte à chauffer. Le PM utilisé pour intégrer le nombre de photons détectables (par seconde en AC et par deux secondes en DC) associé à l'électronique d'acquisition, présente un niveau de bruit moyen de 0.87Coups par seconde (Cps) sur une déviation standard (Std) de 0.47Cps. L'électrode supérieure est en forme d'anneau afin de permettre aux ondes électromagnétiques émises de rejoindre le PM. Un masque est placé sur l'électrode supérieure afin de ne laisser détecter que la lumière émise au centre de l'anneau et d'exclure les émissions périphériques éventuelles. Enfin un filtre Infra Rouge (coupant au delà de 600nm) est placé devant le PM lors des mesures AC afin de nous affranchir d'une émission parasite de l'or **[Teyssedre-01]**.

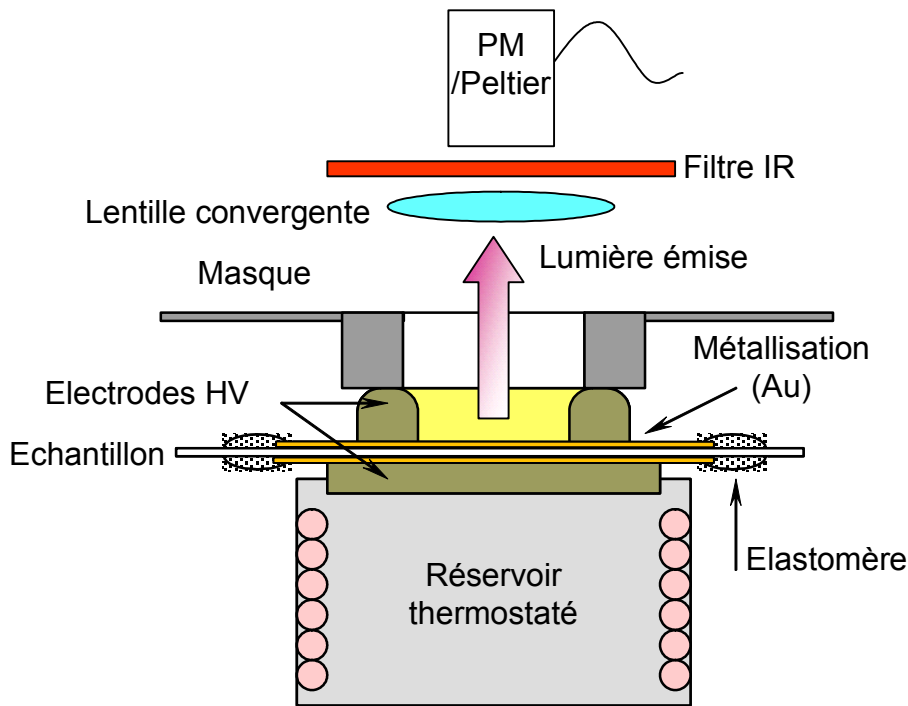


Figure II 19: Dispositif d'acquisition de l'électroluminescence (EL) DC et AC (avec filtre IR)

L'alimentation DC (Fug HCNW 35-65000) est limitée à 65kV pour 5mA (les expériences effectuées dans le cadre de ce mémoire n'ont pas dépassé les 20kV). Le pilotage se fait par bus GPIB au travers d'un PC central d'acquisition de pilotage. Pour la contrainte AC le dispositif est constitué d'un transformateur directement relié au réseau EDF (50Hz et pollutions harmoniques) associé à un autotransformateur programmable (ETAT AL1-30-10-S-P). Le dispositif est limité à 30kV RMS 50Hz pour 10mA.

2.4. Courants

L'acquisition des courants se fait avec le même dispositif que celui utilisé pour l'EL DC et suivant un même protocole (température, atmosphère: vide et azote), puisque généralement effectuées en même temps que l'EL DC. Un électromètre de type Keithley 6512 (10^{-16} A à 1mA) est ainsi ajouté au dispositif. La connexion aux électrodes se fait par l'intermédiaire d'un dispositif de protection contre les surtensions et les pointes de courant grâce à un montage notamment constitué d'un éclateur et d'une inductance de choc.



Chapitre III Luminescence d'une résine époxy

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés luminescentes de la résine époxy. L'enjeu est d'alimenter l'analyse des phénomènes luminescents couplés au vieillissement électrique (cf. Chap. VI). L'analyse luminescente peut être un moyen d'investigation sur le vieillissement électrique et la chimie des constituants impliqués dans le processus.

1. Photoluminescence des éléments constitutifs et de la résine époxy	62
1.1. Photoluminescence à la température ambiante	62
1.1.1. Analyse spectrale des constituants de la résine époxy	62
1.1.2. Analyse spectrale de la résine époxy	64
1.2. Photoluminescence à basse température	66
1.2.1. Analyse spectrale de la résine époxy	67
1.2.2. Durée de vie	69
1.3. Photoluminescence à température variable	70
1.3.1. Analyse spectrale de la résine époxy	70
1.3.2. Intensité versus température	71
1.4. Photoluminescence de la résine chargée en SiO ₂	72
2. Photoluminescence au cours de la réticulation	73
3. Luminescence spontanée (thermostimulation)	77
3.1. Luminescence thermostimulée d'une résine époxy	77
3.2. Luminescence thermostimulée des composants et du mélange époxy réticulant	82
4. Discussion	83
4.1. Identification des chromophores	83
4.2. Luminescence suivant la réticulation	86
4.3. Luminescence thermostimulée	88
4.4. Luminescence et relaxation mécanique	89

Les échantillons étudiés au cours de ce chapitre sont: la résine époxy réticulée ex-situ (cf. conducteur de réalisation Chapitre II); ses éléments constitutifs (i.e. la résine de base et le durcisseur) et le mélange réticulant in-situ. Deux types de disques époxy réticulés ex-situ ont été étudiés: époxy chargée à 60% de sable du type SiO₂, et époxy pure.

Deux types d'expériences de caractérisation ont été menées sur ces échantillons: la Photoluminescence (PL) que nous définissons ici comme l'étude d'une réponse électromagnétique (Ultra Violet - visible) à une excitation UV et la Luminescence Spontanée (LS) comme vocable réceptacle à tout autre phénomène lumineux dont notamment celui observé lors d'une thermostimulation. Nous avons agi sur la température dans le but de: renforcer la phosphorescence (à -130°C) au détriment de la fluorescence (de -130°C à la température ambiante); réticuler in-situ le mélange époxy (à 100°C); et enfin thermostimuler un phénomène lumineux accidentellement découvert (de 24°C à 72°C).

Une photographie des dispositifs employés dans ce chapitre, est proposée **Figure III 1**. De plus amples informations concernant la nature des éprouvettes et le dispositif expérimental, sont mis à la disposition du lecteur dans le Chapitre II...



Figure III 1: Photographie des dispositifs utilisés pour la PL et la LS

1. Photoluminescence des éléments constitutifs et de la résine époxy

1.1. Photoluminescence à la température ambiante

1.1.1. Analyse spectrale des constituants de la résine époxy

Nous avons cherché à analyser la contribution lumineuse des deux constituants principaux de la résine époxy, que sont la résine (CY225) et le durcisseur (HY227). Ces substances étant à l'état liquide, nous les avons placées dans un creusé en aluminium. Les propriétés lumineuses du creusé ont été analysées comme nulles, cependant les résultats suivants sont à prendre avec précaution, car dans les faits, il n'est pas impossible que ces substances aient pu réagir avec l'aluminium et l'air. Conscients de ces éventualités nous avons cherché à minimiser le temps d'expérience (~15mn).

Voici représenté par la **Figure III 2 (b)** les deux principaux spectres d'excitation de la résine de base (CY225) et **Figure III 2 (a)** le spectre d'émission caractéristique correspondant au seul pic d'excitation repéré. Il ressort une bande principale d'émission dont le maximum est situé à 317nm et dont le pic d'excitation correspondant pointe à 290nm. Nous définirons ce premier chromophore comme RB(290-317) pour signifier qu'il s'agit d'un chromophore observé sur la Résine de Base avec émission à 317nm et excitation maximale à 290nm. Un deuxième chromophore semble coexister avec une émission à 383nm car l'évolution des spectres d'excitation est distincte. Comme nous ne disposons pas du pic d'excitation de ce deuxième, nous le définirons comme suit: RB(x-383).

Nous exposons Chapitre II comment ce type de représentation duo est utilisé pour identifier ce que nous appelons chromophore. Dans le cadre de ce mémoire nous utilisons le terme de chromophore pour désigner un pic d'émission associé à un pic d'excitation caractérisé par ($\lambda_{\text{emi.}}$ - $\lambda_{\text{exc.}}$). Il s'agit d'ailleurs d'une transgression car le chromophore désigne habituellement l'élément chimique luminescent.

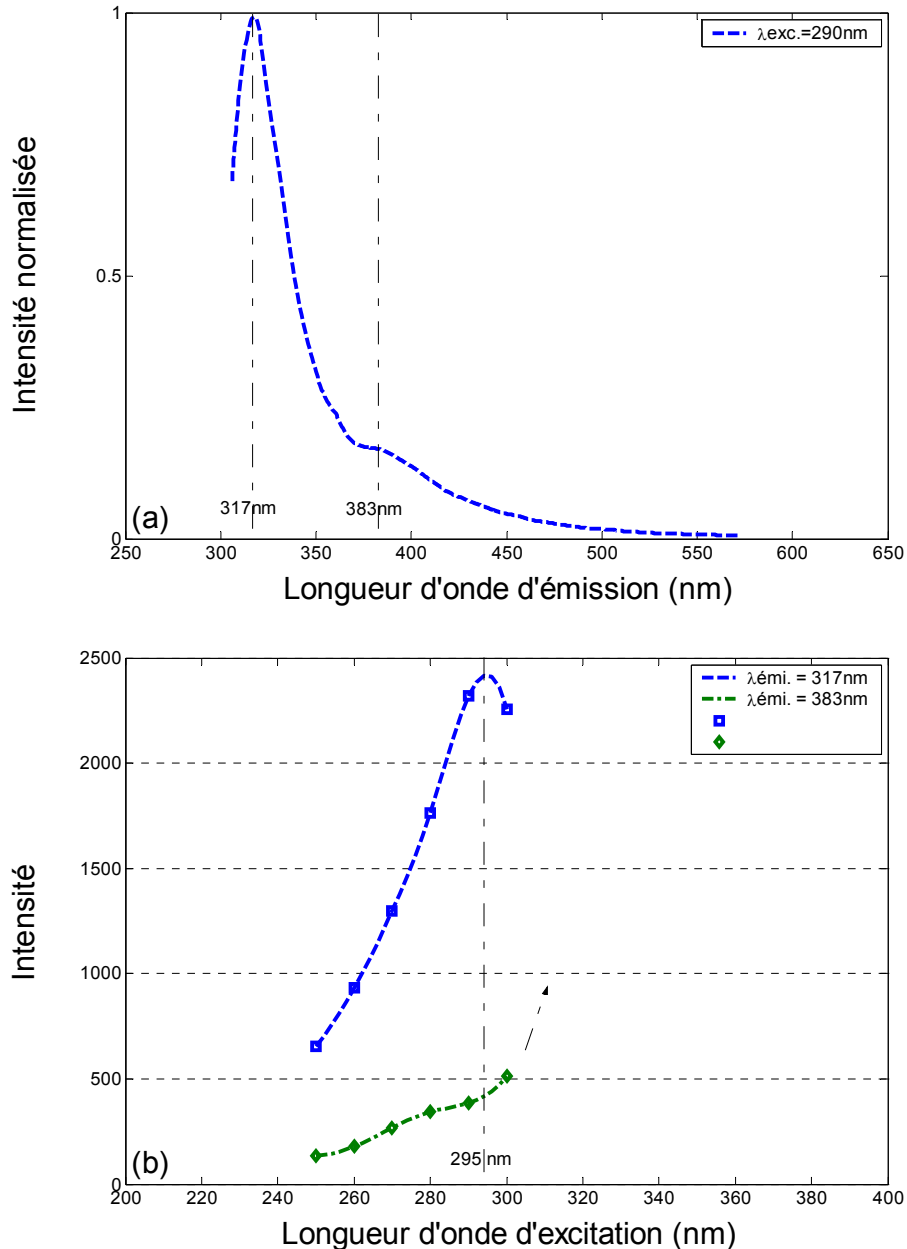


Figure III 2: Spectre de PL d'une résine de base (CY225) à température ambiante. (a): Spectre d'émission. (b): Spectre d'excitation (AS).

Portons à présent notre attention sur la PL du durcisseur (HY227). Voici représenté par la **Figure III 3 (b)** les deux principaux spectres d'excitation du durcisseur (HY227) et **Figure III 3 (a)** les spectres d'émissions caractéristiques correspondant aux 3 pics d'excitation repérés. Nous n'avons finalement retenu que 2 principaux processus distincts d'émission référencés comme suit: D(345-445) et D(396-487). L'épaulement repérable à 290nm en excitation, semble quant à lui répondre principalement de l'influence de: D(345-445).

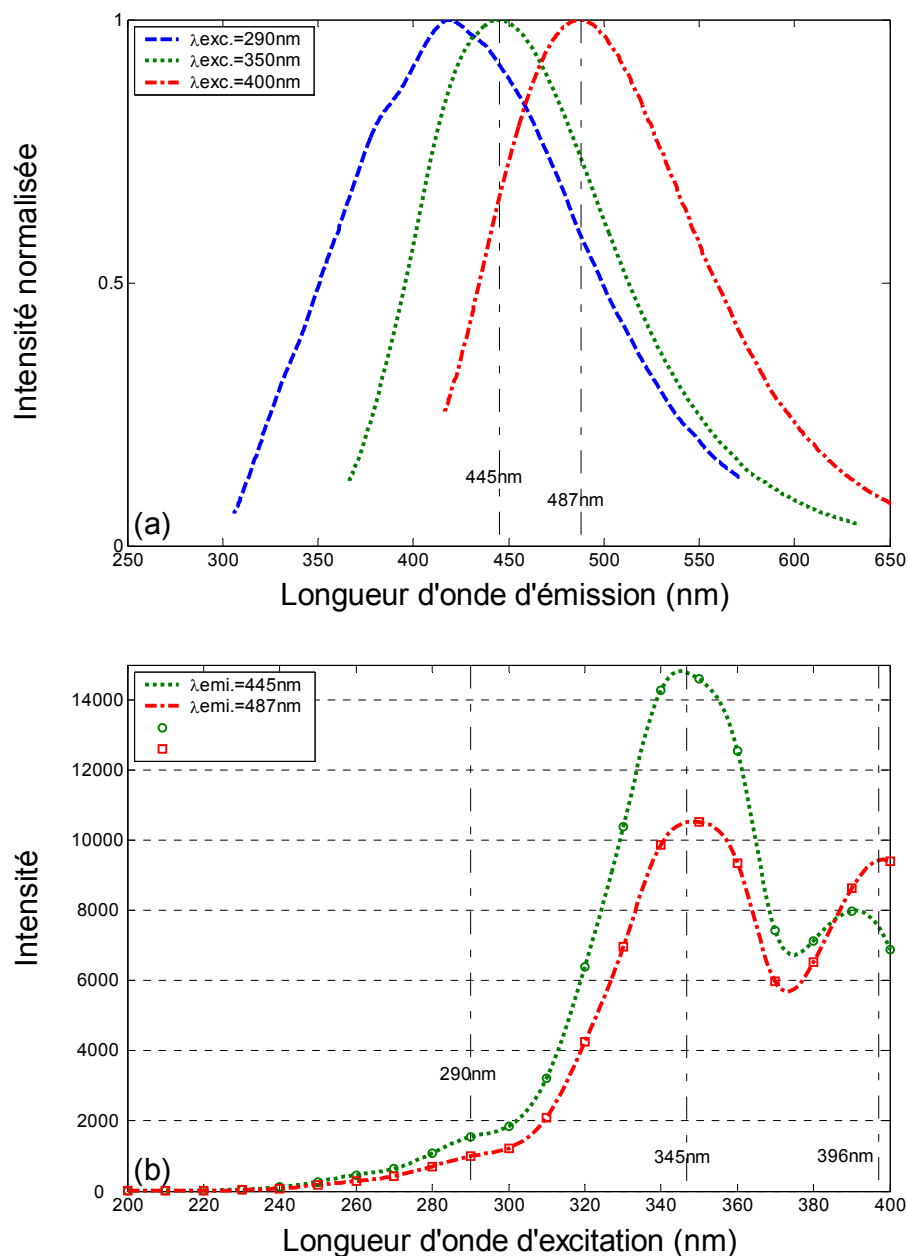


Figure III 3: Spectre de PL du durcisseur (HY227) à température ambiante. (a): Spectre d'émission. (b): Spectre d'excitation (AT).

1.1.2. Analyse spectrale de la résine époxy

La réponse luminescente globale proposée **Figure III 4**, relative à un disque réticulé ex-situ et ne contenant pas de charges minérales, permet d'observer que les spectres d'émission du disque époxy se décalent vers le visible avec l'excitation et que l'émission est ainsi comprise entre l'UV moyen ($\lambda_{emi} = 280$ à 315nm) et l'orange ($\lambda_{emi} = 597$ à 622nm).

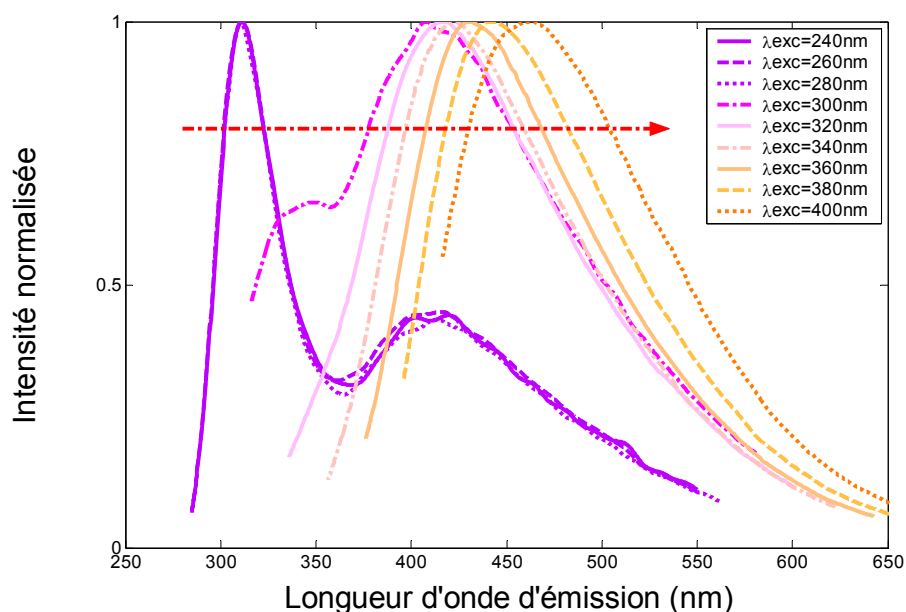


Figure III 4: Spectres d'émission d'un disque époxy pur, soumis à des excitations UV allant de 240nm à 400nm à température ambiante (AP)

La **Figure III 5** montre les spectres d'émission et d'excitation à température ambiante caractéristiques de ces disques époxy. Trois bandes d'émission sont repérées à 312, 431 et 460nm. Les bandes d'excitation respectives sont repérées à 287, 360 et 396nm. Ces processus sont alors référencés comme suit: RRE(287-312), RRE(360-431) et RRE(396-460) (RRE: Résine réticulée Ex-situ).

Ces signatures peuvent d'ores et déjà être comparées à ceux des éléments constitutifs du disque époxy. Nous pouvons inférer de ce rapprochement, que la composante RB(290-317) identifié sur une résine de base, est le responsable de la longueur d'onde d'émission la plus courte identifiée en PL sur le disque époxy comme suit: RRE(287-312), tandis que les deux autres devraient être associées au durcisseur, en concédant que l'association est plus évidente pour la plus grande longueur d'onde: D(396-487)/RRE(396-460), que pour la centrale: D(345-445)/RRE(360-431).

Des différences dans les états solides ou liquides des échantillons analysés accompagnées d'un effet éventuel de la réticulation peuvent être responsables de ces déplacements de pic, c'est pourquoi nous consacrerons une section de ce chapitre à l'étude de la PL durant la réticulation.

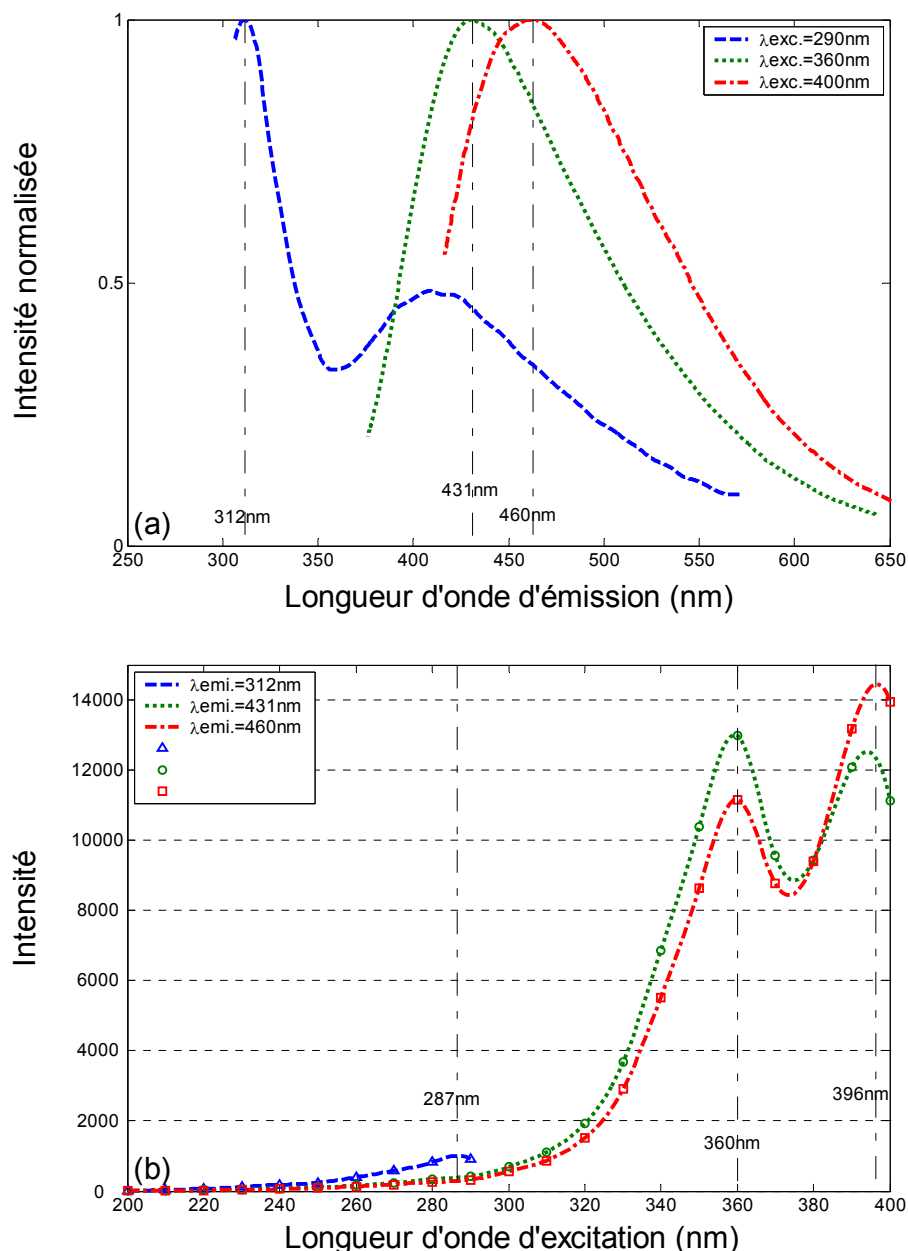


Figure III 5: Spectre de PL d'un disque époxy pur, à température ambiante. (a): Spectre d'émission. (b): Spectre d'excitation (AP)

1.2. Photoluminescence à basse température

Nous précisons au Chapitre II qu'une expérience de photoluminescence à température ambiante n'est pas suffisante pour répertorier les chromophores luminescents: en effet dans de telles conditions les phénomènes phosphorescents sont faibles en intensité devant la fluorescence. Ainsi il est nécessaire de compléter ces résultats par une analyse aux basses températures, ce que nous nous apprêtons à faire au cours de cette section.

1.2.1. Analyse spectrale de la résine époxy

Les mesures à basses températures sous stimulation UV continue (**Figure III 6**), révèlent les mêmes spectres d'excitation qu'à température ambiante globalement accompagnés des mêmes spectres d'émission. La seule différence se traduit par l'apparition d'un épaulement sur les spectres d'excitation autour de 300nm prenant la forme d'une expansion de l'émission dans la fenêtre de 450nm à 550nm.

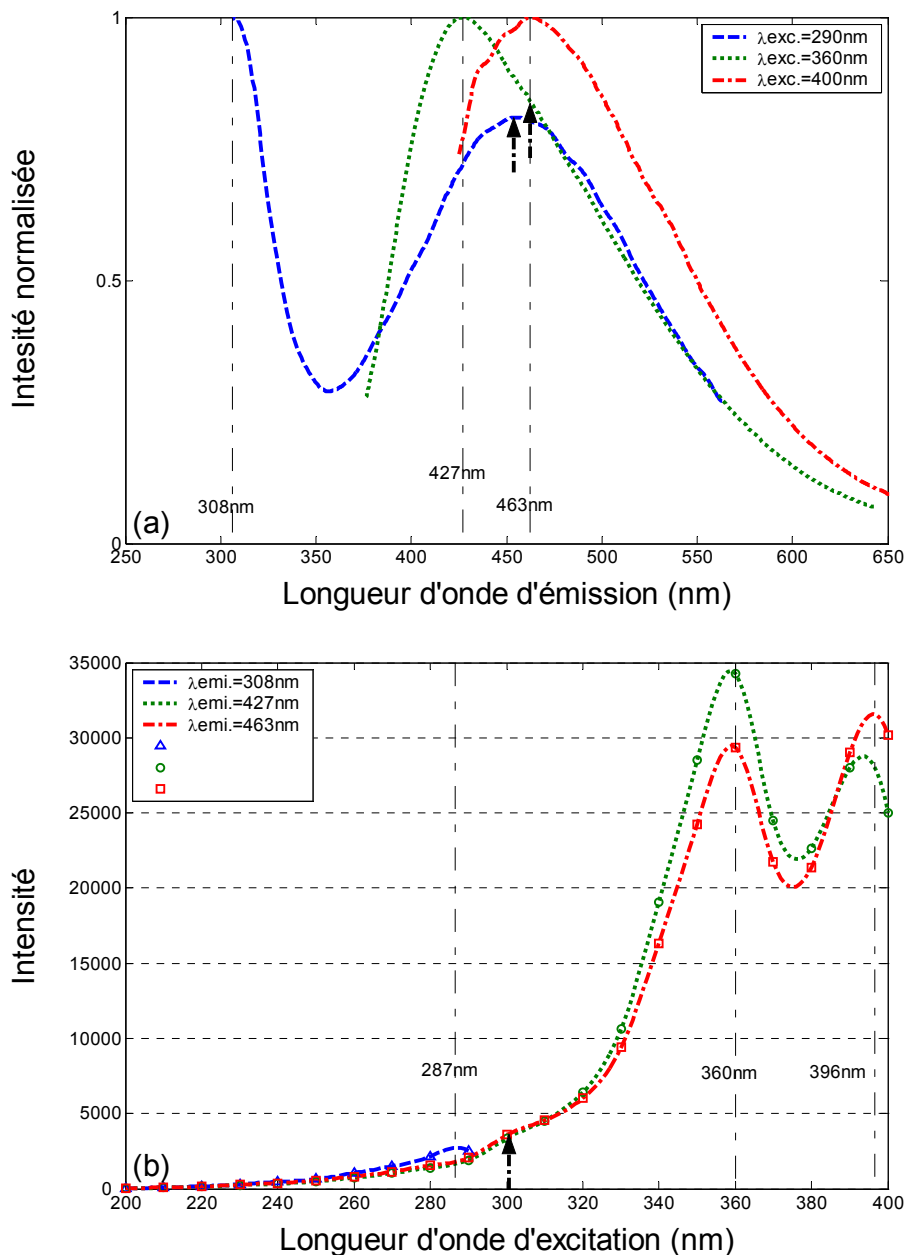


Figure III 6: Spectre de PL d'un disque époxy pur, à basse température. (a): Spectre d'émission. (b): Spectre d'excitation (AP)

Afin de résoudre le processus sous-jacent, nous avons fait l'acquisition de spectres d'émission synchronisés sur la coupure de la stimulation UV à l'aide d'un obturateur mécanique (**Figure III 7**). Plusieurs longueurs d'onde d'excitation ont été appliquées et les enregistrements, dont la fermeture du volet marque le début, ont été menés sur 1s d'intégration. Il s'agit par cette expérience de révéler les phénomènes phosphorescents et éventuellement fluorescents retardés les plus persistants.

Deux processus phosphorescents peuvent être identifiés (en simplifiant par l'inexistence de fluorescence retardée). La bande la plus prononcée correspond à une excitation de 300nm et s'exprime à 465nm. Nous définissons cette composante comme suit: RREp(300-465). La seconde bande que nous identifions par: RREp(340-495), est observée à 495nm pour une excitation de 340nm. L'apparition de l'épaulement **Figure III 6 (b)** pour les émissions sous excitation continue à 427 et 463nm, est vraisemblablement liée au principal chromophore phosphorescent: RREp(300-465).

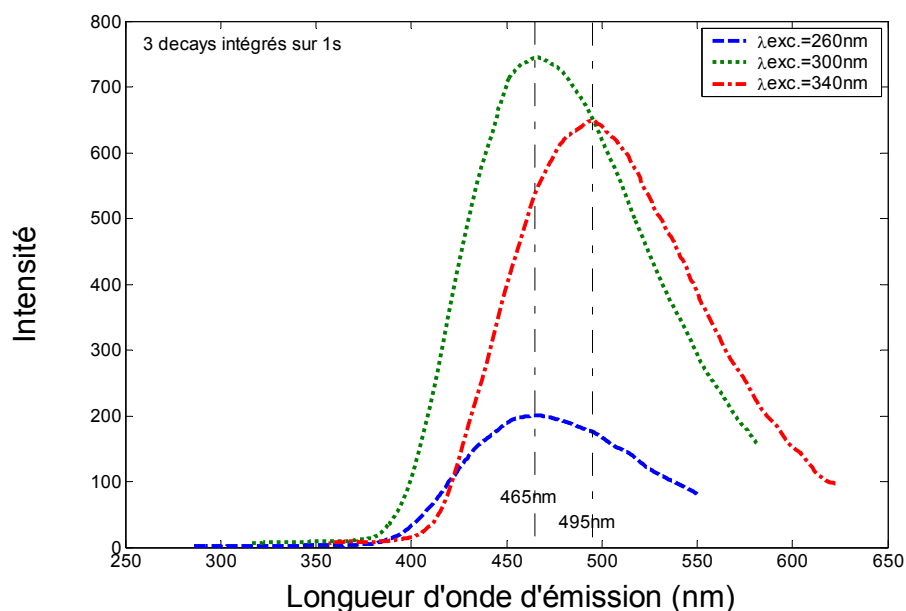


Figure III 7: Spectres de phosphorescences d'un disque époxy pur, mesuré à basse température. "decay" tient pour: émission retardée enregistrée après excitation (AP).

Les spectres obtenus sous stimulation continue à basses températures résultent vraisemblablement d'une superposition des composantes observées à

l'ambiante et de la phosphorescence révélée à basse température et hors lumière. D'ailleurs les composantes phosphorescentes RREp(300-465) et RREp(340-495) semblent contribuer à un léger bombement de l'émission sous contrainte continue entre 450 et 500nm en comparaison aux émissions à température ambiante (sans compter sur l'expansion à 450nm d'une émission à basse température correspondant à une excitation de 290nm).

Comme aucune des principales composantes trouvées sous stimulation continue et à température ambiante n'apparaissent dans les spectres en "decay" (émission retardée enregistrée après excitation), nous pouvons présumer de la nature fluoescence de RRE(287-312), RRE(360-431) et RRE(396-460) et affirmer la nature phosphorescente des chromophores: RREp(300-465) et RREp(340-495).

1.2.2. Durée de vie

Une autre façon de révéler un processus de phosphorescence consiste à faire l'acquisition de l'émission retardée, en comptant les photons renvoyés par le disque époxy par unité de temps, pendant et après son illumination.

En effet, suivant l'hypothèse que l'émission retardée est due à une seule espèce dont la durée de vie est τ , l'émission de lumière suivant une excitation et sa coupure devrait alors obéir à l'**Eq. III 1**.

$$I_{on} = I_o + I_d[1 - e^{-t/\tau}] \quad \text{et} \quad I_{off} = I_d \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{Eq. III 1}$$

Où I_o et I_d sont les intensités des processus instantanés (ex: fluorescence) et retardés (ex: phosphorescence) respectivement.

Nous avons enregistré ce phénomène à une excitation de 260nm, i.e. dans les conditions où le ratio phosphorescence/fluorescence est le plus fort. En ajustant (fit) l'enregistrement à l'**Eq. III 1**, cela nous conduit à une durée de vie apparente d'un état triplet $\tau=0.9s$. Une trace de cet enregistrement est donnée **Figure III 8**

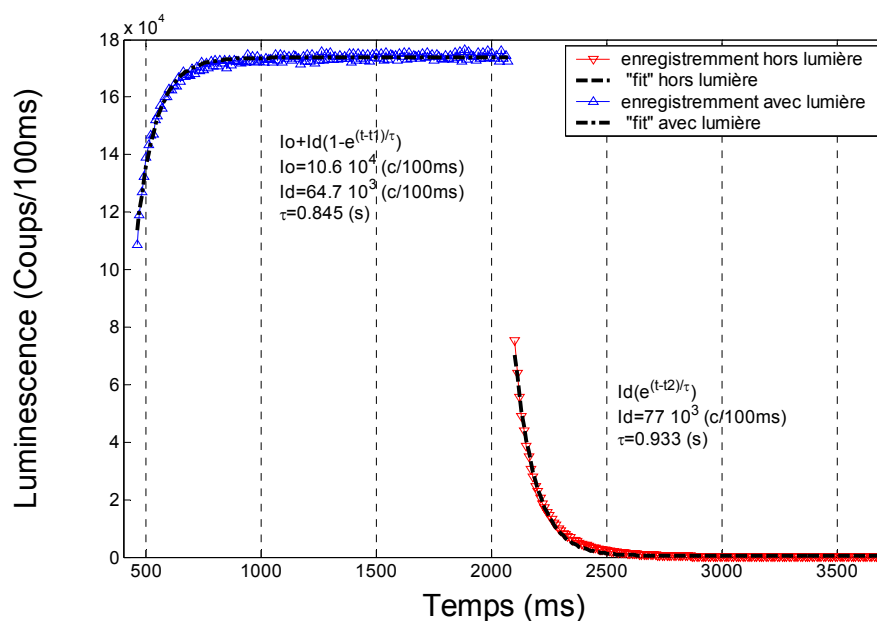


Figure III 8: Enregistrement de la lumière renvoyée par un disque époxy pur consécutivement soumis à une excitation de 260nm puis mis dans l'obscurité et à basse température. La fenêtre de comptage (dwell-time) du PM est fixée à 100ms et les paramètres d'ajustement par l'Eq. III 1 sont inclus dans la figure (AP)

1.3. Photoluminescence à température variable

De façon à mieux appréhender la cohabitation des phénomènes phosphorescents et fluorescents précédemment identifiés, nous avons enregistré l'évolution du spectre d'émission du disque époxy pur durant la remontée en température à 5°C/min. Nous avons choisi pour cela, de placer cette observation suivant une longueur d'onde d'excitation de 280nm commune aux chromophores phosphorescents et fluorescents du disque époxy.

1.3.1. Analyse spectrale de la résine époxy

Dans la **Figure III 9** nous retrouvons l'ensemble des spectres enregistrés au cours de l'expérience décrite ci-dessus.

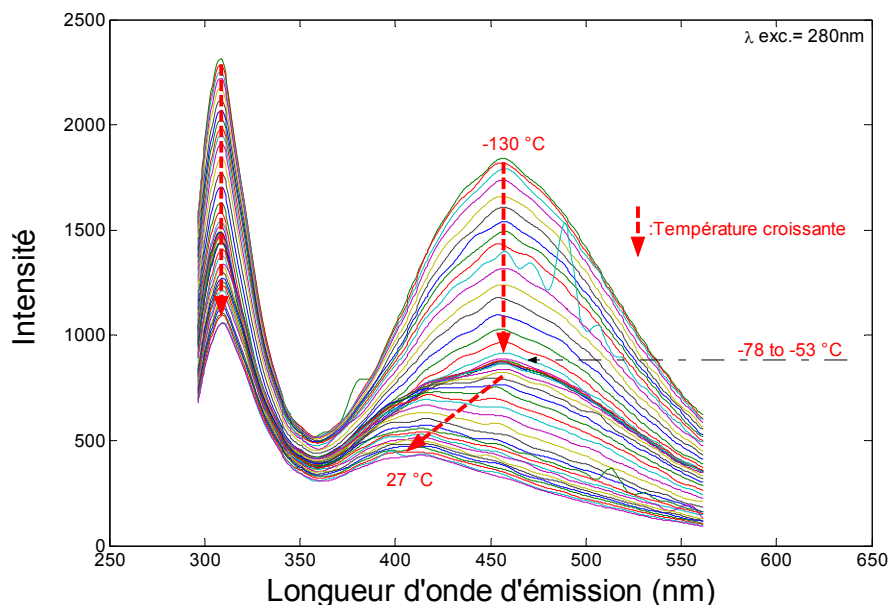


Figure III 9: Spectres d'émission de PL d'un disque époxy pur, enregistrés durant la remontée en température à 5°C/min et suivant une longueur d'onde d'excitation de 280nm (AP)

La bande d'émission de droite (grandes longueurs d'onde), affiche une stabilité autour d'une émission à 460nm jusqu'à -53°C, puis enregistre un décalage progressif vers le bleu jusqu'à 400nm. La bande de gauche (petites longueurs d'onde) reste, quant à elle, stable durant toute la remontée en température. On en conclut donc qu'entre -130°C à -53°C, la phosphorescence - caractérisée par la composante RREp(300-465) - joue un rôle concurrentiel à la fluorescence. Concernant les intensités, l'ensemble des spectres diminue au cours du radoucissement, ce qui peut s'expliquer par une augmentation des transitions non radiatives permises par une augmentation de l'agitation moléculaire. Il a par ailleurs été constaté que l'absorption diminuait avec l'élévation de la température.

Une stagnation dans l'évolution des intensités semble exister entre -78°C et -53°C, ce qui nous amène à consacrer le prochain paragraphe à la représentation des intensités en fonction de la température.

1.3.2. Intensité versus température

Au regard du pincement dans l'évolution des spectres de la **Figure III 9**, il nous est apparu intéressant de représenter (**Figure III 10**) l'intensité de la luminescence suivant les deux principales longueurs d'onde d'émission: 300 et 450nm.

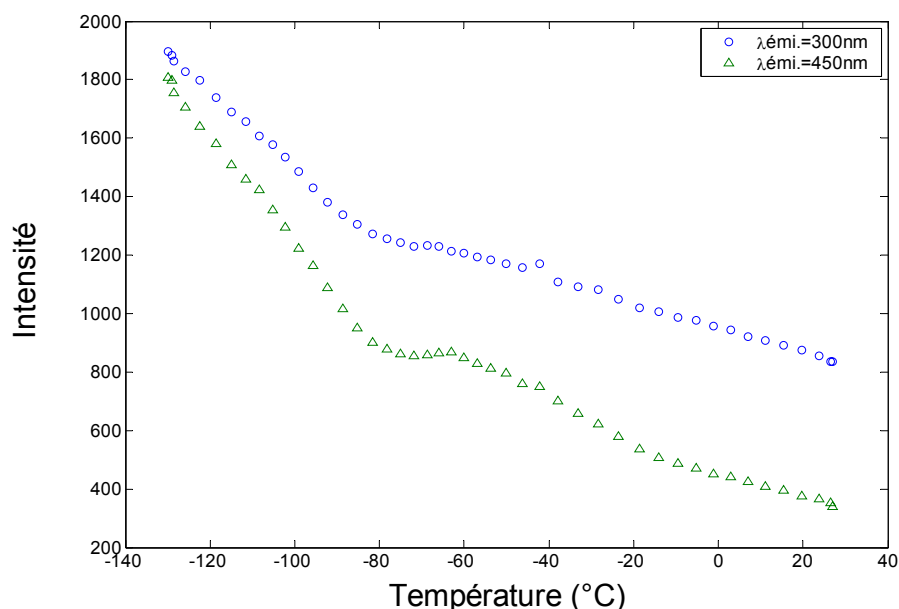


Figure III 10: Intensités de l'émission de PL d'un disque époxy pur, enregistrées durant la remontée en température à 5°C/min, suivant une longueur d'onde d'excitation de 280nm et pour deux longueurs d'onde d'émission à 300 et 450nm (AP)

Un palier est effectivement constaté entre -78°C et -53°C. S'agit il d'une manifestation optique d'un quelconque processus physique de transition ou de relaxation ? Nous y reviendrons au titre de la discussion...

1.4. Photoluminescence de la résine chargée en SiO₂

Toutes les mesures déjà effectuées sur disque pur, ont été reproduites avec des disques chargés à 60%. Les observations qualitatives restent identiques à celles déjà exposées. Concernant l'aspect quantitatif, les réponses luminescentes relatives ne sont pas tout à fait les mêmes. Nous avons choisi l'enregistrement de la photoluminescence au cours de la remontée en température sur un disque époxy chargé (**Figure III 11**), pour illustrer ce rapport de force des intensités photo luminescentes quelque peu différentes. On observe ainsi un renforcement de la phosphorescence dans le cas de l'époxy chargée.

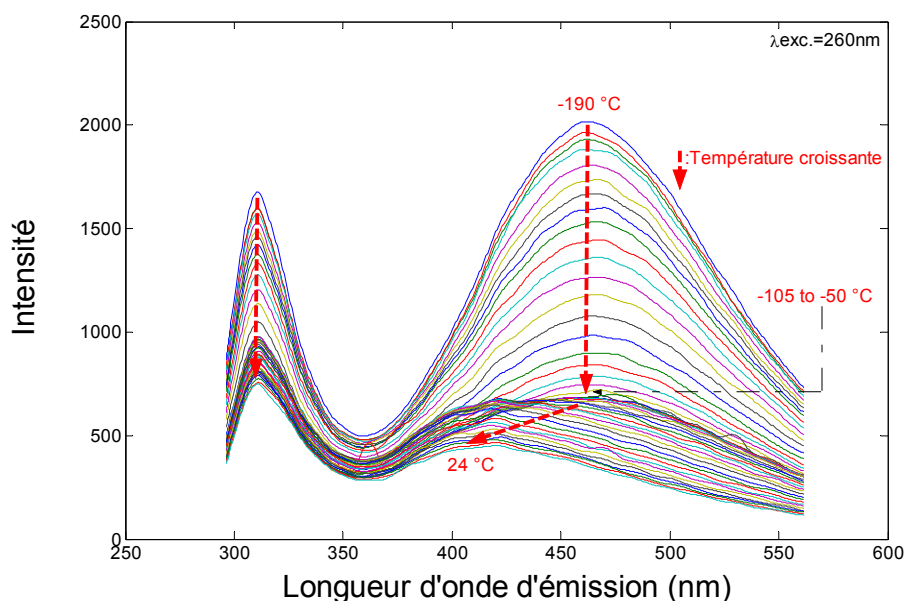


Figure III 11: Spectres d'émission de PL d'un disque époxy chargé (SiO₂), enregistrés durant la remontée en température à 5°C/min et suivant une longueur d'onde d'excitation de 260nm (AQ)

2. Photoluminescence au cours de la réticulation

Nous avons remplacé le support d'échantillons par un creusé d'aluminium dans lequel nous avons combiné au moyen de deux seringues entrelacées les principaux éléments constitutifs que sont le durcisseur (HY227) et la résine (CY225) en respectant le taux pondéral d'usage (mélange en poids égal). Notons qu'au moins deux composants ne sont pas présents dans le cas de cette résine époxy in-situ, il s'agit de l'agent démoulant à base de silicone ainsi que de l'accélérateur de réticulation (DY062).

Les spectres de photoluminescence normalisés enregistrés au cours du temps et de la thermostimulation sont reproduits **Figure III 12** tandis que l'évolution quantitative aux trois longueurs d'ondes caractéristiques est représentée en fonction du temps et de la température **Figure III 13**.

Les spectres obtenus à température ambiante juste après réalisation du mélange (**Figure III 12 (a)**) montrent des bandes caractéristiques d'émission identifiables comme suit: RRIa(290,317); RRIa(360,458); RRIa(400,490). En supposant que le mélange est à ce stade (température ambiante) loin d'avoir réticulé,

il apparaît naturel de vouloir comparer ces spectres à ceux provenant des composants séparés: RB(290,317); D(345,445) et D(396,487). Un léger décalage en émission vers le rouge de RR1a(360,458) peut être constaté vis-à-vis de D(345,445), et on observe que l'excitation correspondante est aussi décalée vers le rouge. Concernant les autres chromophores ils semblent s'exprimer de la même façon à l'état mélangé. Enfin, l'ensemble des émissions tend à se décaler légèrement vers le rouge durant la montée en température (**Figure III 12 (b)**).

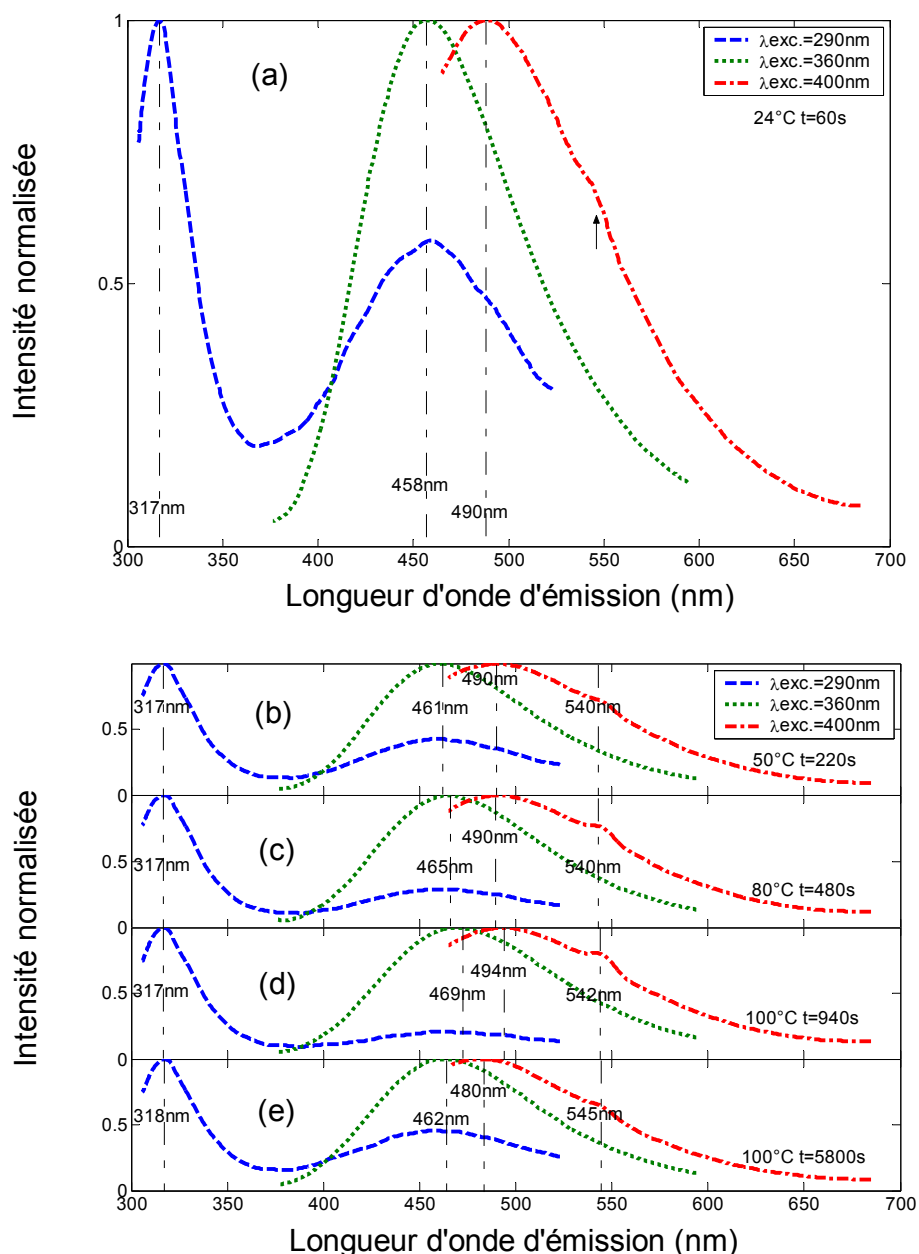


Figure III 12: Spectres d'émission de PL, enregistrés au cours du temps et de la thermostimulation, sur la base du mélange époxy (BX)

Durant la thermostimulation, le mélange semble grossièrement conserver la même réponse photoluminescente qu'au début, bien qu'il soit possible d'observer un décalage relatif vers le bleu pendant l'application des 100°C, cette dernière comparaison étant faite entre les instants 5800s et 940s.

Concernant l'aspect quantitatif des intensités (**Figure III 13**), les trois émissions diminuent avec l'application de la contrainte thermique jusqu'à l'instant: (940s;100°C). Durant le palier à 100°C, seule l'intensité à 317nm semble légèrement diminuer tandis que les deux autres augmentent légèrement. Notons enfin que les 2 émissions associées au durcisseur sont 10 fois plus importantes que celle associée à la résine de base (pour des longueurs d'onde d'excitation différentes).

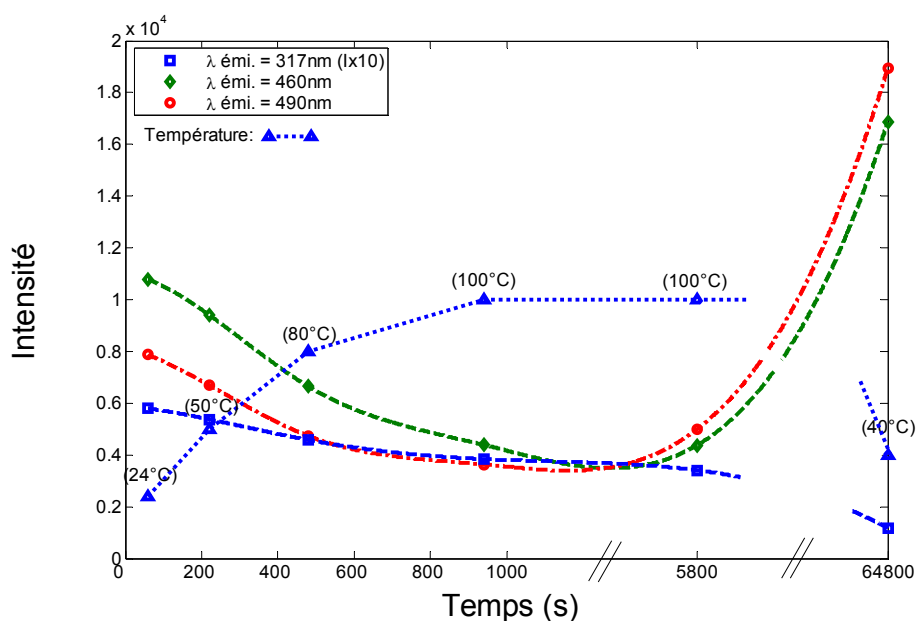


Figure III 13: Evolution de l'intensité des émissions à 317,460 et 490nm au cours du temps et de la température (BX)

L'expérience précédente de cuisson à 100°C durant 5h n'a pas suffi à durcir correctement le mélange (état carambar !), si bien que nous avons renouvelé l'expérience sur une autre mélange en respectant cette fois-ci 18h de cuisson à 100°C. Des spectres de photoluminescence ont été enregistrés au bout de cette cuisson à une température ambiante de 40°C (**Figure III 14**) tandis que les valeurs des intensités pour les 3 émissions particulières ont été reportées sur la **Figure III 13**.

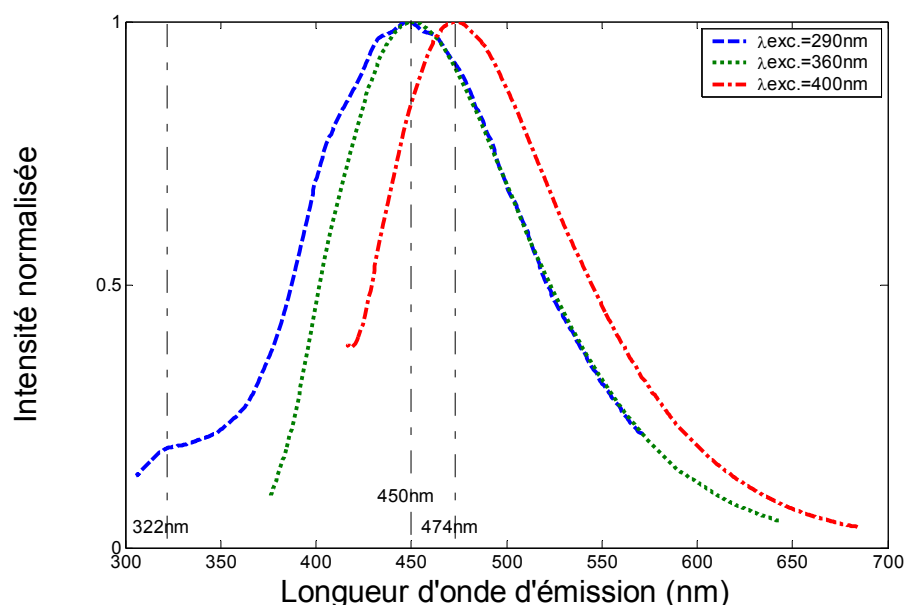


Figure III 14: Spectres d'émission de PL, enregistrés à l'issue d'une cuisson de 18h à 100°C du mélange époxy et dans une température ambiante particulière de 40°C (BY)

On observe trois principales émissions que nous définissons comme suit: RRI(290,322); RRI(360,450), RRI(400,474). Comparées aux trois principales bandes observées au début du mélange: RRIa(290,317); RRIa(360,458) et RRIa(400,490), un décalage vers le bleu est constaté de la part de RRI(360,450) et RRI(400,474) de même qu'il avait été observé durant le palier de cuisson à 100°C. Concédonsons que le décalage vers le bleu est particulièrement discret pour la plus petite des deux longueurs d'onde d'émission. Concernant la tendance des intensités (**Figure III 13**) nous assistons à un accroissement de ces deux émissions au détriment de celle imputée à la résine de base. Enfin, comparativement au spectre du disque époxy manufacturé par l'équipe de Schneider Electric et étudié au cours du 1er paragraphe, ses chromophores fluorescents présumés: RRE(287-312), RRE(360-431) et RRE(396-460) sont encore plus décalés vers le bleu. Cette dernière observation nous conduit à l'hypothèse que ce décalage vers le bleu puisse être une marque d'avancement de la réticulation. En effet nous rappelons au lecteur que le mélange réticulé in-situ (relativement moins décalé vers le bleu) ne contenait pas d'adjuvant du type catalyseur de réticulation (DY062) contrairement au disque époxy ex-situ.

Revenons à présent sur l'ensemble de l'évolution pour évoquer un détail jusque là ignoré, il s'agit de l'épaulement autour de 540nm visible dès la réalisation du

mélange (**Figure III 12 (a)**). Cet épaulement semble disparaître au cours de la réticulation si nous nous appuyons sur les deux points enregistrés à 100°C (**Figure III 12 (d) et (e)**) et sur le fait qu'il n'est plus observable dans le mélange réticulé in-situ durant 18h (**Figure III 14**).

3. Luminescence spontanée (thermostimulation)

3.1. Luminescence thermostimulée d'une résine époxy

Pour des échantillons réticulés - cuits dans les conditions habituelles (100°C 16h) et stockés à l'air pendant un certain temps (1mois environ) - nous avons constaté une émission spontanée de luminescence dès que les échantillons étaient portés à des températures de l'ordre de 50°C et au-delà, alors que nous caractérisions le comportement Electroluminescent (EL) des disques époxy en fonction de la température.

Outre le fait que ce phénomène pose problème à l'interprétation de l'EL (cf. Chapitre VI, nous avons voulu en préciser et en comprendre les conditions d'apparition. C'est ainsi que nous consacrons cette section à l'étude du phénomène luminescent spontané couplé à une thermostimulation et ce en fonction de l'atmosphère.

Nous avons enregistré les spectres de luminescence spontanée ainsi que la cinétique de luminescence au cours du temps et de la thermostimulation. Dans les cas où les expériences ont été menées sous azote, un vide secondaire (10^{-6} mbar) aura préalablement été effectué. Les échantillons reposaient sur un socle thermocontrôlé par la circulation d'un fluide. Cette régulation est construite sur la compensation du pôle instable par correction Proportionnelle Intégrale Dérivée (PID) de façon à ce que la régulation en température de l'éprouvette se fasse sans dépassement et avec une vitesse de progression d'environ 5°C/min. Concédonc que dans de telles conditions de contrôle thermique par conduction, il puisse y avoir un gradient résiduel de température entre la surface supérieure du disque époxy (en contact avec l'air, l'azote ou l'oxygène en circuit fermé) et la surface inférieure en

contact avec la thermostimulation. De plus amples renseignements concernant le dispositif expérimental employé sont donnés au cours du Chapitre II.

Figure III 15, voici un premier enregistrement qui illustre le comportement luminescent d'un disque époxy maintenu le temps de la thermostimulation (72°C durant plus de 4h) sous atmosphère d'azote. La lumière est maximum lorsque la température de 72°C est atteinte, après quoi 90% de cette luminescence décroît exponentiellement durant environ 20min, suivie d'1 heure de décroissance à 7% et 2 heure supplémentaires pour atteindre encore plus lentement le niveau de bruit du PM. En rappel à une certaine danse: trois temps viennent caractériser cette luminescence sous atmosphère d'azote qui finit par disparaître avec une échéance totale de 4h!

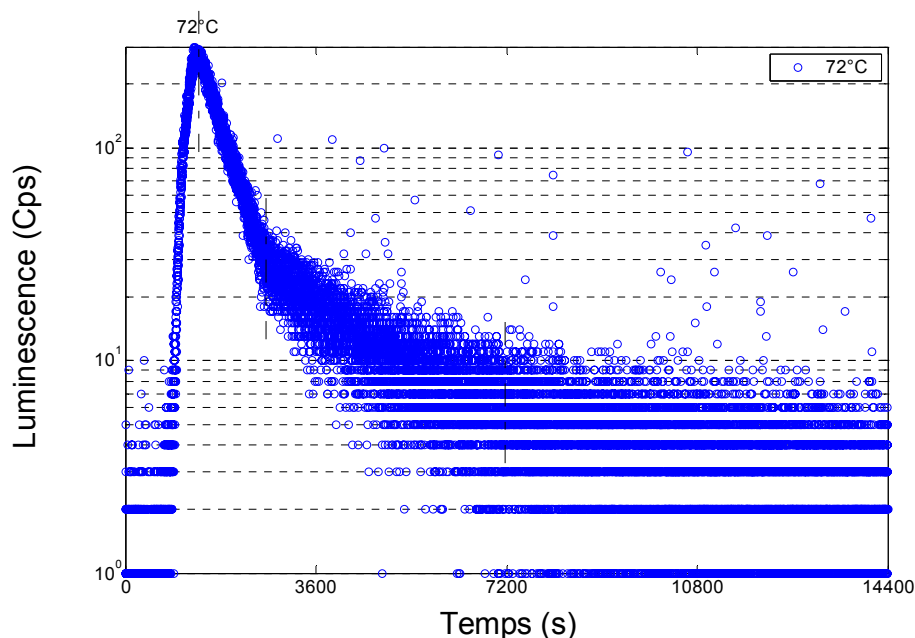


Figure III 15: Cinétique d'une luminescence spontanée d'un disque époxy pur, métallisé à l'Or et amené à une température de 72°C à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dans le cas présent un filtre Infra Rouge (IR) a été utilisé (BP)

Une nouvelle expérience menée sur un disque époxy pur a consisté à agir sur la nature de l'atmosphère; en voici les principales étapes: (1) thermostimulation à 72°C durant un peu plus de 48h de façon à épuiser convenablement la luminescence spontanée sous azote; (2) thermalisation du disque à 24°C sous azote durant 48h (3) répétition du cycle (1); (4) thermalisation du disque à 24°C sous atmosphère d'air durant 48h; (5) thermostimulation à 72°C sous atmosphère d'air durant plus de 4h.

Nous présentons **Figure III 17** les enregistrements effectués durant les cycles (1) et (5), et **Figure III 16** le film des cycles allant de (1) à (3). Nous observons par la **Figure III 16** que la luminescence semble avoir été épuisée à l'issue du cycle (1) et qu'une stabilisation durant 48h à 24°C (2) ne semble pas régénérer le phénomène (3). La **Figure III 17** semble montrer qu'une stabilisation sous atmosphère d'air à 24°C durant 48h (4) suffit à régénérer le phénomène (5). Dés à présent l'air semble jouer un rôle important dans le phénomène de luminescence spontanée. Nous soulignons le caractère inépuisable de cette luminescence thermostimulée sous air. Mais nous concédons que notre protocole ne permet pas d'exclure qu'il s'agisse de phénomènes différents (entre l'atmosphère d'azote et l'atmosphère d'air). Enfin la raison probable pour laquelle la luminescence sous azote semble plus longue à disparaître que dans les conditions de la **Figure III 15**, tient au fait que le disque était alors métallisé (effet de masque réduisant le rapport signal/bruit).

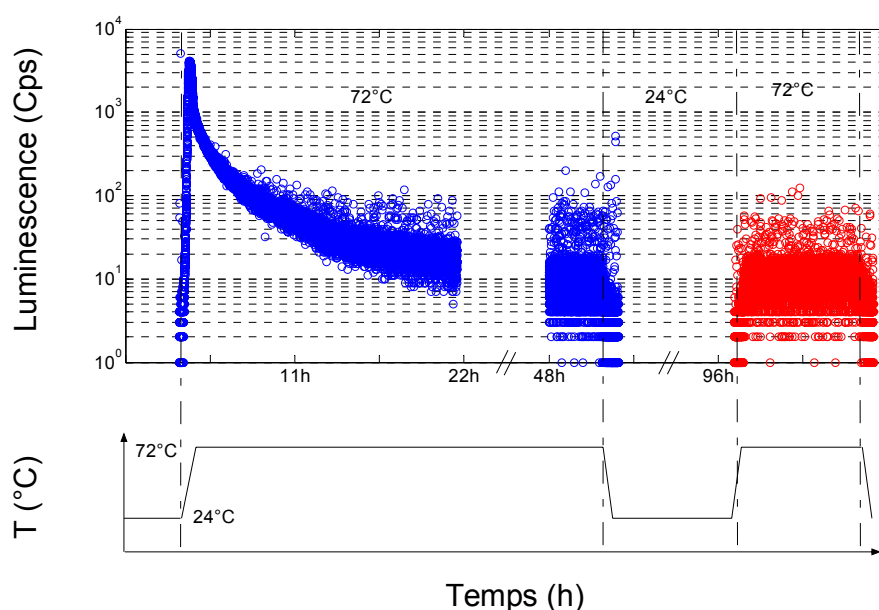


Figure III 16: Cinétique d'une luminescence spontanée d'un disque époxy pur suivant le cycle de température indiqué ci-dessus et sous atmosphère d'azote (cf. cycle 1 à 3) (BZ)

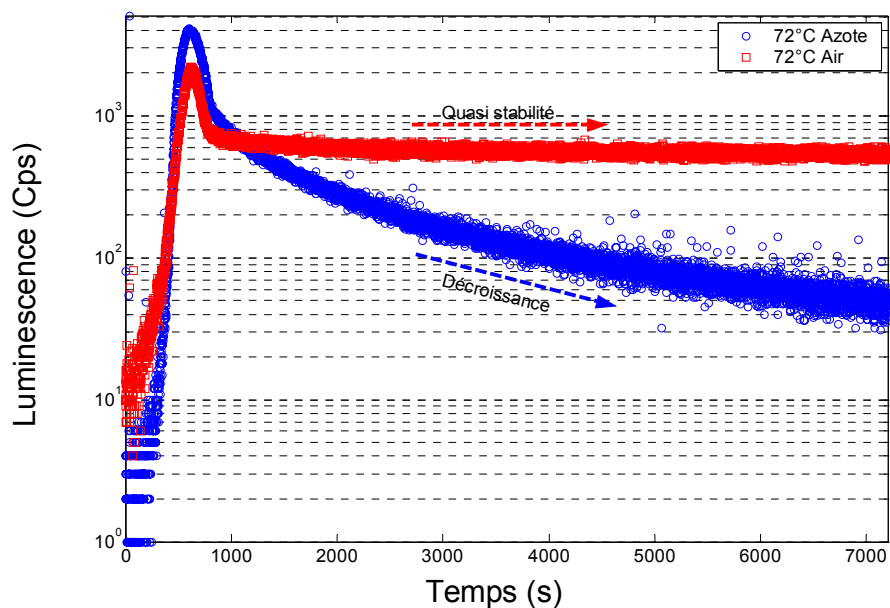


Figure III 17: Cinétique d'une luminescence spontanée d'une disque époxy pur amené à une température de 72°C à 5°C/min consécutivement sous atmosphère d'azote durant plus de 48h puis sous atmosphère d'air durant plus de 4h (c.f. cycle 1 et 5) (BZ)

Le spectre de luminescence spontanée - à priori unique, qu'il s'agisse d'atmosphère d'air ou d'azote - enregistré durant la thermostimulation à 100°C sous atmosphère d'air (**Figure III 18**) nous informe que le phénomène luminescent jusqu'alors observé s'exprime autour des 560nm.

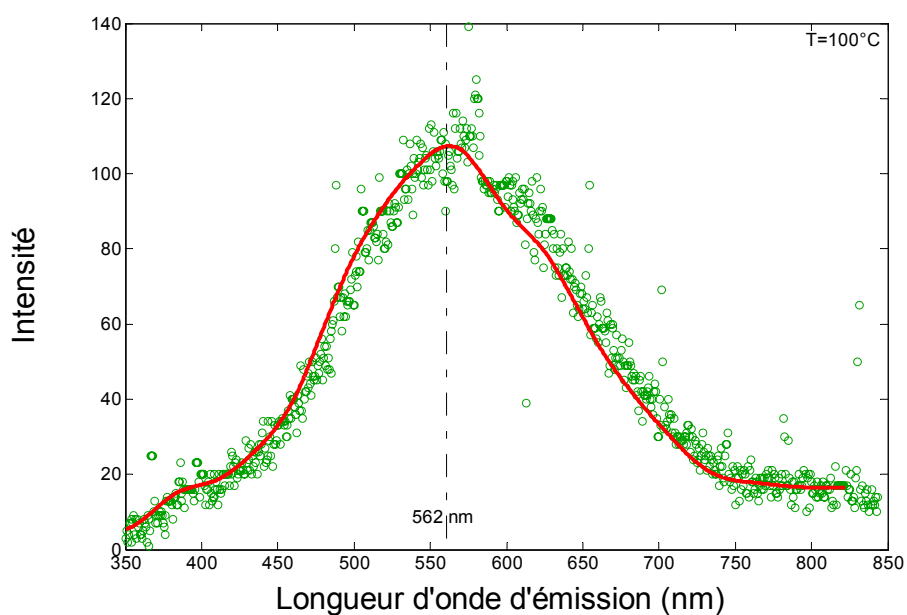


Figure III 18: Spectre de luminescence spontanée d'un disque époxy pur amené à 100°C sous atmosphère d'air (5min d'intégration) (CH)

Soulignons la proximité de cette longueur d'onde (caractéristique du phénomène luminescent spontané) avec celle de l'épaule observé en photoluminescence autour de 540nm durant la réticulation du mélange époxy (§ 2). Une question se pose alors: ces phénomènes ont-ils la même cause ?

La dernière expérience du type a consisté à stimuler thermiquement un disque époxy par une succession de paliers de température croissante au cours du temps et dans une cadence quelque peu similaire à celle opérée lors de la caractérisation EL sous contrainte AC et thermique (**Figure III 19**). Ces mesures ont donc été faites dans un souci de jauger quelle était la part de luminescence thermostimulée dans nos résultats d'EL. Nous remarquons ainsi que cette luminescence croît avec la température et est détectable dès 48°C. Cette luminescence que nous tendons à qualifier de thermostimulée, semble décroître dans le temps, pour chacune des températures fixées. Revenons enfin sur la notion de réservoir de luminescence, en remarquant que la luminescence n'atteint pas dans ces conditions le niveau escompté à 72°C en référence à la réponse typique de la **Figure III 15**.

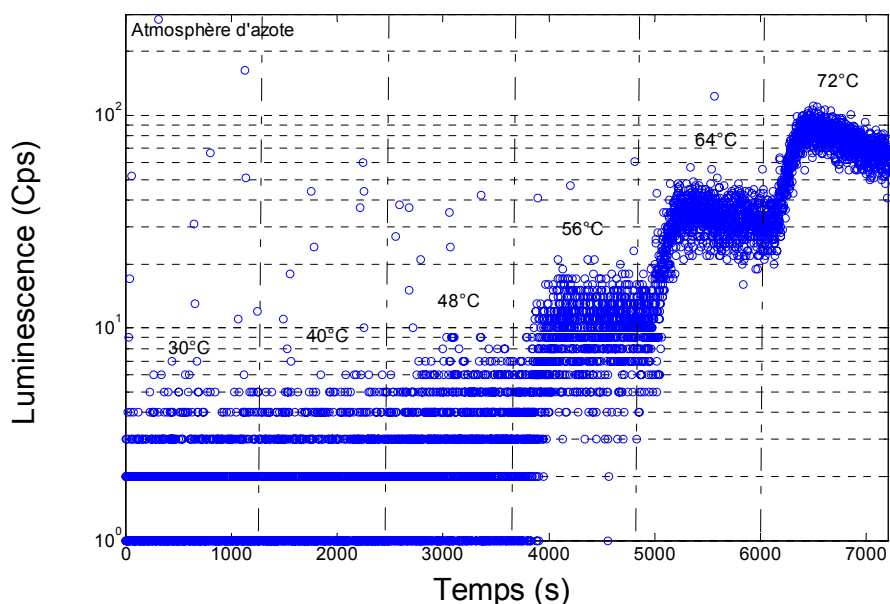


Figure III 19: Cinétique d'une luminescence spontanée d'un disque époxy pur, métallisé à l'Or et amené à des températures successives comme indiqué sur la figure. Dans le cas présent un filtre Infra Rouge (IR) a été utilisé (BS)

3.2. Luminescence thermostimulée des composants et du mélange époxy réticulant

Nous avons étudié la réponse lumineuse des composants de la résine époxy ainsi que du mélange durant une thermostimulation et en agissant sur l'atmosphère d'ambiance. La procédure choisie consistait à: (1) dégazer les substances à l'aide d'un malaxeur sous un vide primaire durant 15mn; (2) placer la substance dans l'enceinte sous atmosphère d'azote; (3) enregistrer la réponse lumineuse à une thermostimulation de 100°C sous atmosphère d'azote; (4) enregistrer la réponse lumineuse à la même thermostimulation sous atmosphère d'air.

Aucune émission n'a alors été détectée lors de la thermostimulation sous atmosphère d'azote (3) et c'est seulement à l'étape (4) que les luminescences se sont exprimées. Voici représenté **Figure III 20** les spectres de luminescence spontanée enregistrés dès le début de l'étape (4) avec en indication les cinétiques de chacune des luminescences.

Nous observons que le durcisseur et le mélange époxy réticulant émettent spontanément suivant une même longueur d'onde autour de 560nm, tandis que l'expression de la résine reste isolée autour des 415nm. Concernant l'évolution des intensités dans le temps et au cours de la cuisson à 100°C (**Tableau III 1**): celles du durcisseur et du mélange époxy ont la même tendance à la décroissance tandis que celle de la résine au contraire tend à augmenter.

Temps	30min	50min
Résine de base (RB)	150cps	300cps
Mélange (RRI)	820cps	650cps
Durcisseur (D)	800cps	450cps

Tableau III 1: Relevé des intensités de lumière (au PM) à deux instants de la thermostimulation à 100°C: 30 et 50min (CM-CO-CP)

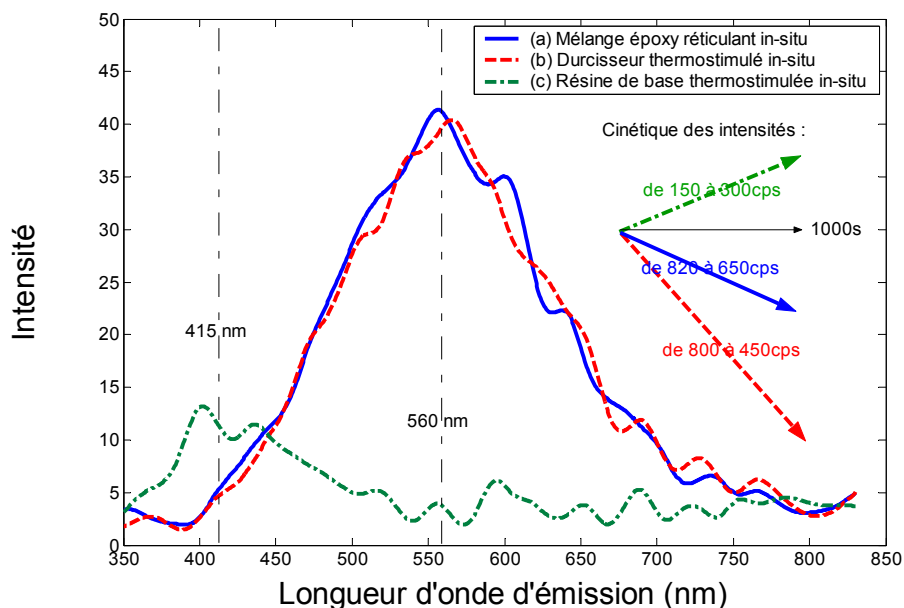


Figure III 20: Spectres de luminescence spontanée: (a) du mélange époxy; (b) du durcisseur (c) de la résine de base, enregistrés à 100°C sous atmosphère d'air (5min d'intégration). Une représentation des cinétiques de chacune est donnée à droite de la figure (CM CO CP)

Nous observons une très forte concordance entre l'émission spontanée du mélange mais aussi du durcisseur (tous deux thermostimulés) et l'émission du disque époxy thermostimulé (cf. **Figure III 18**). En effet ces spectres ayant pour point commun une partie des composants chimiques, émettent tous trois spontanément autour des 560nm sous l'effet d'une même thermostimulation.

L'hypothèse d'un phénomène d'oxydation comme origine de cette luminescence spontanée fait d'autant plus son chemin que nous avons subsidiairement enregistré un comportement similaire mais plus ample, lorsque nous avons répété les mêmes opérations en utilisant l'oxygène à la place de l'air environnant.

4. Discussion

4.1. Identification des chromophores

Au cours des analyses présentées dans ce chapitre, il nous est apparu probable que le chromophore fluorescent de notre résine époxy réticulée ex-situ et alors référencé comme tel: RRE(287-312), pouvait être attribué à la résine de base, qui est principalement constituée de DGEBA. Y. E. Xu et al. [Xu-02] ont étudié la PL

d'une résine de BisPhénol A DiCYanate Ester (BPADCY) en considérant l'effet d'un dosage additionnel de BisPhénol A sur leur résine. Ils ont rapporté la luminescence de ce dernier à: BPA(265-305). Selon J.W. Bridges **[Bowen-68]**, les caractéristiques fluorescentes du BiPhényl sont: BPhényl(245 à 260-318) tandis que celles du Phénol sont P(272-320). Ces résultats viennent donc renforcer l'hypothèse d'une bande fluorescente caractéristique du disque époxy: ECR(287-312), dont l'origine est la résine de base et nous informe que le composant chimique responsable puisse être le BisPhénol.

De plus V. Giseri **[Giseri-00]** a rapporté dans ses travaux de thèse, une signature spectrale d'une résine basée sur le DGEBA proche de la résine de base étudiée dans ce chapitre. Les bandes fluorescentes rapportées par V. Giseri sont: DGEBA(305-325); DGEBA(318-375) et DGEBA(353-400). Une grande similitude est observée entre DGEBA(305-325) - qui est la bande principale - et la bande principale de notre résine de base: RB(290-317). Les 2 autres émissions ont été attribuées par V. Giseri à des impuretés apportées par une amine. Ces 2 émissions peuvent d'ailleurs être rapprochées de l'épaulement que nous avons incomplètement défini comme: RB(x-383), ce qui est consistant avec le fait qu'une amine est officiellement présente **[Ciba-98]** dans notre résine de base.

Concernant enfin les 2 autres fluorescences de notre disque époxy: RRE(360-431) et RRE(396-460), dont l'origine présumée est celle du durcisseur: D(345-445) et D(396-487), le manque de références à la PL des composants du durcisseur - lesquels composants sont extrêmement variables et souvent gardés secrets par les fabricants - ne nous permettent pas d'avancer plus loin dans notre analyse.

Des propriétés phosphorescentes d'une résine époxy réticulée à base de DGEBA ont été rapportées par V. Giseri et al. **[Giseri-01]**. Au moins deux processus ont été identifiés: RRDGEBAp(350-450) et RRDGEBAp(400-510 et 550). Ces résultats ont été comparés avec ceux issus d'une solution non réticulée étudiée par N. S. Allen et al. **[Allen-82]**. A une concentration en résine de base relativement faible (de l'ordre de 5%), l'émission monomérique du Bisphénol A est remplacée par une plus grande longueur d'onde accompagnée d'un décalage des pics d'excitation: BPAp(275-405) vers BPAp(350-460). Toujours dans les mêmes travaux N. S. Allen

et al. ont associé cette phosphorescence à la présence couplée d'états fondamentaux, probablement un dimère et un excimère triplet. Ce que nous retenons de ces travaux comparés est que la principale phosphorescence que nous avons observée sur nos disques époxy RREp(300-465) semble provenir de la résine de base. Concernant l'autre composante phosphorescente observée sur nos disques époxy RREp(340-495) - si tant est qu'il s'agisse d'un processus distinct -, aucune comparaison ne peut raisonnablement être faite avec les travaux de V. Griseri [Griseri-01]. Les durcisseurs utilisés sont différents, si bien que nous pouvons émettre l'hypothèse que cette deuxième bande phosphorescente ait pour origine une espèce issue de la réticulation.

En récapitulatif (**Tableau III 2**), la plupart des bandes d'émission observées sur nos disques époxy peuvent être interprétées à partir des caractéristiques luminescentes des composants: la résine de base et le durcisseur. Nous avons mis en évidence: la nature fluorescente de RRE(287-312) dont l'origine est le BisPhénol contenu dans la résine de base; l'origine de la phosphorescence ECRp(300-465) qui est aussi imputée à la résine de base et enfin l'implication des bandes d'émission du durcisseur dans les fluorescences observées sur le disque époxy: RRE(360-431) et RRE(396-460).

Echantillon	Nom Chromo.	$\lambda_{exc.}$	$\lambda_{émi.}$	F/P	Attribution
Rés. Base (CY225)	RB(290-317)	290	317	F	BisPhénol
	RB(x-383)	x	383	F	Impuretés
Durcisseur (HY227)	D(345-445)	345	445	F	x
	D(396-487)	396	487	F	x
Disq. Epoxy	RRE(287-312)	287	312	F	Rés. Base
Rés.+Dur.	RRE(360-431)	360	431	F	Durcisseur
0% et 60%	RRE(396-460)	396	460	F	Durcisseur
de SiO ₂	RREp(300-465)	300	465	P	Rés. Base
+(DY062)	RREp(340-495)	340	495	P	x

Tableau III 2: Récapitulatif des chromophores identifiés

Exceptée la phosphorescence observée sur le disque époxy EERp(340-495), pour laquelle nous ne savons pas à quel phénomène l'associer, il n'y a pas d'évidence de signature lumineuse de nouvelles fonctions chimiques formées à l'issue de la réticulation.

4.2. Luminescence suivant la réticulation

S'il a été constaté au cours de ce chapitre que la photoluminescence avant, durant et après réticulation donnait lieu à des émissions caractéristiques globalement proches de celle des composants séparés et de celle du disque finalement réticulé, une tendance - suivant une certaine logique - a pu être enregistrée aussi bien au niveau des intensités qu'au niveau du positionnement des pics d'émission. En voici la représentation synthétisée **Figure III 21**.

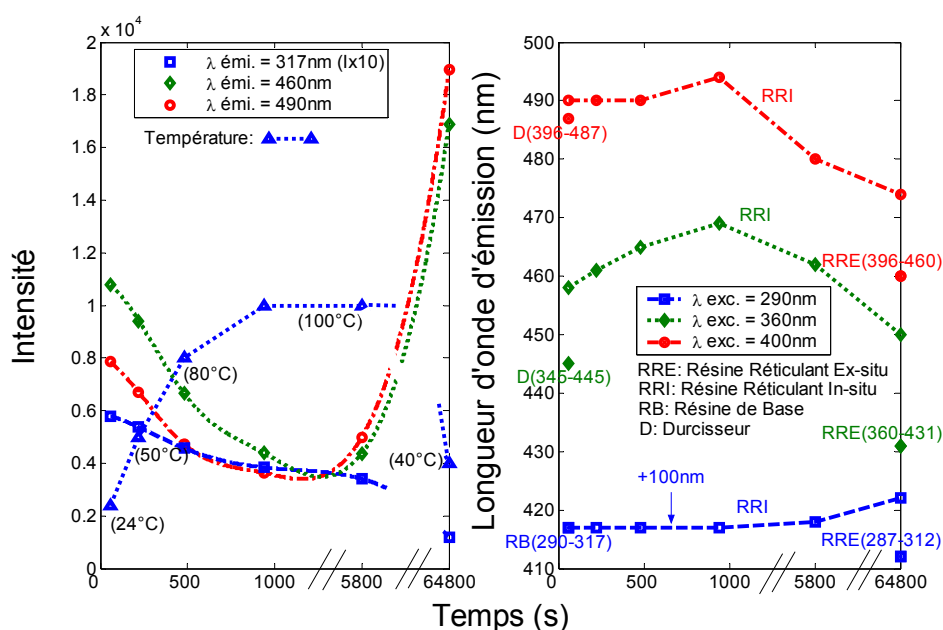


Figure III 21: Synthèse de la PL avant, durant et après réticulation

Le léger décalage vers le rouge des émissions caractéristiques du durcisseur, enregistré durant la montée en thermostimulation jusqu'à 100°C, pourrait s'expliquer par un effet solvatochromatique [Mikes-02].

Concernant le décalage vers le bleu des émissions issues du durcisseur enregistrées à partir de l'étape à 100°C, il nous est apparu qu'il puisse s'agir d'un marqueur de réticulation, car les émissions produites par un disque époxy réticulé

ex-situ - même mélange avec comme adjuvant le catalyseur de réticulation (DY062) - sont encore plus décalées vers le bleu. L'idée ne serait pas novatrice puisque plusieurs méthodes permettant le "monitoring" des réactions de réticulation ont déjà été proposées concernant justement de l'époxy à base de DGEBA. Ces méthodes ont pour principe le suivi de la fluorescence intrinsèque **[Sung-93]** ou bien encore de la fluorescence de fluorophores comme marqueurs d'une réaction **[Mikes-02]**. Un autre phénomène semble pouvoir marquer l'avancement d'une réticulation, il s'agit de l'accroissement des émissions liées au durcisseur si bien que l'émission à la longueur d'onde la plus grande (490nm) finit par dominer légèrement l'autre (460nm), ce à quoi nous devons tendre au vu de la signature fluorescente du disque époxy réticulé ex-situ, comme exemple de réticulation avancée.

L'effondrement de la fluorescence de la résine de base dans les spectres du disque époxy ex-situ semble quant à lui pouvoir être un indicateur de réticulation anormale. La réticulation sans catalyseur met en compétition une réaction d'estérification (qui revient à une réticulation de l'anhydride sur la résine de base) avec une réaction d'éthérification (qui revient à une homopolymérisation de la résine de base), alors que l'utilisation du catalyseur interdit une homopolymérisation de la résine de base via l'activation de l'anhydride par l'amine tertiaire constituante du catalyseur. Or le mélange réticulé in-situ est réalisé sans dégazage et sans catalyseur. Y. E. Xu et al. font appel dans l'un de leurs papiers **[Xu-02]** à la formation d'iminocarbonates pour expliquer la diminution de l'émission lumineuse du BPA au cours de la réticulation. Par ailleurs, il est possible que l'oxydation ait une influence structurelle sur la réticulation, et puisse ainsi conduire à des processus de réticulation légèrement différents dans le cas in-situ où l'oxydation est rendue plus forte. Par exemple il a été souligné par H. M. Le Huy et. al. **[Le Huy-92a]** que les liaisons Ether (alors rendues possibles in-situ car sans catalyseur) sont fortement instables du point de vue de l'oxydation et que l'oxydation conduit à l'attaque des liaisons de l'anhydride avec le réseau, libérant ainsi des anhydrides sujettes dans un premier temps à une post réticulation puis à une évaporation par oxydation.

Il a été globalement remarqué au cours de ce chapitre une diminution des fluorescences en fonction de l'augmentation de la température ainsi qu'une diminution de l'absorption. Le premier phénomène peut s'expliquer en terme d'une

augmentation des transitions non radiatives due à une augmentation de l'agitation moléculaire, tandis que le deuxième peut se traduire par une modification des propriétés photo physiques du mélange réticulant. Le premier phénomène est à prendre en compte si l'on souhaite concevoir un système de diagnostic de vieillissement par suivi de la luminescence des zones sensibles soumises à des températures de l'ordre de la centaine de degrés.

Enfin, nous ne pourrions pas passer à la discussion suivante sans rappeler qu'il a été observé une PL autour de 540nm dès le mélange à température ambiante avec un accroissement jusqu'à la thermostimulation de 100°C puis une diminution au cours de la réticulation pour ne laisser plus aucune trace à l'issue de celle-ci. A ce stade, nous devons garder comme hypothèse la plus vraisemblable qu'une signature intermédiaire de PL à 540nm est observable et imputable au phénomène de réticulation de nos résines époxy.

4.3. Luminescence thermostimulée

Nos disques époxy soumis à une thermostimulation supérieure à 48°C donnent naissance à une luminescence qui finit par s'épuiser en l'absence d'air (ex: à échéance de 4h à 72°C). T. Suzuki et al. [**Suzuki-02**], ont observé un phénomène similaire sur un système époxy réticulé.

Les mesures de luminescence spontanée du mélange et de ses composants dégazés, ont montré que sous l'effet d'une thermostimulation ces trois types d'échantillons devenaient spontanément luminescents avec encore une fois pour condition sine-qua-non: l'adjonction d'air et plus précisément d'oxygène.

Enfin, les luminescences spontanées du mélange, du durcisseur ou bien encore du disque époxy, ont toutes la même particularité d'émettre à 560nm (+/- 2nm), tandis que la résine émet séparément à 415nm.

Compte tenu du résumé phénoménologique donné ci-dessus, l'hypothèse qu'un phénomène d'oxydation soit à l'origine de cette luminescence obtenue par

thermostimulation (du mélange, du durcisseur ou bien du disque époxy) paraît plus vraisemblable que l'hypothèse d'une réticulation ou post réticulation lumineuse.

En effet l'anhydride qui est commune aux échantillons dont la luminescence signe à 560nm, est usuellement citée pour son implication dans le phénomène d'oxydation de l'époxy sous l'effet d'une thermostimulation. H.M. Le Huy et al. [**Le Huy-92b**] nous apprennent par exemple que des anhydrides monomériques seraient alors formées à partir de groupes monoacides. Dans le cas de nos anhydrides MTHPA, les mêmes auteurs rapportent que par la suite ces anhydrides réticuleraient à nouveau par addition radicalaire sur les doubles liaisons (en occasionnant une augmentation de la T_g), et qu'en définitive ce processus s'effacerait au profit d'une oxydation des unités répétitives de la chaîne polymère. Lee [**Lee-67**] a expliqué celle-ci par une attaque sur les groupes hydroxyles et époxy.

Nous voyons à présent que les hypothèses d'oxydation et de post-réticulation sont étroitement liées, vis-à-vis de l'origine de la luminescence du mélange, du durcisseur et du disque époxy... même si l'on peut conclure qu'il y a une seule origine vraisemblable à cette luminescence: l'oxydation.

Concernant enfin le comportement luminescent particulier de notre résine de base, une réaction d'oxydation semblerait de même être à l'origine du phénomène (émission à 415nm), même s'il est encore possible qu'il s'agisse d'une réaction sur les chaînes de DGEBA telle qu'une homopolymérisation [**Ollier-Durault-95**].

4.4. Luminescence et relaxation mécanique

Un plateau dans l'évolution des spectres de luminescence en fonction de la température a été remarqué au cours de ce chapitre (mesures à basse température). La diminution correspond essentiellement à une diminution de phosphorescence. Nous avons noté une stagnation de la diminution au cours de l'élévation de la température entre -78°C et -53°C (205 K et 220 K). Or nous avons peut être trouvé dans les travaux de D. Colombini et al [**Colombini-02**] un lien entre le phénomène luminescent et les relaxations secondaires du matériau. Les auteurs de cette publication ont notamment étudié le comportement en perte mécanique d'une résine

époxy en y comparant l'effet d'un traitement hydro thermique. Leur résine est constituée de DGEBA d'ordre de multiplicité moyen du monomère très faible ($n=0.03$) adjoint de MCDEA (4,4'-Methylene bis[3-chloro-2,6-diethylaniline]). Ainsi la mesure de pertes mécanique sous 1Hz et en fonction de la température a mis en valeur deux phénomènes de relaxation dont un à 210K (température pour laquelle nous avons observé une stagnation de la luminescence).



Chapitre IV Charge d'espace

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des charges d'espace dans notre résine époxy, avec prise en compte des paramètres température et concentration en charges minérales. Il a pour vocation à donner au lecteur une vision générale sur le comportement de la charge d'espace dans ce matériau. Il pourra notamment être invoqué au cours du Chapitre V sur l'absorption, la résorption et le courant de transport ainsi que dans la discussion générale de ce mémoire au cours du Chapitre VI.

1. Influence de la métallisation et étude de la polarisation sur époxy pure	93
2. Etude de la charge d'espace sur époxy chargée au SiO₂.....	99
2.1 Piézoélectricité d'une matrice époxy/SiO ₂	99
2.2. Mesure de charge d'espace sur époxy chargée en SiO ₂	102
3. Effets électrothermiques	103
3.1. Charge d'espace à 72°C	103
3.2 Effet du champ.....	107
4. Cas de rupture et effet du long terme	109
4.1 Claquage électrique.....	109
4.2 Effets à long terme	110
5. Discussion	115
5.1. Scénario d'apparition et de cheminement de la charge d'espace	115
5.2. Effet piézoélectrique du composite époxy/charge minérale	118
5.3. Hypothèse sur la nature des charges électriques impliquées	118

Les mesures de charge d'espace que nous vous présentons au cours de ce chapitre ont été réalisées à l'air thermostaté, sans contrôle de l'hygrométrie, sur des éprouvettes en disques plans d'épaisseur 0.5mm et sur lesquels nous avons pulvérisé des électrodes d'or de 0.6cm^2 de surface et d'épaisseur 300Å. Nous avons aussi traité le cas d'éprouvettes non métallisées, et nous le précisons au cas par cas. Le lecteur trouvera dans le Chapitre II de plus amples informations sur le dispositif expérimental employé ainsi que la nature de nos éprouvettes.

1. Influence de la métallisation et étude de la polarisation sur époxy pure

Nous avons soumis deux disques époxy pur à une contrainte DC d'une heure à 20kV à température ambiante suivi d'une heure en court circuit. Les électrodes du premier disque sont celles de la cellule PEA (aluminium en face inférieur et cuivre + semi-conducteur en face supérieur), tandis que le deuxième disque est conditionné par des électrodes d'or pulvérisées.

Une vision de la distribution en charge d'espace dans la profondeur de l'échantillon non métallisé, en début et en fin de polarisation et de relaxation, est donnée **Figure IV 1 (a)**. Au voisinage de la cathode (K): le profil est constitué d'une contribution de la polarisation (charges capacitives), qui est clairement dominante en début de polarisation ($t_p=20\text{s}$) et d'une croissance de charges négatives dans le volume de l'isolant associée à sa charge image en K, dont les contributions sur le profil total sont particulièrement visibles en fin de polarisation ($t_p=3600\text{s}$). En effet, la charge d'influence - en surface de l'électrode K - qui résulte d'une superposition de charge de polarisation et de charge image, décroît avec l'accroissement de la charge négative piégée au voisinage de K (l'homocharge), autrement dit, la densité d'homocharge associée à K, concurrence l'effet d'une polarisation à 20kV. Lors de la relaxation, il apparaît que la charge de polarisation décroît très rapidement ($t_r=20\text{s}$) puisque le signal semble alors dominé par la charge négative piégée ainsi que sa charge image associée. C'est notamment à l'aide des essais en court circuit (alias relaxation) que nous avons tenté (cf. précautions d'usages exposées Chapitre II) de délimiter par des traits d'axes verticaux les zones correspondant aux électrodes K et A et l'espace dans lequel l'homocharge apparaît visible. Concernant le disque métallisé, le comportement (**Figure IV 1 (b)**) est clairement différent, puisque aucune

croissance de charge en volume n'est observée. Ainsi, le conditionnement de nos éprouvettes par une métallisation ou sans métallisation semble largement influencer sur la distribution en charge d'espace de nos disques époxy, si bien qu'une métallisation semble interdire ou bien seulement freiner l'apparition de charge d'espace normalement attendue sur un disque non métallisé à 20kV et à température ambiante.

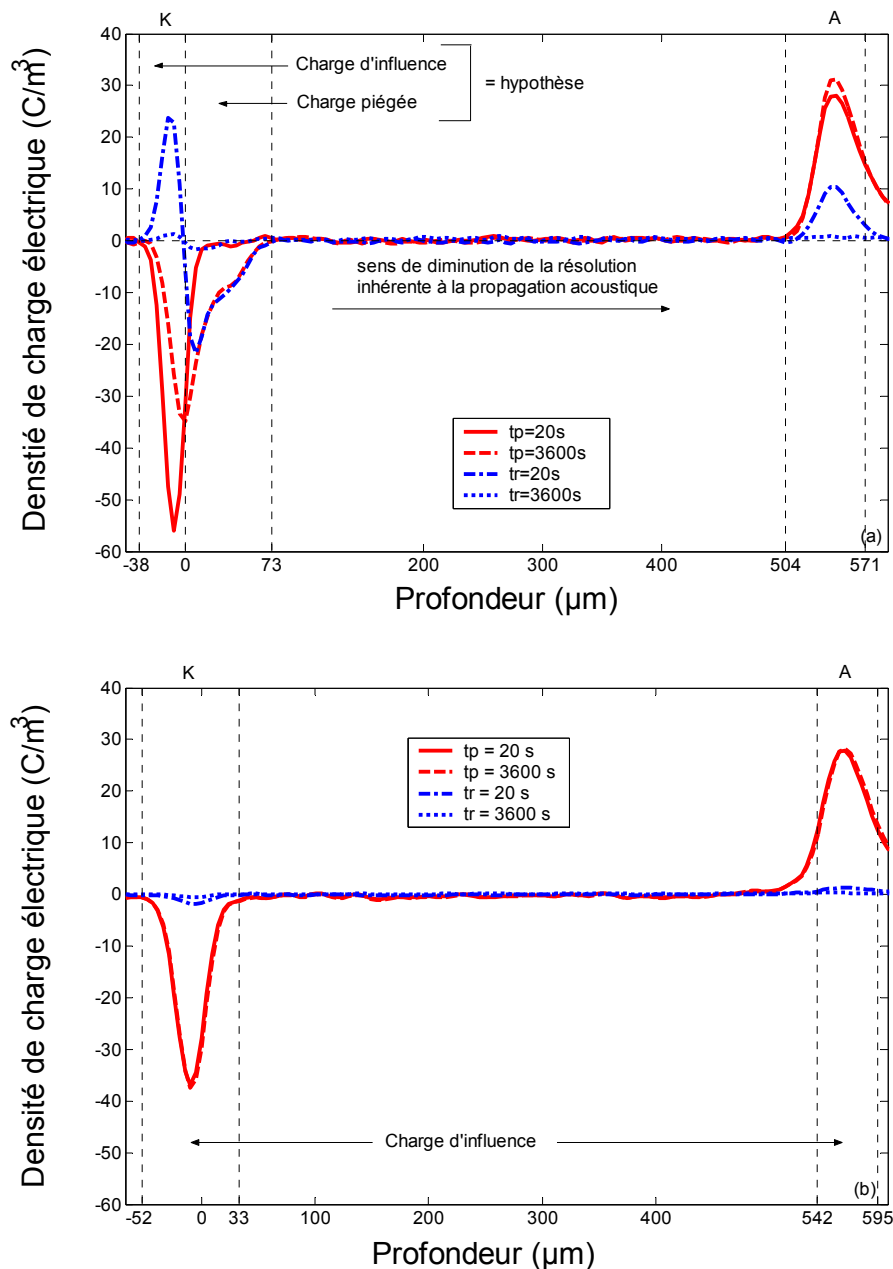


Figure IV 1: Profils de la charge d'espace sur toute la profondeur de l'échantillon, obtenus sur la base d'un disque d'épaisseur 0.5mm, soumis à une polarisation positive de 20kV durant 1h (tp) suivie d'1 heure de relaxation à 0V (tr). (a): disque non métallisé. (b): disque métallisé à l'or sur 300A d'épaisseur (AX-BD)

Enfin au voisinage de l'anode (A), la situation n'est pas aussi claire qu'au voisinage de K (**Figure IV 1 (a)**). Le scénario le plus évident serait qu'aucun phénomène de croissance d'homocharges positives ne prenne place, et que le phénomène observé soit celui d'une contribution de la polarisation lente (par orientation de molécules polaires) à laquelle s'ajouterait faiblement, l'image positive des homocharges négatives qui croissent en K. En effet les homocharges négatives étant bien plus proche de K que de A, la charge d'influence correspondante en A est faible. Voici en illustration de cette première hypothèse (**Figure IV 2 (1er cas)**) une simulation des distributions de charges images en A et K en fonction d'une densité de charge en volume imposée et confinée en K. Selon ce scénario, la croissance de la charge en A sera vraisemblablement dominée par la charge de polarisation. Cependant, compte tenu de la dégradation de la résolution spatiale de la PEA avec la profondeur (pour des raisons déjà évoquées au cours du Chapitre II) il est tout à fait concevable qu'il y ait symétriquement en A, une homocharge positive. En effet, l'expression acoustique de cette charge, pourrait être noyée dans une moyenne acoustique combinant les contributions de l'anode et de ses confins. Une simulation de cette deuxième hypothèse est proposée (**Figure IV 2 (2ème cas)**).

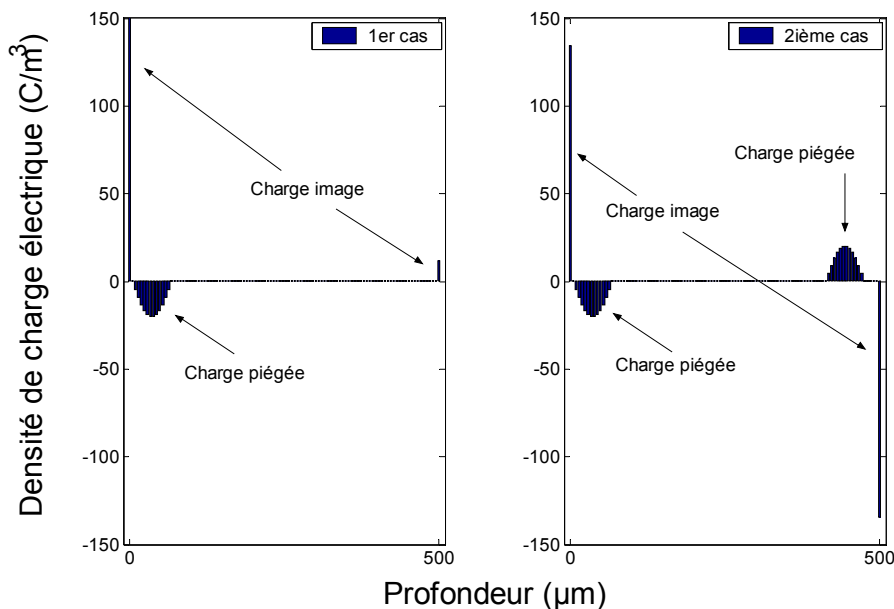


Figure IV 2: Distribution simulée d'une charge d'espace sur un échantillon d'époxy, avec en premier cas une homocharge unique imposée près de la cathode et en deuxième cas une homocharge aux confins des électrodes respectives. Les barres de densités volumiques occupent chacune 5µm sur l'axe de profondeur (SIMU)

La totalité des profils au voisinage de K sur le disque non métallisé, acquis à la fréquence de 1/20s au cours de la contrainte d'une heure à 20kV suivie d'une heure à 0V, est représentée **Figure IV 3 (a,b)**. Celle-ci met en évidence cette croissance d'homocharges en K au cours d'une heure de polarisation avec une forte dynamique dans les premiers instants équivalents à 300s environ.

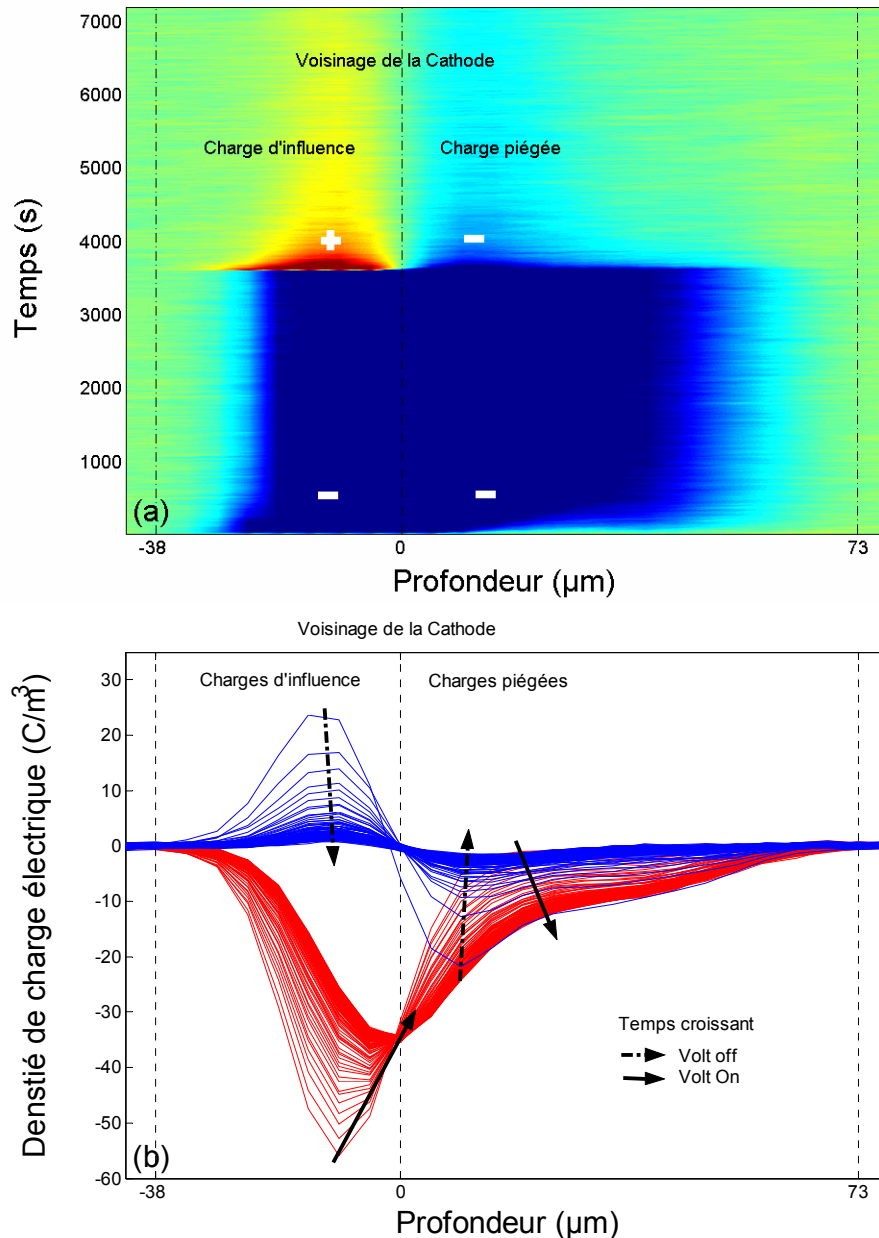


Figure IV 3: Cartographie (a) et profils (b) de la charge d'espace au voisinage de la cathode, obtenus sur la base d'un disque non métallisé d'épaisseur 0.5mm, soumis à une polarisation positive de 20kV durant 1h suivie d'1 heure de relaxation à 0V (AX)

Dans le cas des disques non métallisés, une polarisation interfaciale pourrait avoir lieu grâce à des charges situées dans un milieu intermédiaire tel que l'huile silicone utilisée pour l'adaptation acoustique. Il y a pour nous rassurer sur ce point, que les profils de charges montrés **Figure IV 1 (a)** et **Figure IV 3**, révèlent une charge d'espace suffisamment pénétrante en profondeur de l'échantillon pour exclure qu'il s'agisse d'un phénomène de polarisation interfaciale.

Grâce à la topologie de nos profils de charges d'espace **Figure IV 1(a)** et **Figure IV 3 (a, b)**, nous allons pouvoir mener une analyse superficielle des contributions de la charge piégée en volume et du phénomène de polarisation. En effet, le confinement de l'homocharge en K (**Figure IV 1 (a)** et **Figure IV 3**), nous permet de partir sur l'approximation contenue dans l'**Eq. IV 1** et du reste imagée par modélisation Matlab en la **Figure IV 2 (1er cas)**:

$$Qb_K \approx -Qim_K \quad \text{Eq. IV 1}$$

Ici, Qb_K représente la charge piégée dans le volume du diélectrique (alias "bulk charge"), et Qim_K sa charge d'influence en la cathode (alias "image charge").

Par ailleurs, la charge d'influence en la cathode Qi_K étant une superposition des charges images et des charges de polarisation, celle-ci répond sans aucune approximation à l'égalité de l'**Eq. IV 2**:

$$Qi_K = Qp_K + Qim_K \quad \text{Eq. IV 2}$$

Qp_K désigne ici la charge d'influence en la cathode due au phénomène de polarisation englobant la polarisation dipolaire et le déplacement électrique absolu.

L'accès au phénomène de polarisation à partir des profils de charge d'espace devient possible suivant l'**Eq. IV 3** qui combine les deux précédentes:

$$Qp_K = Qi_K + Qb_K \quad \text{Eq. IV 3}$$

Afin de jauger la part de polarisation et notamment de polarisation dipolaire de notre disque exempt de métallisation, voici représenté **Figure IV 4**, l'évolution dans le temps de la charge d'influence et de la charge en volume intégrées au voisinage de la cathode selon la **Figure IV 3** ou la **Figure IV 1 (a)**. Enfin, la **Figure IV 5**, représente le phénomène de polarisation dynamique déduit de l'**Eq. IV 3**.

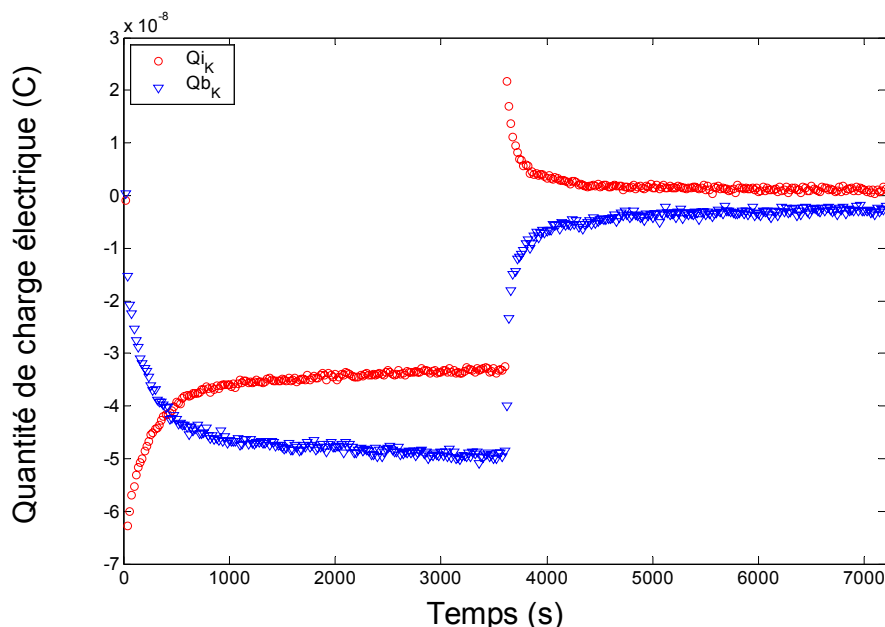


Figure IV 4: Dynamique des quantités de charge en volume et d'influence durant l'heure de polarisation suivie de l'heure de relaxation. Les quantités sont intégrées suivant les régions limitées par des traits d'axes représentés Figure IV 3 et Figure IV 1 (a), et pour une surface d'échantillon de 0.5cm^2 (AX)

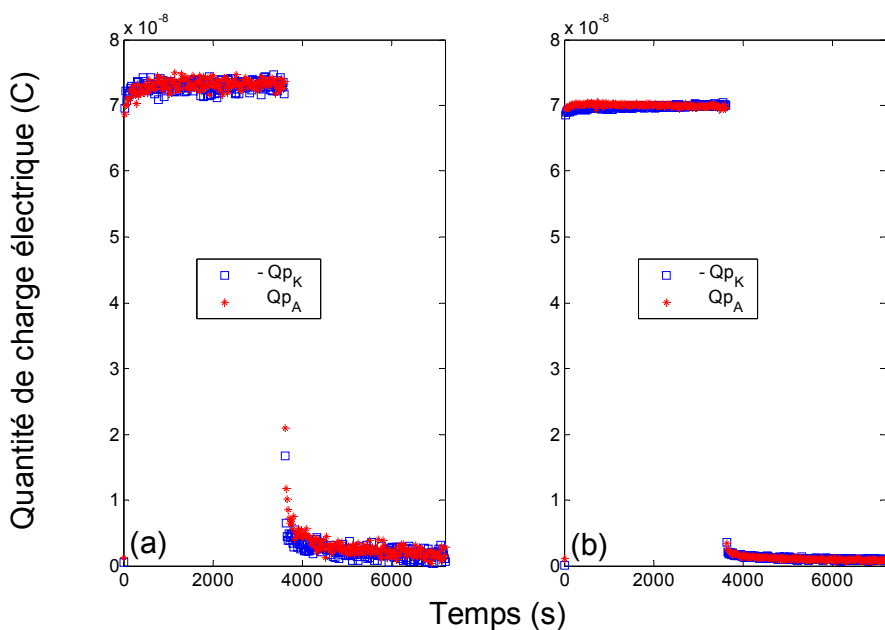


Figure IV 5: Dynamique des quantités de charge dites de polarisation durant l'heure de polarisation suivie de l'heure de relaxation. Les quantités sont obtenues selon Eq. IV 3, et pour une surface d'échantillon de 0.5cm^2 . (a) disque non métallisé. (b) disque métallisé (AX-BD)

Nous pouvons ainsi évaluer l'aspect dipolaire (dipôles permanents à orientation lente et dipôles issus des distorsions atomique et électronique rapide) de nos résines époxy sur la base de simples profils de charge d'espace. La composante de la polarisation dipolaire (défini par l'**Eq. IV 4**) semble non négligeable devant le déplacement électrique absolu ($C_0=1\text{nF}$, $Q_0=2.10^{-8}\text{C}$). Le phénomène transitoire ainsi observé, demeure important dans les 10 premières minutes du changement de contrainte.

$$\text{div } \vec{D} = \rho \quad \text{avec } \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{et} \quad \vec{P} = 0 \text{ dans le vide} \quad \text{Eq. IV 4}$$

$\vec{P}$: Polarisation dipolaire $\varepsilon_0 \vec{E}$: Déplacement électrique absolu

En récapitulatif, il a été observé une croissance d'homocharge en la cathode au cours d'une heure de polarisation d'un disque non métallisé. Les informations en l'Anode ne sont pas exploitables dans la mesure où la résolution dans ces résines époxy a été fortement dégradée avec la profondeur. Il est donc nécessaire de procéder à un renversement de polarité afin de sonder les phénomènes au voisinage du capteur acoustique. La même expérience réalisée sur un échantillon métallisé n'a pas laissé entrevoir de croissance de charge d'espace dans le matériau. Enfin, l'aspect polaire de la résine époxy a été approché au moyen d'approximations de circonstance (confinement de la charge d'espace à la cathode) et nous avons montré qu'une polarisation lente se produit de façon plus distincte dans les 10 premières minutes de la polarisation.

2. Etude de la charge d'espace sur époxy chargée au SiO_2

2.1 Piézoélectricité d'une matrice époxy/ SiO_2

Les disques époxy étudiés sont parfois composés de charges minérales du type classique SiO_2 (Quartz) dont une image MEB vous a été proposée **Figure II 1**, permettant notamment de noter la grande dispersion granulométrique. Nous proposons dans ce paragraphe une étude des phénomènes particuliers liés à la charge minérale...

Nous proposons **Figure IV 6**, une vision comparative des signaux électriques générés par le système d'écoute: capteur PVDF+ amplificateur, suivant différents champs, température de conditionnement et nature d'échantillon (SiO_2 ou non).

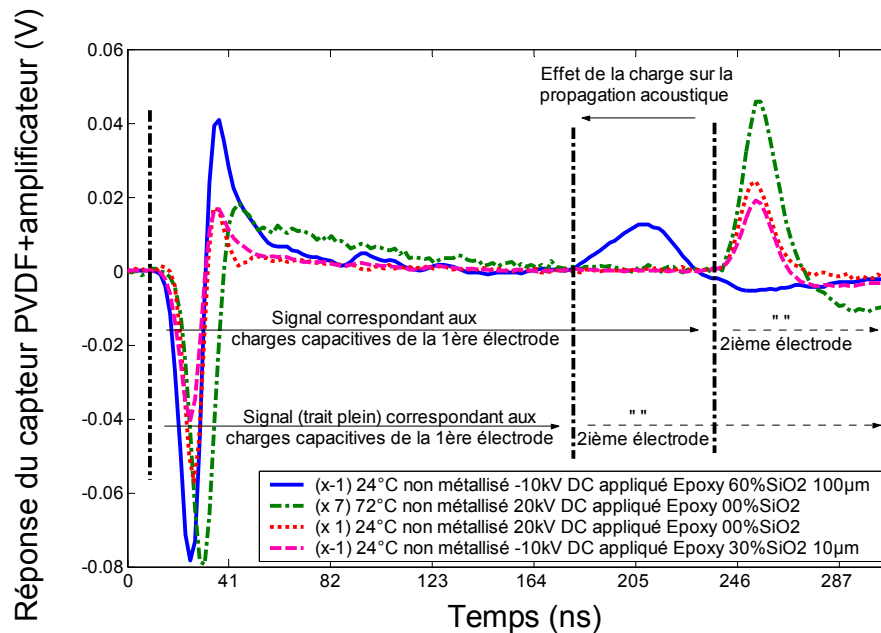


Figure IV 6: Réponse dynamique du capteur piézoélectrique associé au circuit d'amplification, à une stimulation électrique pulsée (5ns) appliquée à un disque époxy exempt de métallisation, d'épaisseur 500µm et pourvu ou non de charges minérales filtrées selon deux types de granulométrie. Les signaux ont été acquis durant la 1ère min. de polarisation (CE-BW-AX-CD)

La température semble mener à un effet de diminution de l'intensité du signal électrique d'un facteur 5 (entre 24°C et 72°C) sur époxy pur. Aucun fait notable n'est observé sur la propagation du son dans l'échantillon avec l'augmentation de la température. Un léger retard du premier pic correspondant à l'électrode d'aluminium est cependant observé, il se peut qu'il soit imputable à un effet de la température sur la propagation du son dans l'Al et notamment à un effet de dilatation (épais.=1cm).

L'effet de la charge minérale sur la propagation du son est très nettement révélé, si bien que nous constatons une augmentation de la vitesse du son de 15% sur un disque chargé de manière classique à 60% de SiO₂. En contre partie une charge de 30% dont la granulométrie limite la taille des grains à 10µm, ne semble pas suffisante pour modifier les propriétés acoustiques. Notons enfin que le signal lié à la polarisation est accru d'un facteur 3 entre un disque époxy pur et un disque chargé à 60%. La charge minérale présente d'ailleurs une permittivité $\epsilon_r = 4.34$ à 30MHz, plus importante que celle de la résine ($\epsilon_r = 3.5$ à 1MHz).

Un autre aspect propre au composite époxy/quartz est la piézoélectricité de celui-ci [Holé-04]. En effet nous pouvons nous attendre à ce que des techniques de mesure de la charge d'espace telles que la PEA ou encore la LIPP puissent impliquer cette piézoélectricité soit par impact acoustique soit par stimulation électrique pulsée. Nous proposons **Figure IV 7** une série de mesures réalisées sur un échantillon test (conçu par S. Holé) composé d'une première moitié d'époxy exempte de charges minérales et d'une deuxième moitié chargée à 60% de SiO_2 .

La ligne de transmission des impulsions électriques n'étant pas parfaite, nous avons des réflexions électromagnétiques qui impliquent une succession décroissante de stimulations électriques au lieu d'une impulsion unique, si bien que nous obtenons une succession de signaux acoustiques, qui peuvent être amenés à se chevaucher si le temps de propagation est trop important (=épaisseur trop importante pour une vitesse du son donnée), ce à quoi nous sommes précisément confrontés **Figure IV 7**. Afin, tout de même, de permettre les analyses suivantes, nous avons repéré sur la figure les "emplacements" de l'anode et ceux de la cathode.

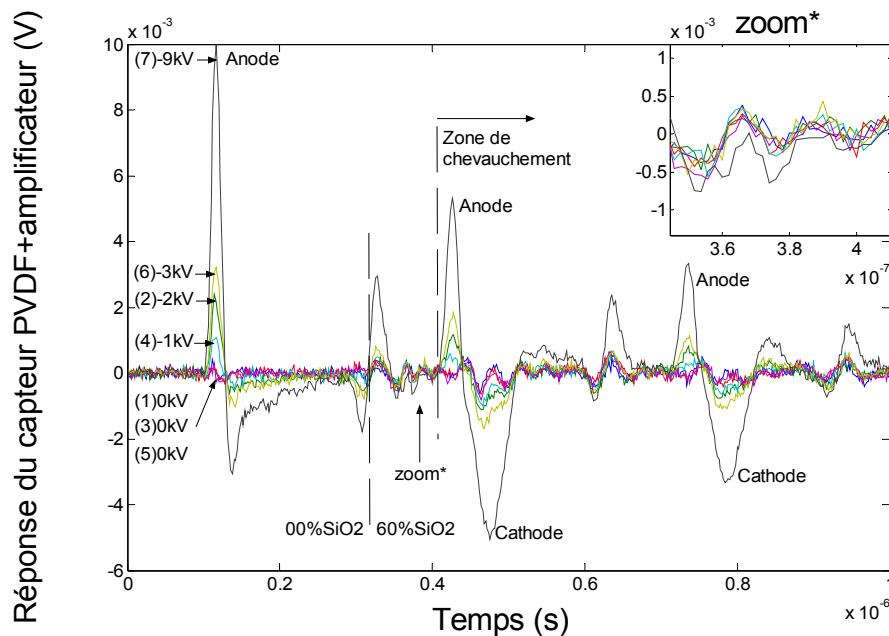


Figure IV 7: Réponse dynamique du capteur piézoélectrique associé au circuit d'amplification, à une stimulation électrique pulsée (5ns) enregistrée successivement selon les contraintes suivantes: (1) 0kV DC, (2) -2kV DC, (3) 0kV DC, (4) -1kV DC, (5) 0kV DC, (6) -3kV DC, (7) -9kV DC. L'échantillon est un disque époxy métallisé à l'Al, d'épaisseur 1000µm et pourvu de charges minérales dans sa deuxième moitié (HOLE)

Nous observons clairement la transition entre les deux matériaux, au travers probablement de ce qui pourrait être l'expression d'une polarisation interfaciale et conformément à l'attendu, il semble que ce stigmate soit dépendant du champ électrique.

Traitions enfin le phénomène recherché par cette expérience, à savoir la piézoélectricité du composite époxy/SiO₂ [Holé-04]. Nous constatons, dans le volume de la zone chargée et à l'aide du zoom proposé sur la **Figure IV 7**, que les ondulations restent quasiment identiques quel que soit le conditionnement continu (l'impulsion électrique étant la même). Nous pourrions cependant nous attendre à une légère influence de la part du champ appliqué DC, sur l'intensité de la piézoélectricité, puisqu'il est concevable que cette dernière évolue non linéairement avec les champs forts, mais rien dans cette expérience ne l'indique.

2.2. Mesure de charge d'espace sur époxy chargée en SiO₂

Voici représenté **Figure IV 8** deux profils de charge, l'un enregistré à l'issue de 5min sous contrainte de 10kV, et l'autre 15s après le début de la relaxation, sur un disque époxy contenant 60% en poids de charge minérale de type classique SiO₂.

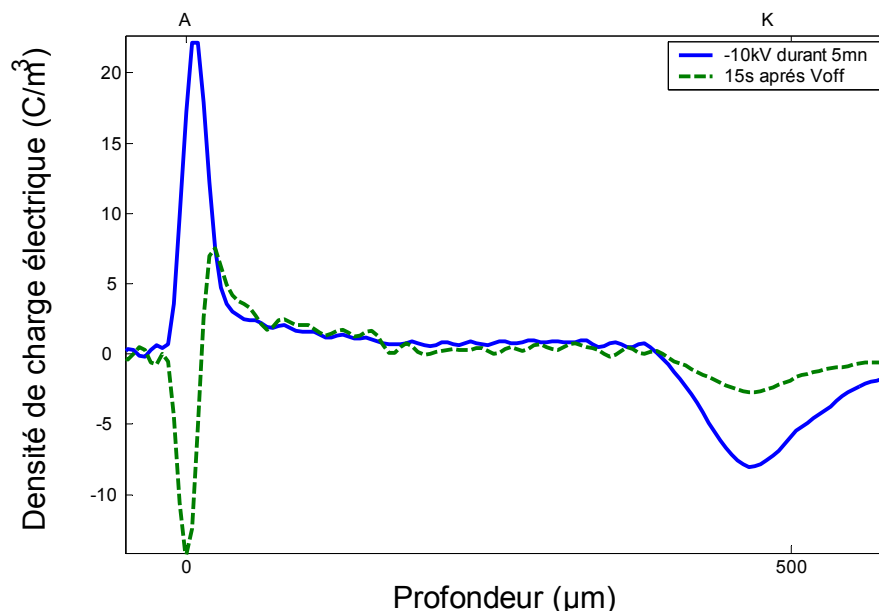


Figure IV 8: Profils de la charge d'espace sur toute la profondeur de l'échantillon, obtenus sur la base d'un disque époxy - chargé à 60% de SiO₂ - d'épaisseur 0.5mm exempt de toute métallisation, soumis à une polarisation négative de 10kV durant 5mn suivie d'une relaxation à 0V, avec enregistrement du deuxième profil après 15s (CE)

En appliquant une polarisation négative, nous obtenons une meilleure résolution au voisinage de l'anode, ceci au détriment de la cathode. Nous observons ainsi qu'une homocharge positive s'est rapidement créée sous une polarisation de 10kV. L'existence de cette homocharge se confirme sur le profil en relaxation. Nous ne pouvons pas nous prononcer sur ce qui se passe dans la zone cathode, pour des raisons déjà évoquées au Chapitre II (dégradation de la résolution qui dépend notamment du chemin à parcourir par l'onde acoustique jusqu'au capteur piézoélectrique). Des ondulations sont plus particulièrement visibles sur le profil en relaxation ce qui nous laisse envisager qu'il y ait eu une légère accumulation de charges d'espace aux confins des grains de silice.

3. Effets électrothermiques

3.1. Charge d'espace à 72°C

Voici représenté le comportement en charge d'espace d'un disque époxy thermostaté à 72°C, métallisé **Figure IV 9 (a)** ou non métallisé **Figure IV 9 (b)**. Cette représentation est issue d'une acquisition des profils de charge d'espace à la fréquence de 1/20s, au cours d'une contrainte d'une heure à 20kV suivie d'une relaxation d'une heure par mise en court-circuit. Notons que la fenêtre d'observation présentée dans la zone de la cathode provient d'une expérience en polarisation positive (cathode au plus près du capteur) tandis que le résultat dans la zone de l'anode est issu d'une expérience en polarisation négative (anode au plus près du capteur).

Nous observons une apparition de charge d'espace du type homocharge dans les premiers instants de l'application de la contrainte puis un remplacement progressif de ces homocharges par des hétérocharges au cours de l'heure de polarisation avec une transition notable au bout d'une demi heure. L'existence de ces hétérocharges semble être confirmée par l'essai en relaxation qui permet d'observer clairement ces hétérocharges ainsi que leur charge image au niveau des électrodes. En l'anode, un comportement similaire est observable. Des homocharges semblent présentes en début de polarisation, puis disparaissent au profit d'une hétérocharge

dont la présence se trouve confirmée dans les premiers instants de la relaxation. Les mêmes observations s'appliquent au deux disques métallisés ou non.

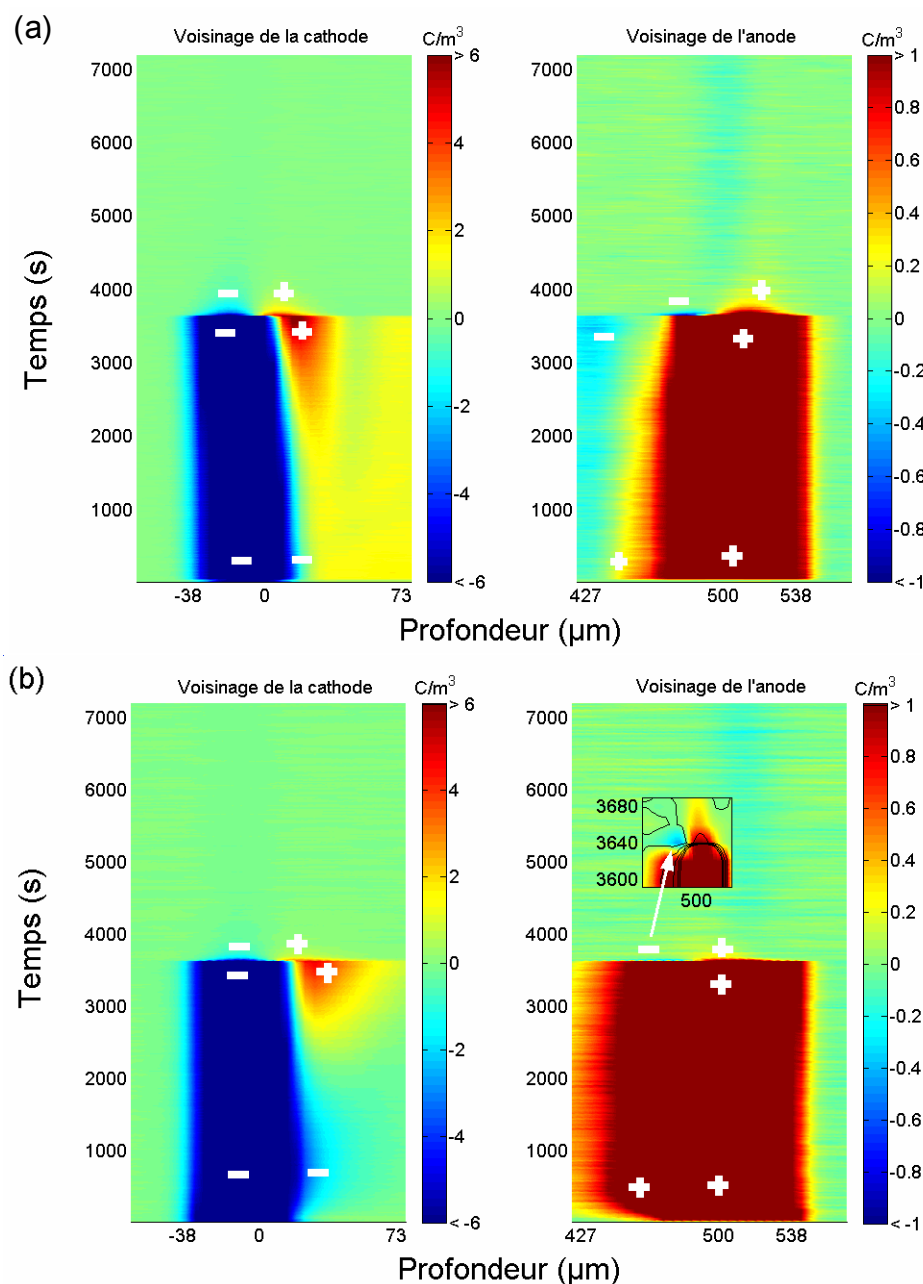


Figure IV 9: Vision cartographique de la charge d'espace aux confins des électrodes, obtenue sur la base d'un disque époxy de 0.5mm d'épaisseur, successivement soumis à une polarisation positive (à gauche) puis négative (à droite) de 20kV avec ds chacun des cas 1h de polarisation suivie d'1heure de relaxation à 72°C. (a) disque métallisé d'or. (b) disque non métallisé (CA-BW)

La **Figure IV 10** qui suit donne une vision de ce qui se passe dans le volume du matériau. Nous avons cette fois ci élargi la représentation à toute la profondeur de l'échantillon, et renforcé le contraste des couleurs. Cette mise en forme révèle une progression de charges négatives en provenance de la cathode - initialement des

homocharges négatives - en direction de l'anode, qu'elles semblent atteindre au bout de l'heure de polarisation.

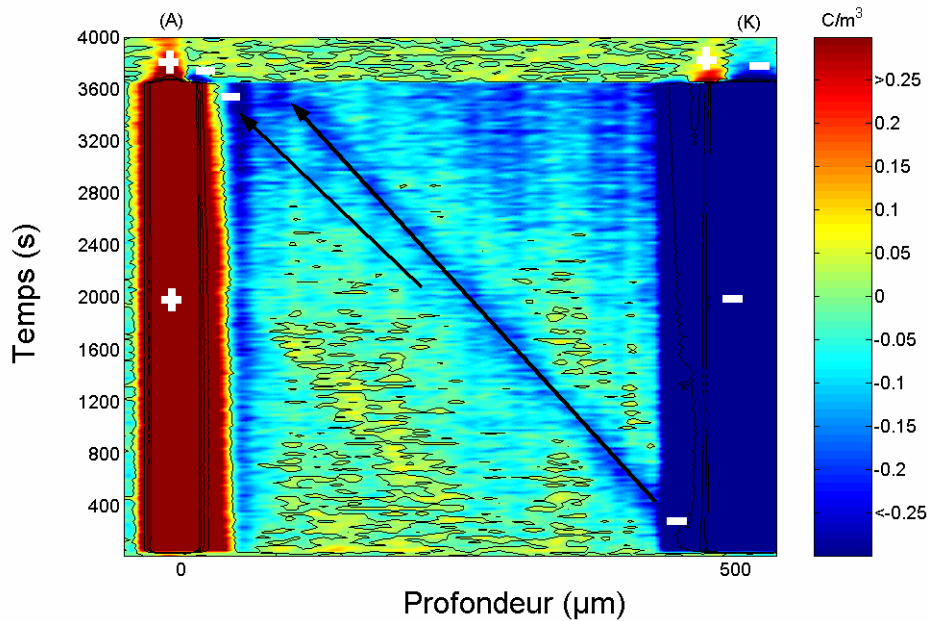


Figure IV 10: Vision cartographique de la charge d'espace focalisée sur l'événement en volume durant l'heure de polarisation à -20kV du disque époxy pur métallisé à l'Or et sous 72°C (CA)

Nous rejoignons là un phénomène déjà observé sur certains polymères tels que le PRC (Polyéthylène réticulé chimiquement) à savoir l'apparition de "paquets de charge". Cette notion est cependant liée à un effet périodique, ce qui n'est pas notre cas pour l'heure d'observation que nous nous sommes impartie. Nous nous en tiendrons donc à qualifier ce phénomène de "front de charge négative". Ainsi ce front de charge aurait une vitesse de progression vers l'anode d'environ 500μm/heure. Enfin, aucune trace de transit de charge positive (par analogie) n'a pu être remarquée. Un transit peut cependant avoir lieu de façon plus diffuse ce qui le rendrait plus difficile à mesurer.

Dans l'hypothèse où le développement des hétérocharges révélées **Figure IV 9** se ferait par transit en provenance des électrodes opposées, nous proposons (**Figure IV 11**) une autre forme de représentation des résultats contenus dans la **Figure IV 9** afin de comparer les dynamiques de croissance des hétérocharges à partir d'une représentation de la densité en un point appartenant à la zone d'influence (électrode) en fonction du temps de polarisation.

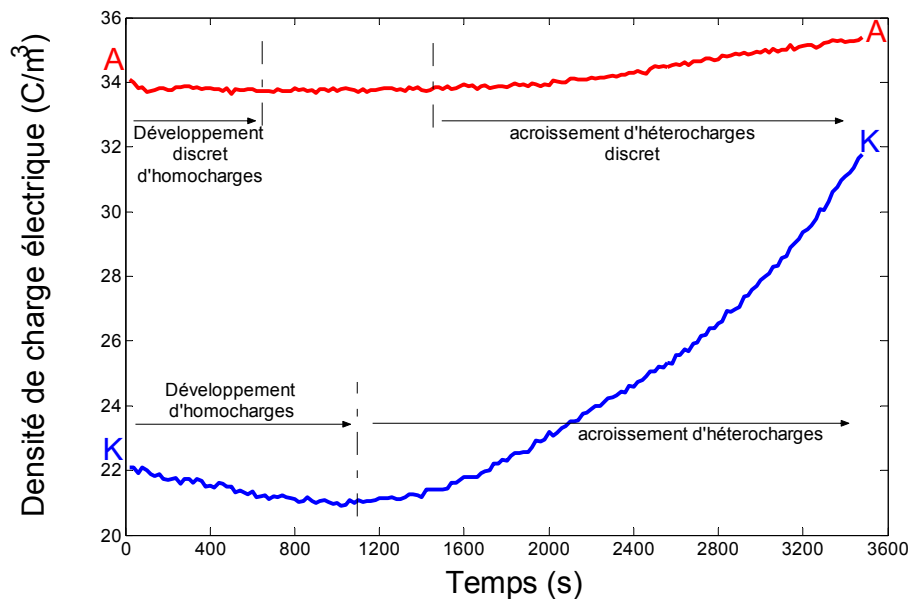


Figure IV 11: Densité de la charge électrique (en valeur absolue) prélevée en un point des zones présumées électrodes à partir des mesures présentées Figure IV 9 (CA)

Nous observons en K une diminution en valeur absolue de la charge d'influence qui peut s'expliquer par un développement d'homocharge au voisinage de K, puis un fort accroissement de la charge d'influence qui peut s'expliquer à son tour par une désertion de l'homocharge et/ou par l'apparition progressive des hétérocharges en K. Concernant la charge d'influence en A, il semble que la légère diminution de la charge d'influence corresponde à un développement discret de l'homocharge. Un accroissement de la charge d'influence en retard sur celui de K est par la suite observé, ce qui témoignerait de l'apparition progressive d'hétérocharge en retard sur l'autre phénomène en A. L'origine de ces hétérocharges pourrait être liée au transit de charge négative vers A observé **Figure IV 10**. Notons enfin que par cette méthode d'analyse, nous sous-estimons les homocharges, puisque la polarisation lente à un effet inverse sur la charge d'influence.

Voici en conclusion de ce paragraphe une proposition phénoménologique de la charge d'espace en environnement chaud (72°C): un développement d'homocharge semble s'opérer en début de polarisation, puis s'effacer au profit d'une hétérocharge dont la présence se confirme dans les premiers instants de la relaxation. Les phénomènes semblent s'étendre plus en volume dans l'échantillon non métallisé. Enfin, une progression en volume d'un front de charge négative a été observée en

direction de l'anode, ce qui laisse supposer que l'hétérocharge soit issue d'un transit de charge en provenance de l'électrode opposée.

3.2 Effet du champ

Aucune charge d'espace hors effet de champ électrique n'a été constatée dans les disques époxy étudiés. Le processus de fabrication ne semble pas apporter de charge électrique en quantité suffisante pour être ainsi mesurée...

Afin d'évaluer l'impact du champ électrique sur la croissance d'homocharges, nous avons appliqué des contraintes électriques croissantes par pas de 2kV avec retour à 0V, à raison de 10min par palier, de 2 à 10kV. Suivant cette cadence, nous nous assurons ainsi d'être dans une situation où le développement d'homocharges est prépondérant. Voici représenté **Figure IV 12**, deux profils extraits du total des profils de charge d'espace enregistrés à fréquence de 1/20s au cours du cycle de contrainte.

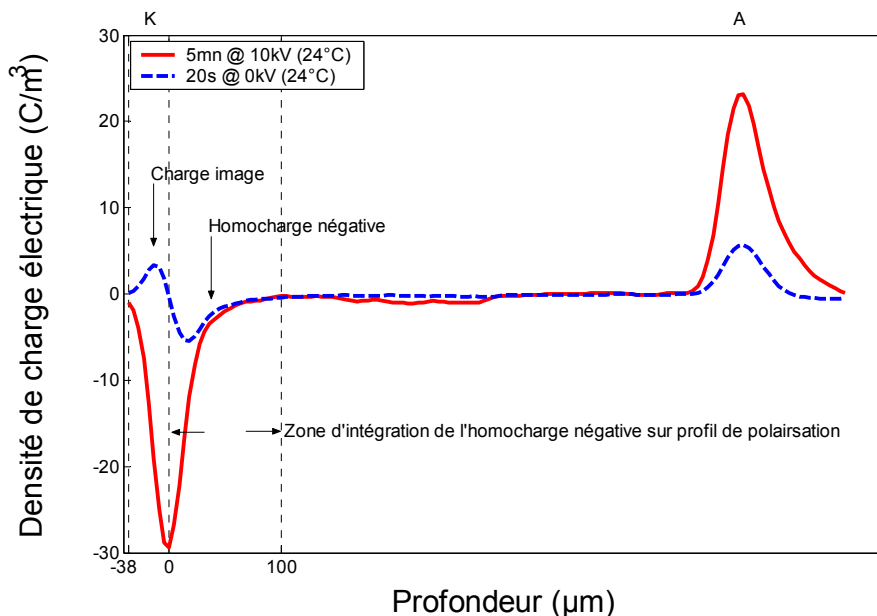


Figure IV 12: Profils de la charge d'espace obtenus sur la base d'un disque époxy non métallisé d'épaisseur 0.5mm, soumis à une polarisation 10kV suivie de 0V à 24°C (CI)

L'homocharge en question, se dissipe beaucoup trop vite en relaxation et notamment à 72°C, nous avons donc choisi d'estimer la quantité d'homocharge

négative sous polarisation, avec les précautions d'usage que cela implique. Nous avons pris comme frontière artificielle (cf. notions de résolution Chapitre II) l'inversion de charge sur un profil en relaxation qui symbolise la frontière entre charge image et charge piégée (ici homocharge négative). Une deuxième limite d'intégration a été définie en volume au point où cette charge n'était plus significative. Nous présentons sur la **Figure IV 12**, la position des limites d'intégration de la charge d'espace. Ces limites ont été conservées pour les essais à 72°C effectués consécutivement sur le même échantillon pur. D'autres limites, définies selon le même principe, ont été utilisées pour la caractérisation à deux températures sur l'échantillon chargé. Il est vraisemblable que la charge ainsi intégrée englobe une fraction (ici $\leq 50\%$) de la charge de polarisation. Nous avons reporté l'évolution de cette dernière au côté des charges intégrées afin d'évaluer la part d'homocharges (**Figure IV 13**).

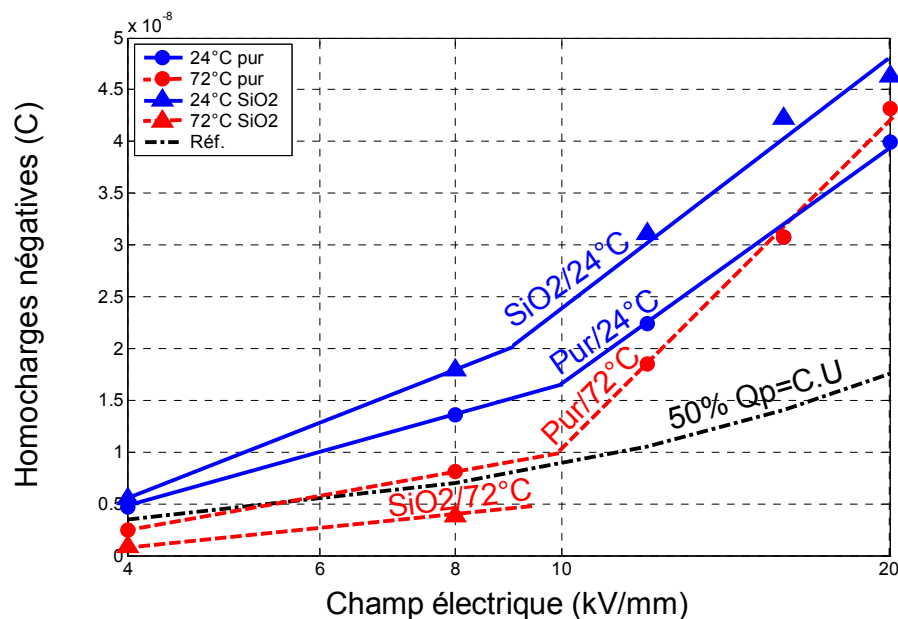


Figure IV 13: Représentation en fonction du champ électrique, des homocharges négatives intégrées sur les profils de charge d'espace au bout de 5min de polarisation aux températures de 24°C et 72°C. Les disques époxy ainsi caractérisés ont une épaisseur de 0.5mm, sont chargés à 60% de SiO₂ ou purs et sont exempts de métallisation (CI-CJ)

L'apparition d'homocharge négative se fait vraisemblablement dès les plus bas champs (4kV/mm), mais il semble cependant qu'un seuil avoisinant les 10kV/mm marque le début d'un accroissement plus prononcé. L'augmentation de la température semble limiter l'apparition d'homocharge. Cette diminution apparente et relative de la charge d'espace, pourrait être le fait d'un transport en volume de la

charge injectée, galvanisé par la stimulation thermique. Concernant l'effet de la charge minérale, des tendances sont observables, mais différentes selon la température. Enfin, il est difficile de dire si une homocharge est effectivement en progression avec le champ électrique dans le cas du disque chargé et thermostaté à 72°C.

4. Cas de rupture et effet du long terme

4.1 Claquage électrique

Au cours des expériences de caractérisation de l'homocharge à 72°C sur des disques époxy chargés au SiO₂ (**Figure IV 13**), nous n'avons pas pu atteindre les 10kV car un événement non recherché a été observé: le claquage. Nous présentons **Figure IV 14** l'évolution des profils de charge d'espace enregistrés dans le cas de figure à l'instant évoqué et ce jusqu'à la phase de claquage.

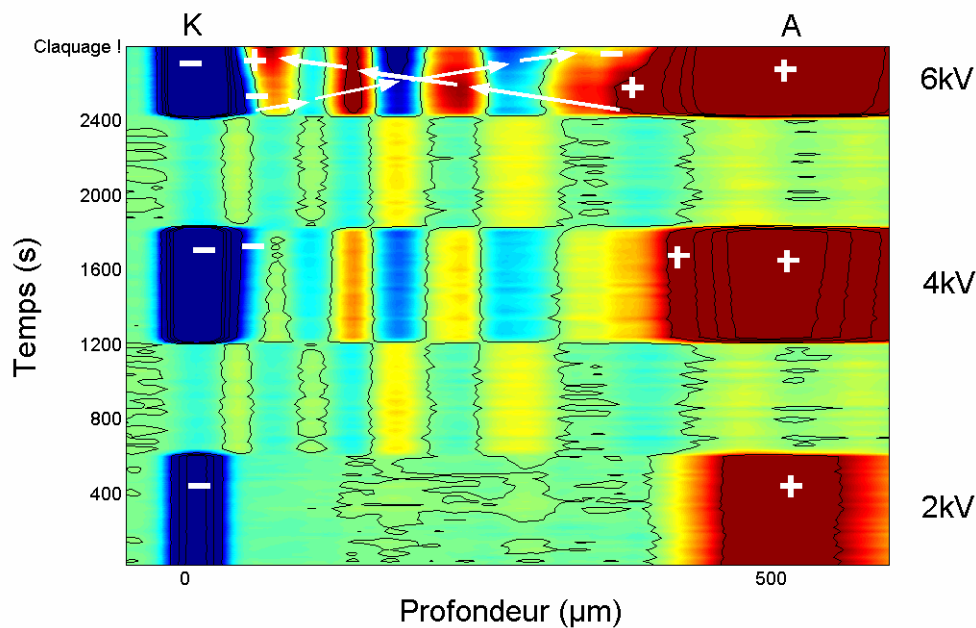


Figure IV 14: Vision cartographique de la charge d'espace, dans un disque époxy exempt de métallisation- chargé à 60% de SiO₂ - d'épaisseur 0.5mm, durant des polarisations progressives allant jusqu'au claquage, avec apparition dans les derniers instants d'hétérocharges. 72°C (CJ)

Il semble qu'une croissance d'homocharge ait lieu dès 4kV en plus du phénomène de polarisation. Dans le volume, les zones alternées de charges

positives et négatives, de densités croissantes avec le champ appliqué, pourraient être l'expression d'une accumulation de charges aux abords des grains de silices (cf. § 2.2). L'événement important de cette expérience réside dans les derniers instants avant le claquage durant le palier à 6kV, où nous observons en l'espace de 5min une soudaine croissance d'hétérocharge en lieu et place de l'homocharge qui disparaît. Si l'hétérocharge a pour effet néfaste de renforcer le champ à l'interface et donc d'encourager une avalanche d'événements dangereux pour l'isolant, une question se pose: son développement était il une cause ou une conséquence du phénomène qui a conduit au claquage ?

4.2 Effets à long terme

Nous avons réalisé des mesures de charge d'espace sur des disques époxy contraints électriquement à moyen et long terme (8, 25 et 40 jours). Compte tenu de la durée de ces essais, nous n'avons pas effectué de répétition d'expériences, ce qui leur aurait donné l'assise scientifique d'usage, mais nous les rapportons car nous considérons qu'ils apportent de nouvelles notions.

La première expérience a été réalisée sur un disque époxy chargé au SiO_2 , auquel nous avons appliqué durant 25J (jours) une contrainte électrique de -10kV à température ambiante. Nous présentons **Figure IV 16** un profil de charge d'espace réalisé durant le 25ième jour de polarisation, puis un deuxième profil réalisé après 15s de relaxation. Ce résultat rejoint le mécanisme à court terme (10min et 1heure) déjà observé à 24°C sur époxy pur (**Figure IV 1 (a)** et **Figure IV 12**) et chargé (**Figure IV 8** et **Figure IV 13**). En effet, nous observons une homocharge sur le profil réalisé sous polarisation, dont l'existence est confirmée lors de la relaxation avec notamment l'expression de son image en A.

En sorte, nous pouvons soupçonner des expériences menées jusqu'alors, que le temps à lui seul (sans effet de température = température ambiante) ne serait pas suffisant pour permettre l'apparition d'hétérocharges successives aux homocharges toujours observées en premier. Ainsi un des facteurs majeurs de la génération de charge d'espace naîtrait d'une conjonction temps / température.

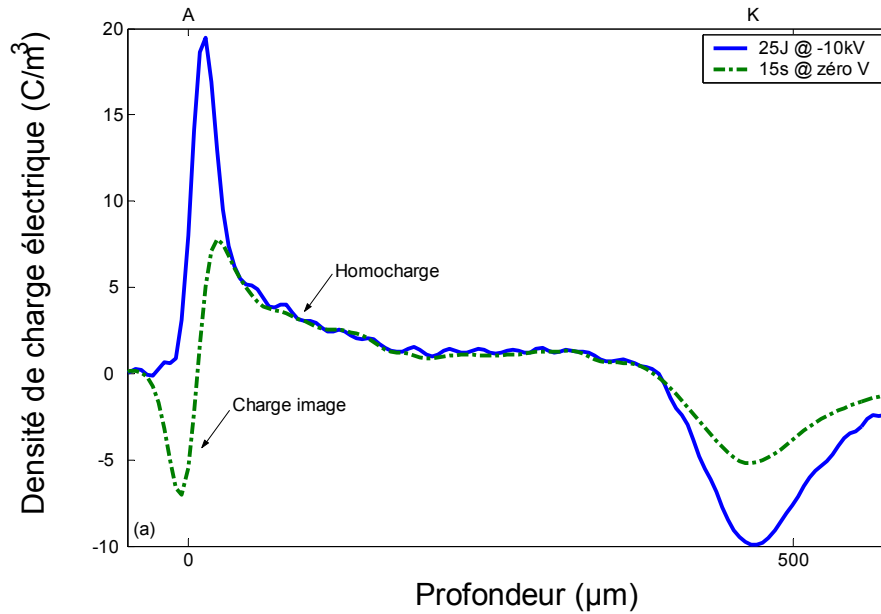


Figure IV 15:

Figure IV 16: Profils de la charge d'espace, réalisés sur un disque époxy exempt de métallisation - chargé à 60% de SiO₂ - d'épaisseur 0.5mm, soumis à une polarisation négative de 10kV durant une période de 25Jours, puis mis en volt off avec enregistrement des premiers instants de la relaxation (CE)

Une deuxième campagne de mesure à moyen et long terme a été réalisée sur un disque époxy pur soumis à une contrainte électrique de 20kV à température ambiante durant 41Jours avec une brève interruption par relaxation à zéro volt au 8ième jour. Un florilège des profils réalisés au cours de cette expérience est proposé **Figure IV 17 (a)** tandis que les profils de champ électrique correspondants sont reproduits **Figure IV 17 (b)**.

Les profils relevés au cours du temps montrent qu'un amas de charge négative se propage lentement vers la cathode. Au cours de sa progression cet amas de charge négative semble cohabiter avec une charge positive plus discrète et placée du côté de l'anode. Durant le même temps il y a une forte croissance d'homocharge en l'anode et une diminution d'une hétérocharge en la cathode. La courte interruption de la contrainte au 8ième jour ne semble pas perturber le scénario à l'instant évoqué. Une autre lecture possible de ces profils consisterait à considérer cette charge centrale comme un effet de polarisation interfaciale dû à un gradient de polarisation qui pourrait être imputable à une diffusion de matière polaire au sein du matériau. Mais deux raisons viennent freiner cette hypothèse: premièrement la marque d'un

gradient de polarisation implique qu'une charge négative soit en regard avec la face anode et qu'une charge positive soit en regard avec la cathode, hors nous ne sommes pas en présence de ce signal caractéristique, nous disposons même de son expression inverse, deuxièmement la forme d'une diffusion est plutôt celle d'une goutte d'eau inversée que d'un front de charge comme en témoignent nos profils.

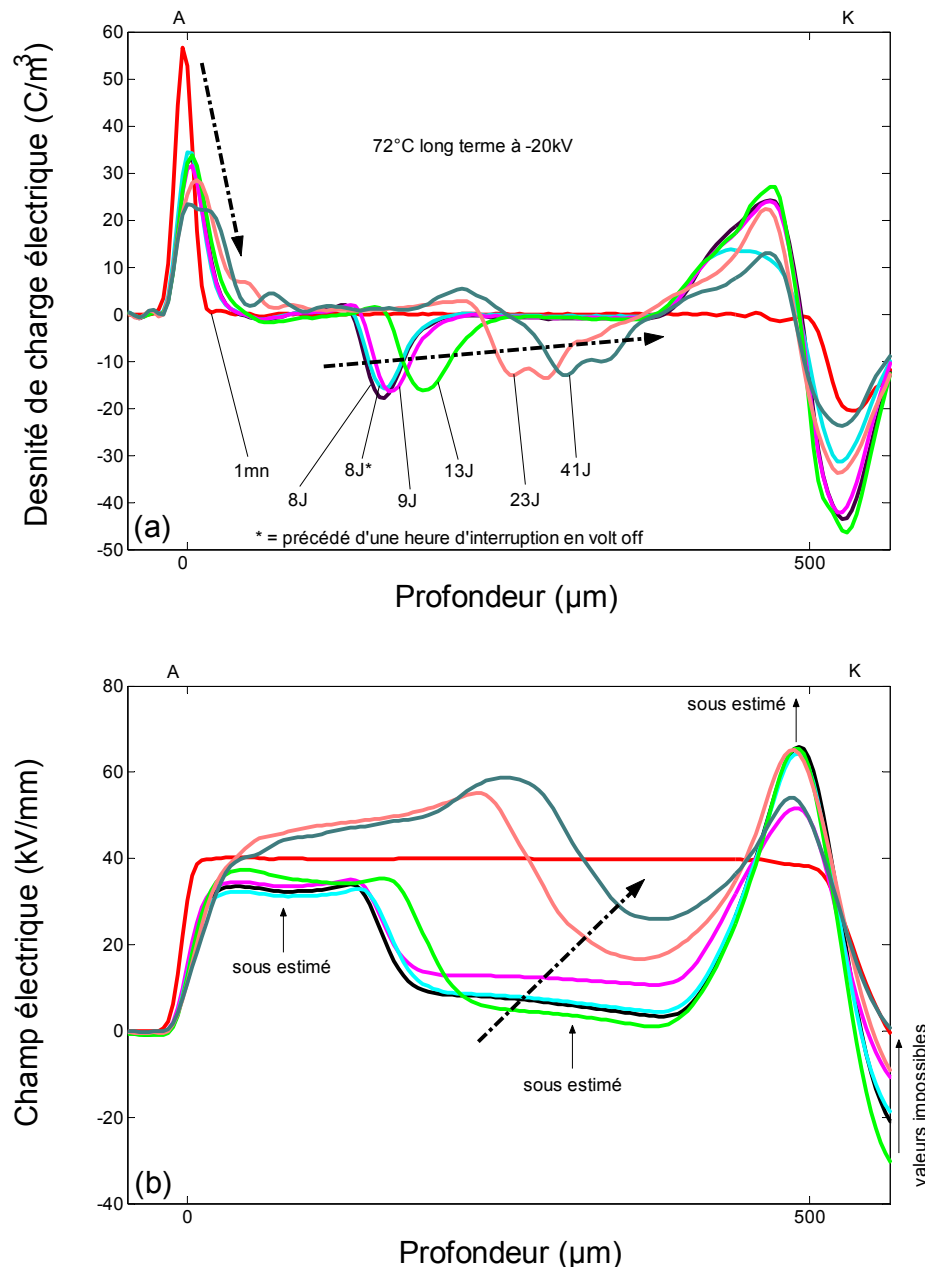


Figure IV 17: Profils de la charge d'espace (a) et de champ électrique macroscopique (b), obtenus sur la base d'un disque époxy métallisé d'or, d'épaisseur 0.5mm, soumis à une polarisation négative de 20kV et une température de 72°C durant une période de 40jours (CA)

Les champs électriques reproduits **Figure IV 17 (b)** ne permettent pas d'expliquer la progression de l'amas de charges négatives vers la cathode. De plus, une anomalie est remarquée sur les champs électriques calculés sur la base des profils de charge d'espace. En effet les champs électriques s'éloignent du niveau zéro physiquement attendu en K (champ nul attendu dans tout conducteur en équilibre électrodynamique). Les quantités de charges révélées dans cette expérience sont susceptibles de rendre fortement inhomogène la polarisation du matériau, ce qui pourrait engendrer plusieurs niveaux d'électrostriction inhérents à des gradients de polarisation. Ceci constituerait la raison principale pour laquelle le champ électrique, calculé sur la base des profils de charge, est physiquement incohérent.

Enfin, voici représenté l'évolution des profils de charges enregistrés durant la première heure de relaxation consécutive au huitième jour de polarisation **Figure IV 18 (a)** et au 41ième jour **Figure IV 18 (b)**.

Lors de la relaxation intervenue au 8ième jour, on observe une dissipation en 1heure de la totalité de la charge d'espace. L'amas de charge négative semble fuir vers la cathode puis être stoppée par la barrière d'hétérocharge positive. Une partie de l'homocharge en A semble se diriger en lieu et place de l'amas de charge négative en complément d'une charge positive qui semblait cohabiter avec cet amas négatif. Enfin nous retrouvons aux électrodes les charges influencées par une telle redistribution. A l'issue du 41ième jour, la relaxation conduit à un comportement légèrement différent: une partie de l'amas de charge négative reste en place et se dissipe lentement et l'amas de charge positive qui lui est confiné et qui est observé sous polarisation, se dissipe plus lentement.

La **Figure IV 18 (a)** montre qu'après une heure de court-circuit, la charge a pratiquement disparu. Cependant, dès la mise sous tension, on retrouve la charge au coeur de l'échantillon et globalement le même profil qu'avant le court-circuit (**Figure IV 17 (a) à 8J et 8J***). Ceci laisse penser que le court circuit a permis une réorganisation des charges mais manifestement pas leur évacuation, en complément de quoi l'on pourrait imaginer que des canaux préférentiels de conduction auraient été mémorisés par l'échantillon (à l'image du "streamer" précédant la foudre).

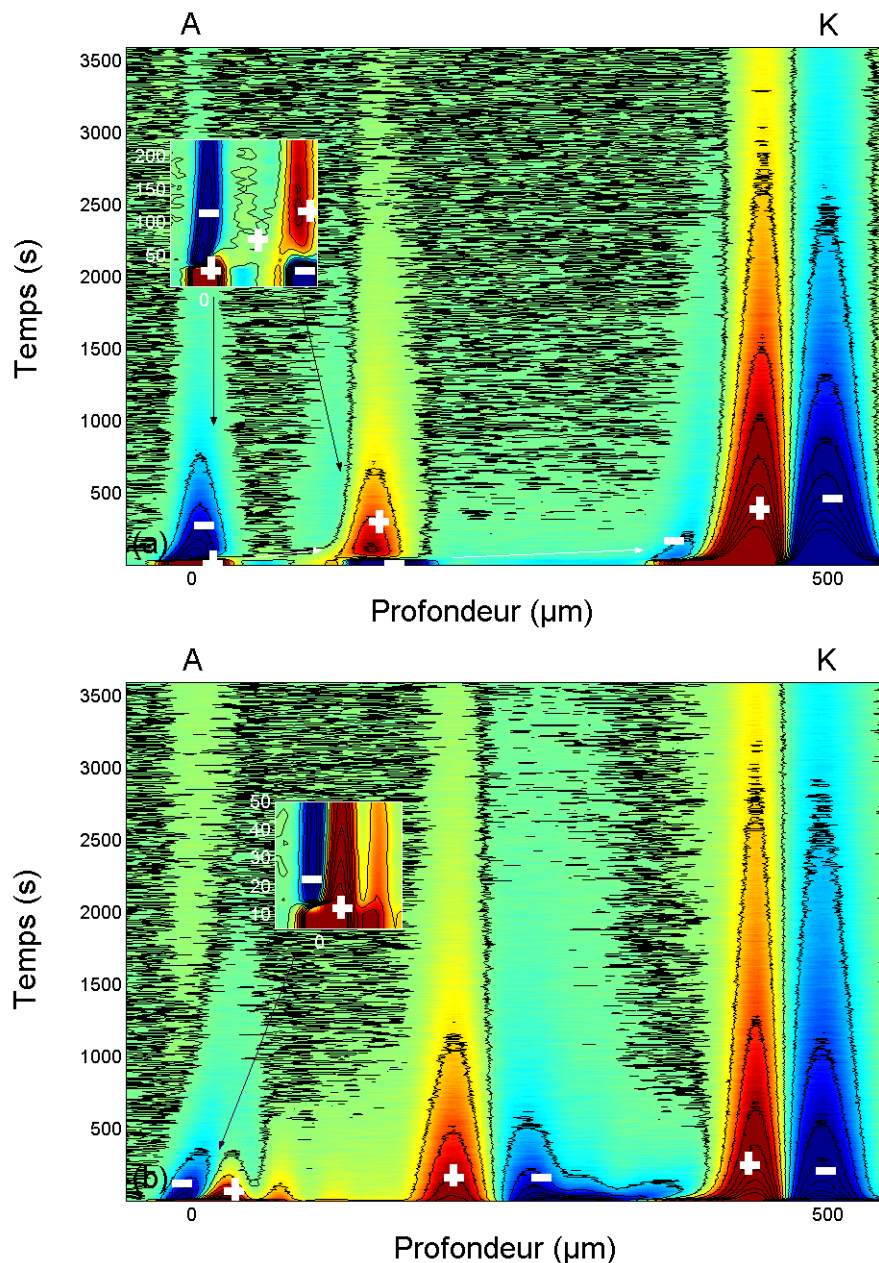


Figure IV 18: Vision cartographique de la charge d'espace, obtenue sur la base d'un disque époxy métallisé d'or, d'épaisseur 0.5mm, après une polarisation négative de 20kV à 72°C durant 8J (a) puis 41Jours (b) et avec une interruption d'1heure au 8ième jour (CA)

Cette dernière expérience, à défaut d'être complètement expliquée, montre que le mécanisme de transport des charges d'espace ne se résume pas qu'au seul scénario évoqué au cours de ce chapitre et que le temps et les champs locaux restent des paramètres forts dans la compréhension du processus de génération et de transport de la charge d'espace.

5. Discussion

5.1. Scénario d'apparition et de cheminement de la charge d'espace

Un scénario unique **Figure IV 19**, d'apparition et de cheminement de la charge d'espace au sein de nos disques époxy est rendu possible par l'ensemble des mesures de charges d'espace menées sur des disques époxy métallisés, non métallisés, chargés, non chargés, à température ambiante et à 72°C.

(1) Une développement d'homocharges positives et négatives aurait systématiquement lieu sous l'effet d'un champ électrique relativement faible (dès 4KV/mm puis de façon plus marqué à 10kV/mm) et quelle que soit la température (de 24°C à 72°C) (**Figure IV 13**). La nature de l'interface électrode/isolant semble jouer un rôle important quant à ce premier phénomène. En effet une électrode d'or pulvérisée sur un disque époxy aura tendance à limiter le phénomène d'injection (**Figure IV 1**, **Figure IV 9**). Un phénomène de polarisation lente s'opèrerait parallèlement aux événements précédents et semblerait renforcé par la présence d'homocharge si l'on compare à la polarisation sans homocharges (**Figure IV 5**), ce qui peut s'expliquer par un renforcement des moments dipolaire par accroissement du champ électrique en volume dû aux homocharges. (2) Une migration (**Figure IV 10**) progressive de nos homocharges initiales vers les électrodes opposées (30mn à 72°C) conduirait à la croissance d'hétérocharges (**Figure IV 9**) positives en K puis négatives en A (**Figure IV 11**). Ce phénomène semble très fortement conditionné par la température, puisque il ne semble pas pouvoir exister à 24°C. Ainsi le temps et le champ ne suffiraient pas à eux seul, pour expliquer cette deuxième étape phénoménologique (**Figure IV 3**, **Figure IV 16**).

A cet instant le processus pourrait s'achever par une rupture électrique favorisée par l'existence d'interfaces multiples dues aux grains de silice. Un tel phénomène a été observé à 72°C sur notre composite époxy-SiO₂ (**Figure IV 14**).

(3) À défaut de rupture électrique, le scénario se poursuivrait par une progression des charges négatives qui ont été stockées au voisinage de A, vers K. Dans le même temps la charge positive stockée en K migrerait vers A mais en

quantité plus diffuse ou moins importante. L'ensemble du phénomène pourrait être contrôlé par les champs locaux car l'annulation du champ appliqué (4) ne fait qu'accélérer une partie des cheminements alors entamés.

Il y a dans la littérature des éléments qui renforcent la première étape envisagée, consistant en une injection d'homocharges. Dans ses travaux sur une résine époxy quelque peu différente, Virginie Griseri rend compte d'une injection d'homocharges négatives et positives durant le processus de polarisation **[Griseri-00]**. Au Japon, Takashi Iizuka et al. présentent un comportement similaire sur une résine époxy dont le conditionnement en humidité relative est pris en compte **[Iizuka-99]**. Enfin Christophe Guillermin, qui a travaillé sur des résines époxy de formulation parfaitement identiques aux nôtres, présente des résultats de LIPP ou l'injection de charges négatives et positives à partir des électrodes a été observée, conduisant à la formation d'homocharges avec une accélération à partir de 13kV/mm et dès 55°C **[Guillermin-04]**.

Concernant la progression d'hétérocharge qui suit, la littérature est bien moins exhaustive en la matière. Citons que Virginie Griseri rend compte d'une croissance possible d'hétérocharges à long terme comme d'un phénomène de transport ionique sans toutefois préciser les niveaux de température **[Griseri-00]**. Takashi Iizuka et al. de leur côté, démontrent les effets d'un préconditionnement par l'eau à température ambiante ou en ébullition sur des époxy chargées ou non sur le phénomène de charge d'espace. Il est notamment rapporté que des hétérocharges sont en mesure de se développer sur des résines chargées et préconditionnées à l'eau bouillante **[Iizuka-99]**.

Concernant le scénario du claquage consécutif à une brutale progression de l'hétérocharge, des résultats similaires ont déjà été rapportés sur d'autres matériaux isolants tels que le LDPE **[Matsui-02]**. Rappelons qu'en situation d'hétérocharge, nous pouvons envisager un effet d'emballement de l'injection à l'interface du à un renforcement du champ électrique.

Enfin, nous n'avons pas trouvé à ce jour de résultats similaires à celui de l'ultime processus (3). Nous avons émis l'hypothèse que le champ électrique calculé

était faussé par une polarisation rendue inhomogène de par la forte présence de charges piégées dans l'isolant. L'interruption du champ électrique appliqué donne l'impression d'une accélération du processus observé sous polarisation, ce qui laisse présager que les champs locaux ont un rôle très important vis à vis du phénomène de transport de charge. L'effet mémoire observé au 8ième jour de contrainte électrique, pourrait être dû à l'existence de canaux conducteurs préférentiels qui se seraient formés - à l'image du "streamer" ou d'un phénomène d'arborescence d'eau - durant cette période de 8J de dégradation électrothermique (20kV 72°C).

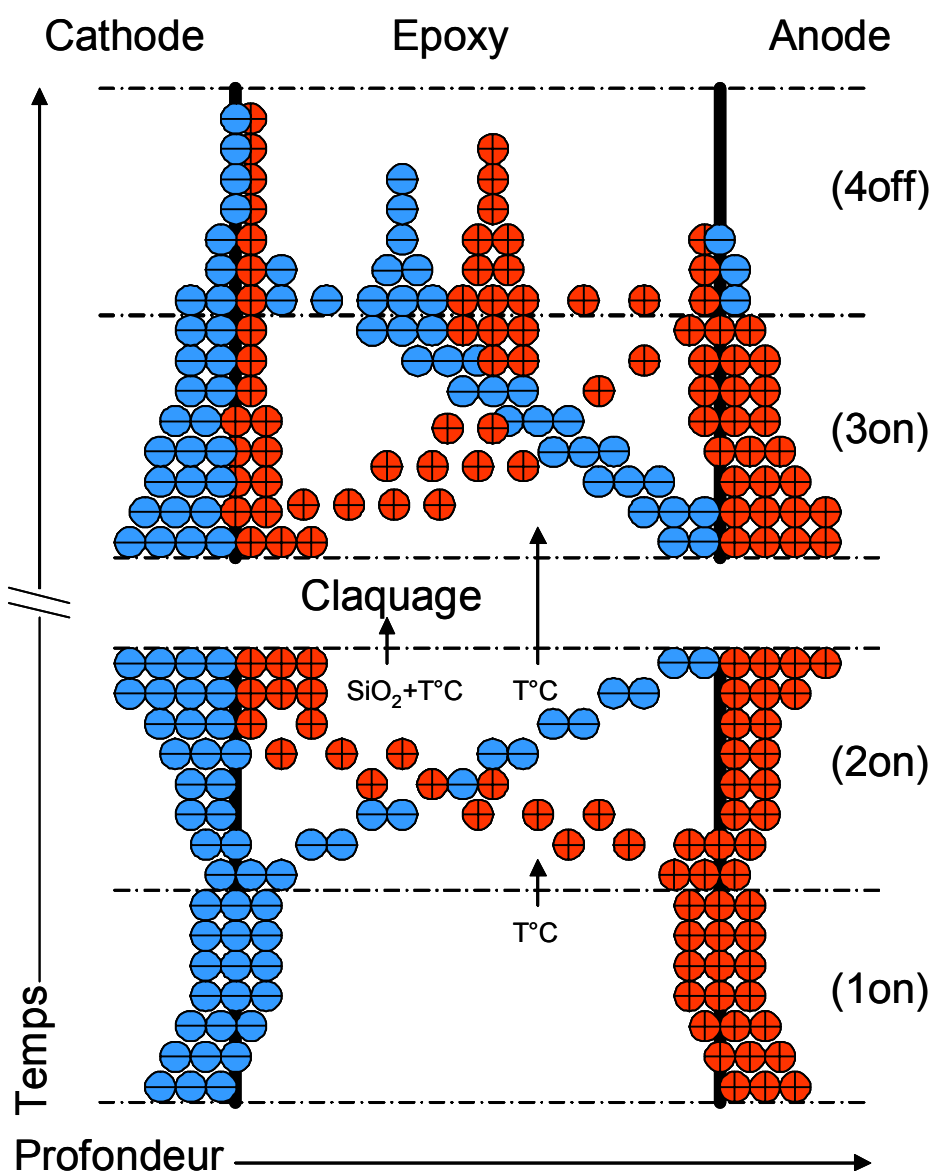


Figure IV 19: Proposition phénoménologique sur l'apparition et le cheminement de charge d'espace dans notre résine époxy (SIMU)

5.2. Effet piézoélectrique du composite époxy/charge minérale

Il a été illustré au cours de ce chapitre un phénomène déjà démontré par d'autres auteurs avec qui nous avons travaillé tel que Stéphane Holé **[Hole-04]**, qu'une matrice époxy composée de charges minérales SiO_2 (type quartz) donnait lieu à des ondes acoustiques ou à une influence électrique aux électrodes respectivement par stimulation électrique ou acoustique des grains de quartz contenus dans le composite époxy. Autrement dit les grains de quartz (connus pour leur piézoélectricité) encapsulés dans une résine époxy donnent naissance à un composite au comportement piézoélectrique. Ainsi une mesure de charge d'espace sur nos disques époxy composites, par technique LIPP peut notamment donner lieu à un signal électrique aux électrodes par excitation mécanique, inversement une mesure de charge d'espace par technique PEA peut notamment donner lieu à un signal acoustique par stimulation électrique.

Dans la mesure où cette piézoélectricité semble dépendre exclusivement du niveau de stimulation mécanique ou électrique, l'exploitation de telles techniques de mesures de charge d'espace dites perturbatrices, reste possible puisque la contribution piézoélectrique reste identifiable. Mais concédons que d'autres propriétés inhérentes à la propagation acoustique dans un milieu à multiples propriétés acoustiques peuvent donner lieu à des effets fantômes, ne nous permettant pas ainsi de soupçonner l'existence de certaines charges d'espace localisées **[Hole 04]**.

5.3. Hypothèse sur la nature des charges électriques impliquées

Nous avons réalisé une expérience d'irradiation électronique des disques époxy dans le cadre d'un travail sur la PEA **[Gallot-lavallee-04b, Griseri-02]**. Il nous apparaît à présent que cette expérience peut nourrir la discussion sur l'origine de la charge observée dans cette résine époxy. En effet nous avons constaté que les électrons implantés par irradiation au cœur du disque époxy, ne se relaxaient pas aussi rapidement que les charges induites par les facteurs champ électrique/température au cours des expériences présentées dans ce chapitre. En

effet lorsqu'une charge de l'ordre de -10C/m^3 est induite par effet de champ électrique, cette charge disparaît dans l'heure qui suit la relaxation, tandis qu'une même quantité de charge électronique implantée par irradiation semble quasi inchangée 5h après.

Cet élément nous suggère que des charges ioniques puissent être à l'origine de la charge d'espace développée par effet électrothermique dans le volume de l'époxy, que nous avons observé au cours de ce chapitre. L'alternative est que les électrons et trous engendrés par effet électrothermique s'accompagnent d'une détérioration de l'isolant impliquant des canaux préférentiels à l'image du streamer, ce qui expliquerait alors pourquoi ces charges se dissipent aussi rapidement. Enfin nous savons qu'en s'oxydant (cf. Chapitre III), ces époxy deviennent plus hydrophiles (multiplication des anhydrides) ce qui à pour conséquence d'accélérer la diffusion de l'eau et donc l'hydrolyse de l'époxy qui l'accompagne **[Le Huy-90]**. Nous ne disposons pas d'avantage d'information concernant l'effet de l'oxydation de l'époxy en terme de charge d'espace ainsi que celui de l'hydrolyse, mais il nous apparaît troublant que l'eau semble conditionner le développement d'hétérocharges **[Iizuka-99]**, que l'homocharge semble conditionner l'hétérocharge et enfin que l'oxydation semble conditionner la propagation de l'eau et ainsi l'hydrolyse. D'où notre proposition: L'homocharge observée, très proche de la surface de l'isolant, aurait pour origine une oxydation de l'époxy. L'oxydation galvanisée par la température rendrait plus hydrophile l'époxy. La diffusion de l'eau et son effet d'hydrolyse sur le matériau permettrait le développement des hétérocharges observées à l'issue de l'heure de polarisation...



Chapitre V Absorption, résorption et courant de transport

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des courants électriques en fonction des paramètres température et concentration en charges minérales. Une vision générale sur les propriétés de conduction électrique de nos disques époxy est présentée ce, qui vient ainsi compléter l'information sur les profils de charge d'espace.

1. Influence des conditions de mesure	124
1.1. Comparaison vide secondaire / 1.2bar d'azote	124
1.2. Comparaison 1er cycle / 2ième cycle	126
2. Etude des transitoires de courant	127
2.1. Courant de polarisation et de relaxation	127
2.3. Courants calculés via les mesures de charge d'espace	127
3. Analyse de la conduction	130
3.1. Appréciation dynamique des mécanismes de conduction	130
3.2. Caractérisation I de E en fonction de la température	131
4. Comparaison du courant: époxy pur/époxy chargée SiO₂	135
5. Discussion	137
5.1. Absorption, résorption et courant de transport	137
5.2. Corrélation : mécanismes de conduction / charge d'espace	137
5.3. Influence du renfort SiO ₂	138
5.4. Influence de la température	138

Les résultats présentés au cours de ce chapitre sont d'une part des mesures directes du courant extérieur et d'autre part des courants calculés à partir de profils de charge d'espace acquis au cours du temps et dont l'analyse a été présentée au Chapitre IV. Dans le cas des mesures directes de courant, les disques époxy purs (ou chargés) ont été conditionnés suivant le même protocole conduisant notamment à une pulvérisation d'électrodes d'or suivant une épaisseur de 300Å et une surface de 20cm². Toutes ces mesures ont été enregistrées après avoir effectué un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁶mbar. Consécutivement au vide secondaire, une adjonction d'azote a été faite excepté pour l'étude du cas particulier destinée à jauger l'influence de l'atmosphère sur la lecture des courants. Ainsi qu'il s'agisse d'une expérience réalisée sous vide ou sous azote, le niveau d'assèchement de nos éprouvettes doit être considéré comme identique. Dans le cas des courants calculés sur la base des profils de charge d'espace nous avons réalisé des essais sur disques époxy purs à l'air ambiant, sans métallisation et avec métallisation. La surface d'intégration des charges pour le calcul des courants est de 0.5cm². Soucieux d'uniformiser les résultats nous avons choisi de rapporter toutes les mesures à des densités surfaciques de courant (A/cm²).

Le cycle de contrainte électrique consistait en une application de créneaux de tension d'amplitude croissante allant de 2kV à 20kV par pas de 2kV avec relaxation à 0V entre chaque palier de tension. Les contraintes ou les relaxations duraient chacune d'elles 1h. Le temps global du cycle de contrainte est donc de 20h.

La température a été transmise à l'échantillon par conduction thermique de son support qui est thermiquement contrôlé par la circulation d'un liquide. Enfin le lecteur trouvera dans le Chapitre II de plus amples informations concernant la nature des échantillons et les dispositifs expérimentaux mis en jeux: PEA et Mesures de courants.

Si l'on considère l'échantillon comme un circuit linéaire (pas de charge d'espace), le courant d'absorption, équivalent au courant de polarisation moins le courant de transport, est l'opposé exact du courant de résorption, en l'occurrence le courant de relaxation. Les courants d'absorption et de résorption sont l'expression externe du mécanisme de conduction dipolaire.

1. Influence des conditions de mesure

Afin de mieux appréhender l'interprétation des courants au cours des prochains paragraphes, nous tâchons ici de voir en quoi l'atmosphère d'azote modifie les résultats par rapport aux mesures réalisées sous vide secondaire, mais aussi en quoi la répétition du cycle de contrainte choisi dans ce chapitre peut avoir ou non un effet sur nos courants.

1.1. Comparaison vide secondaire / 1.2bar d'azote

Nous présentons **Figure V 1** les courants mesurés sous vide et les courants enregistrés sous 1.2bar d'azote. La représentation des courants enregistrés tels quels au cours du temps, nous donne une appréciation globale du phénomène de transport, d'absorption et de résorption, mais n'offre pas suffisamment d'acuité pour mener bien loin nos analyses. Il est néanmoins possible de constater que les courants mesurés sous vide semblent plus importants que ceux mesurés sous azote.

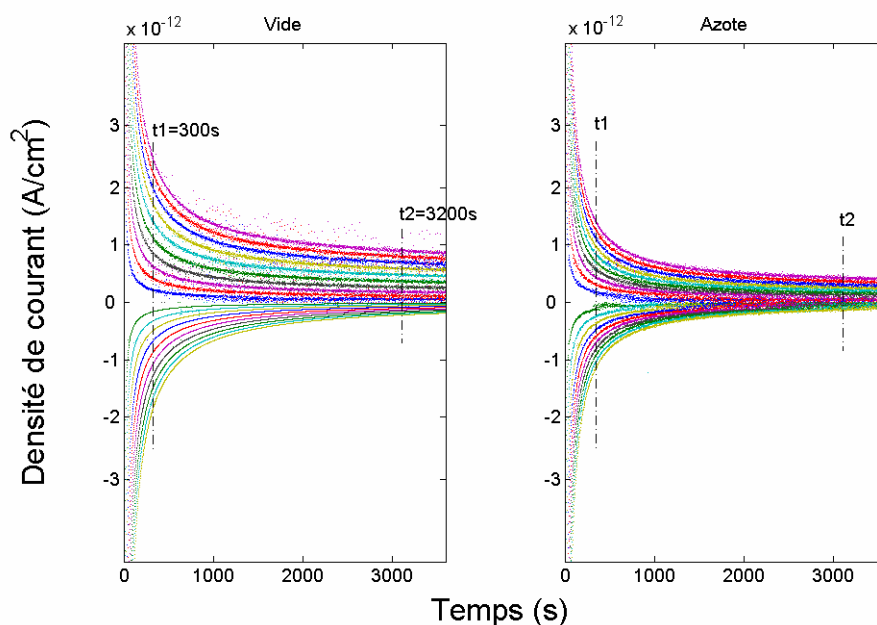


Figure V 1: Courants de polarisation et de relaxation enregistrés au cours du temps de polarisation (valeurs positives) et de relaxation (valeurs négatives), le champ électrique étant appliqué en créneaux incréments de 4kV/mm jusqu'à 40kV/mm (AE3-AH)

Afin de mieux percevoir la phénoménologie de nos courants nous avons choisi une représentation complémentaire (**Figure V 2**) dans laquelle les courants sont représentés en fonction du champ électrique associé à la polarisation ou à la relaxation. Les courants ainsi représentés ont été moyennés autour de deux instants ($t_1=300s$) et ($t_2=3200s$).

Nous notons que le courant de polarisation sous azote est environ 1.5 fois inférieur au courant de polarisation mesuré sous vide. Nous observons que les courants restent quasi proportionnels au champ électrique appliqué (en polarisation comme en relaxation associée).

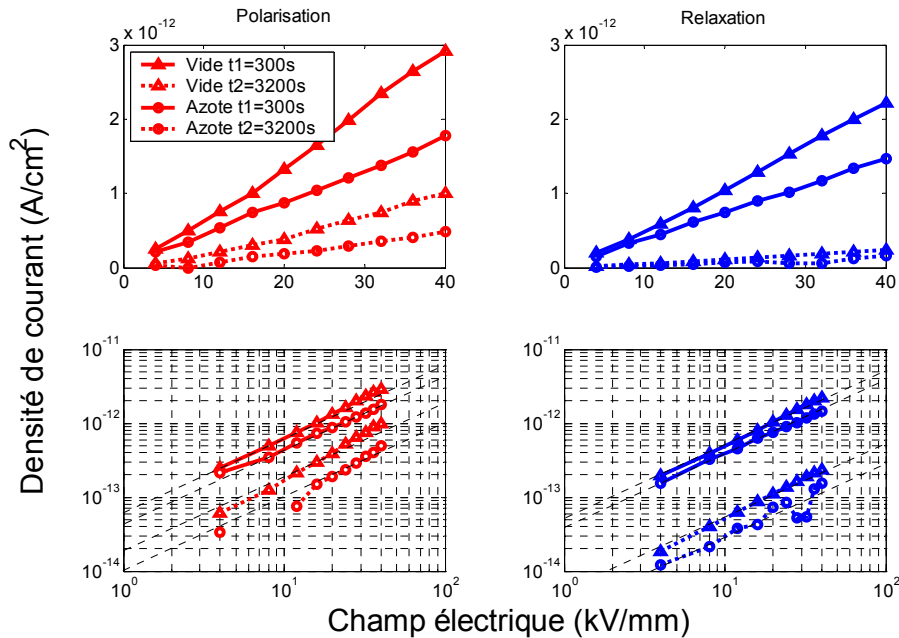


Figure V 2: Courants enregistrés aux instants $t_1=300s$ (trait plein) et $t_2=3200s$ (pointillé) d'un cycle de polarisation/relaxation d'1h/1h. Comparaison des courants enregistrés sous 1.2bar d'azote (cercles) avec ceux enregistrés sous vide secondaire (triangle) à 20°C (AE3-AH).

Pour une maîtrise de la température par conduction thermique nous sommes contraints d'utiliser un gaz assurant le transfert thermique. Nous avons décidé que les travaux de caractérisation vs la température seraient opérés sous atmosphère d'azote suivant une procédure identique à celle étudiée au cours de ce paragraphe, sauf précision contraire.

1.2. Comparaison 1er cycle / 2ième cycle

Nous rappelons que le cycle de contrainte utilisé au cours de ce chapitre pour permettre la représentation dite en "I de V", consiste en une montée progressive en tension par pas de 2kV avec une limite de 20kV, chaque palier étant marqué d'une heure de polarisation puis suivi d'une heure de relaxation (0V). Nous présentons en **Figure V 3** une comparaison des courants issus du premier et du deuxième cycle de contrainte consécutif.

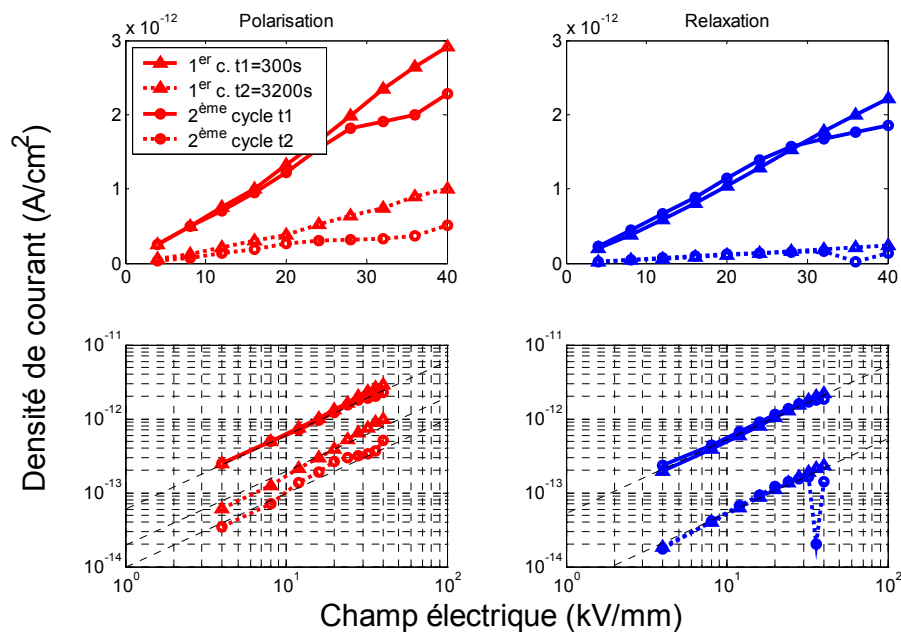


Figure V 3: Courants de polarisation et de relaxation enregistrés aux instants $t_1=300s$ (trait plein) et $t_2=3200s$ (pointillé). Comparaison des courants enregistrés en premier cycle (triangle) et en deuxième cycle consécutif (cercle) vers $20^\circ C$ et sous vide secondaire (AE3)

La lecture de ces résultats nous montre qu'un faible effet mémoire modifie le deuxième cycle. La tendance globale est celle d'une légère diminution du courant avec la répétition du cycle. Le phénomène se révèle plus particulièrement sous polarisation.

Ainsi tous les résultats suivants sont extraits des premiers cycles de contrainte afin de s'affranchir des effets présentés au cours ce paragraphe.

2. Etude des transitoires de courant

2.1. Courant de polarisation et de relaxation

Voici (**Figure V 4**) le réseau de courants transitoires associé à la contrainte de 16kV/mm et suivant les températures allant de 20 à 72°C.

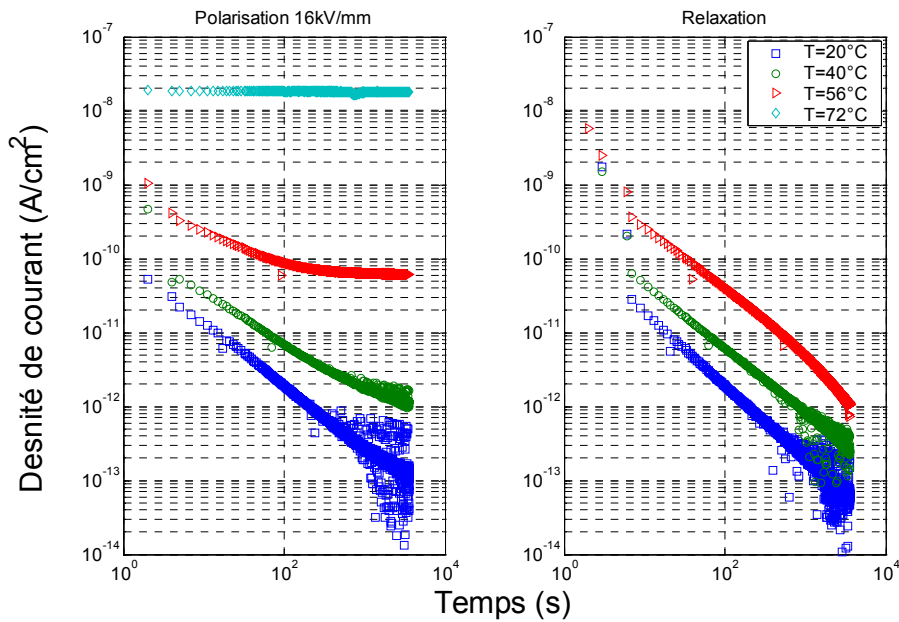


Figure V 4: Courants de polarisation et de relaxation enregistrés au cours du temps de polarisation (à gauche) et de relaxation (à droite) pour une contrainte de 16kV/mm et des températures de 20, 40, 52 et 72°C sous azote (BG-BF-BK-BH)

Ce réseau révèle dans quelle mesure la température agit sur le courant transitoire. Il met notamment en évidence une domination du courant de transport sur le courant d'absorption, avec l'augmentation de la stimulation thermique. Nous observons à 56°C, une chute du courant de relaxation à temps long, ce qui témoigne que le mécanisme de conduction dipolaire n'est pas le seul contributeur du courant de relaxation, nous pourrions y voir là la marque d'une relaxation de charge piégée.

2.3. Courants calculés via les mesures de charge d'espace

Dans la **Figure V 5** suivante, nous rapprochons une mesure de courant externe faite sous un vide secondaire à celle d'un courant dipolaire calculé sur la base d'un réseau de profils de charge d'espace enregistré dans le temps. Les conditions sont similaires du point de vue de la contrainte électrique, à savoir: 1 heure de

polarisation à 20kV suivi d'1 heure de relaxation, mais concernant l'atmosphère, la différence réside dans le fait que les mesures de charge d'espace ont été effectuées à l'air, en opposition à celles de courant externe mesuré sous vide secondaire. Le courant dipolaire calculé à partir des profils de charge dérive de la charge de polarisation intégrée dans le temps que nous avons déjà présentée au cours du Chapitre IV. **Figure IV 5 (b)**. Les courants issus des charges d'espace sont obtenus après dérivation des charges intégrées dans le temps et préalablement "fittés" à une loi exponentielle arbitraire. On évalue ici le courant permanent à $1.4 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$.

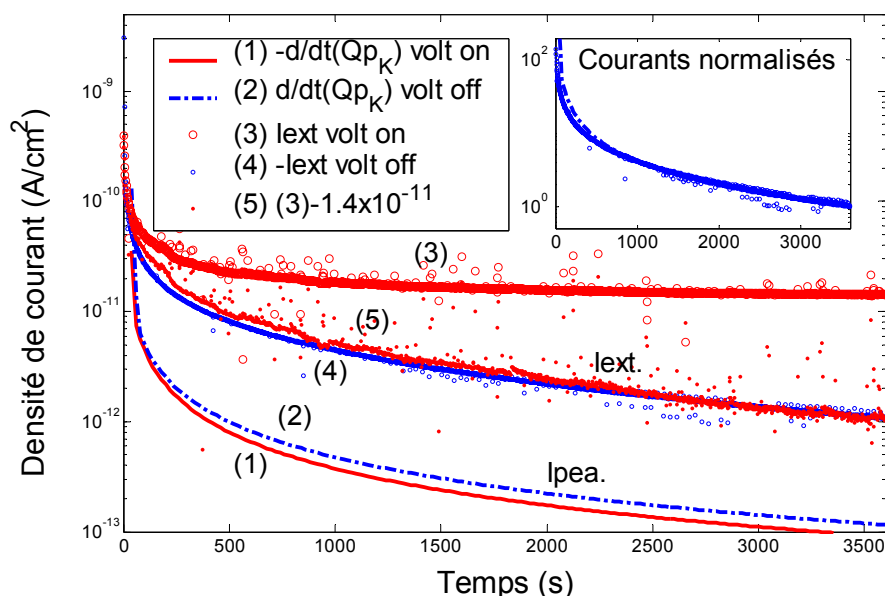


Figure V 5: Courants externes mesurés (3, 4) suivant une contrainte de 20kV d'1 heure suivi d'une heure de relaxation au côté de courants extraits des profils de charges d'espace mesurés (1, 2) dans les mêmes conditions à l'exception de l'atmosphère. (BD BI)

Les tendances qualitatives des courants extraits de nos mesures de charge d'espace comparées aux courants externes mesurés de façon classique, semblent assez proches, mais en contre partie, le courant externe supplante le courant issu de notre calcul d'environ un ordre de grandeur. La suppression peut diminuer la conduction ionique et augmenter la conduction électronique [Bui Ai-84]. Dans l'hypothèse où le transport électronique prédomine sur le ionique, il est envisageable que la charge de polarisation soit sous estimée à cause de l'influence d'un flux électronique de conduction, mais concédons que ce phénomène n'a été observé par Bui Ai et al. qu'en situation de fortes suppressions (équivalentes aux contraintes sous-marines supportées par les câbles hautes tensions). Une autre possibilité serait que la température ait été plus importante que lors de la mesure PEA. Mais nous

pensons au contraire que la température de l'essai sous vide était légèrement inférieure à celle de la mesure PEA ou tout ou moins trop proche pour engendrer une telle différence. A défaut, devons nous voir en cette différence quantitative non négligeable, que la méthode utilisée pour extraire des courants à partir de profils de charge d'espace, n'est pas suffisamment robuste pour produire des résultats quantitativement cohérents.

Dans la **Figure V 6** suivante, nous voulons représenter la différence quantitative de courant entre un échantillon métallisé à l'or et un autre exempt de toute métallisation. Ces courants ont été extraits des charges intégrées sur la base de profils de charge d'espace déjà présentés au cours du Chapitre IV **Figure IV 5**, ils intègrent le mécanisme de conduction dipolaire (le déplacement électrique du vide étant infiniment plus bref $\tau_v = RC_0 \ll \tau_d$) et d'injection de charge d'espace éventuelle.

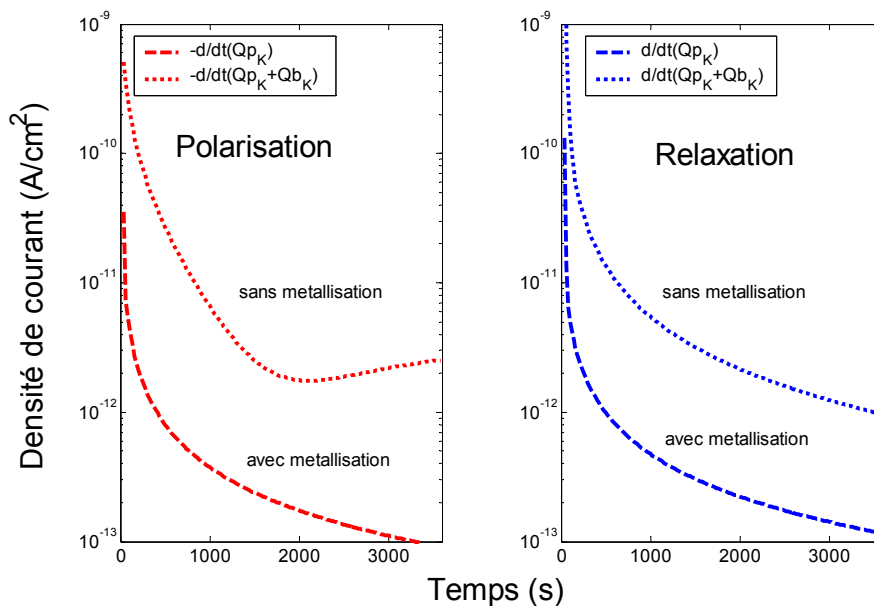


Figure V 6: Comparaison de courants extraits de mesures de charge d'espace effectuées à partir d'une résine époxy métallisée à l'or vis-à-vis d'une autre non métallisée (AX BD)

C'est ainsi que nous observons des courants transitoires plus importants dans le cas où l'échantillon est exempt de toute métallisation, et ce en polarisation comme en relaxation. Ce phénomène pourrait trouver son explication dans le fait que l'or ainsi rapporté puisse agir comme une barrière d'injection, puisqu'il a été observé une forte croissance d'homocharges dans le cas de l'époxy non métallisée.

3. Analyse de la conduction

3.1. Appréciation dynamique des mécanismes de conduction

La **Figure V 7** représente la différence du courant de polarisation avec le courant de relaxation au cours du temps. Dans l'hypothèse où le courant de relaxation serait uniquement le fait de la conduction dipolaire (résorption), alors nous aurions représenté le courant de transport et à long terme le courant permanent.

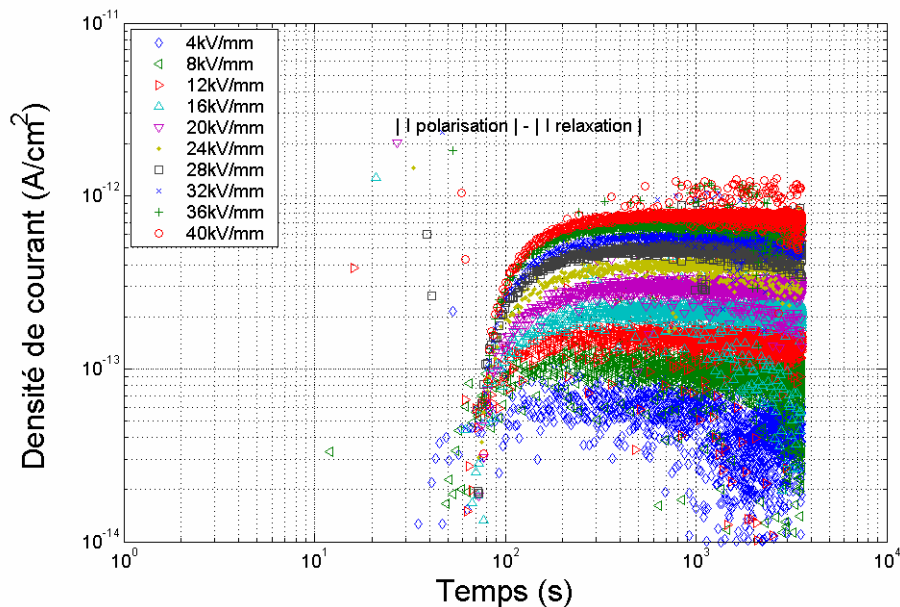


Figure V 7: Différence des courants de polarisation et de relaxation au cours du temps pour des valeurs de champ électrique allant de 4kV/mm à 40kV/mm à température ambiante et sous vide secondaire (AE3)

Nous observons des courants fortement transitoires dans les 300 premières secondes. Les courants de relaxation semblent dominer les courants de polarisation, dans les 30 à 80 premières secondes. On observe par la suite une pseudo stationnarité puisqu'un affaissement est visible vers les temps longs (à partir de 1000s).

Le dit "courant de transport" est négatif dans les 30 à 80 premières secondes, or ceci est contraire à tous les mécanismes de conduction que comporte le courant de transport (effets 1 à 7 récapitulés dans le **Tableau I 1**). Ainsi ce courant ne semble pas être le courant de transport et le courant de relaxation ne semble pas être uniquement le fait d'une contribution dipolaire.

La domination initiale des courants de relaxation sur les courants de polarisations, pourrait signifier que le complément du courant d'absorption (cad. les conductions 1 à 7 récapitulés dans le **Tableau I 1**), est transitoirement moins important que le courant complémentaire au courant de résorption. Il pourrait s'agir notamment d'un phénomène de dissipation de la charge d'espace (homocharges), plus rapide que sa formation. Notons cependant qu'aucune croissance de charge d'espace n'est décelable par mesure PEA à température ambiante, à l'air ambiant et sur époxy métallisé à l'or. Une autre hypothèse consisterait à dire qu'une dissipation des charges électriques non piégées se produise dans les premiers instants de la relaxation sous l'effet des champs induits par une polarisation rémanente, et ce de façon plus rapide que les transits de charge électrique qui s'opèrent durablement lors de la polarisation.

La croissance du courant avec le champ appliqué reste cohérente avec l'idée d'une contribution au courant par (l'un des) ou (les) mécanismes de conduction 1 à 7 récapitulés dans le **Tableau I 1**. Et enfin la diminution du courant de transport à partir de la 1000^{ième} seconde pourrait correspondre à une diminution du courant de charge d'espace et/ou d'autres mécanismes de conduction durant la polarisation.

3.2. Caractérisation I de E en fonction de la température

Voici rassemblé dans la **Figure V 8** l'ensemble des courants (prélevés autour de $t_2=3200s$) en fonction des champs électriques appliqués et de la température. Les données en relaxation ne sont pas présentées pour $T=72^\circ C$, dû à un problème d'offset sur la mesure.

On observe que les courants de relaxation sont faibles par rapport aux courants de polarisation et qu'ils ont une pente régulière égale à 1 (en coordonnées log/log). Les allures des courbes **Figure V 8 (a)** sont donc par approximation représentatives des dits "courants permanents". Nous représentons en trait d'axe les asymptotes de chacune des courbes ainsi que leur coefficient directeur. Notre proposition phénoménologique sur les différentes zones de conduction apparaît en traits pointillés verts.

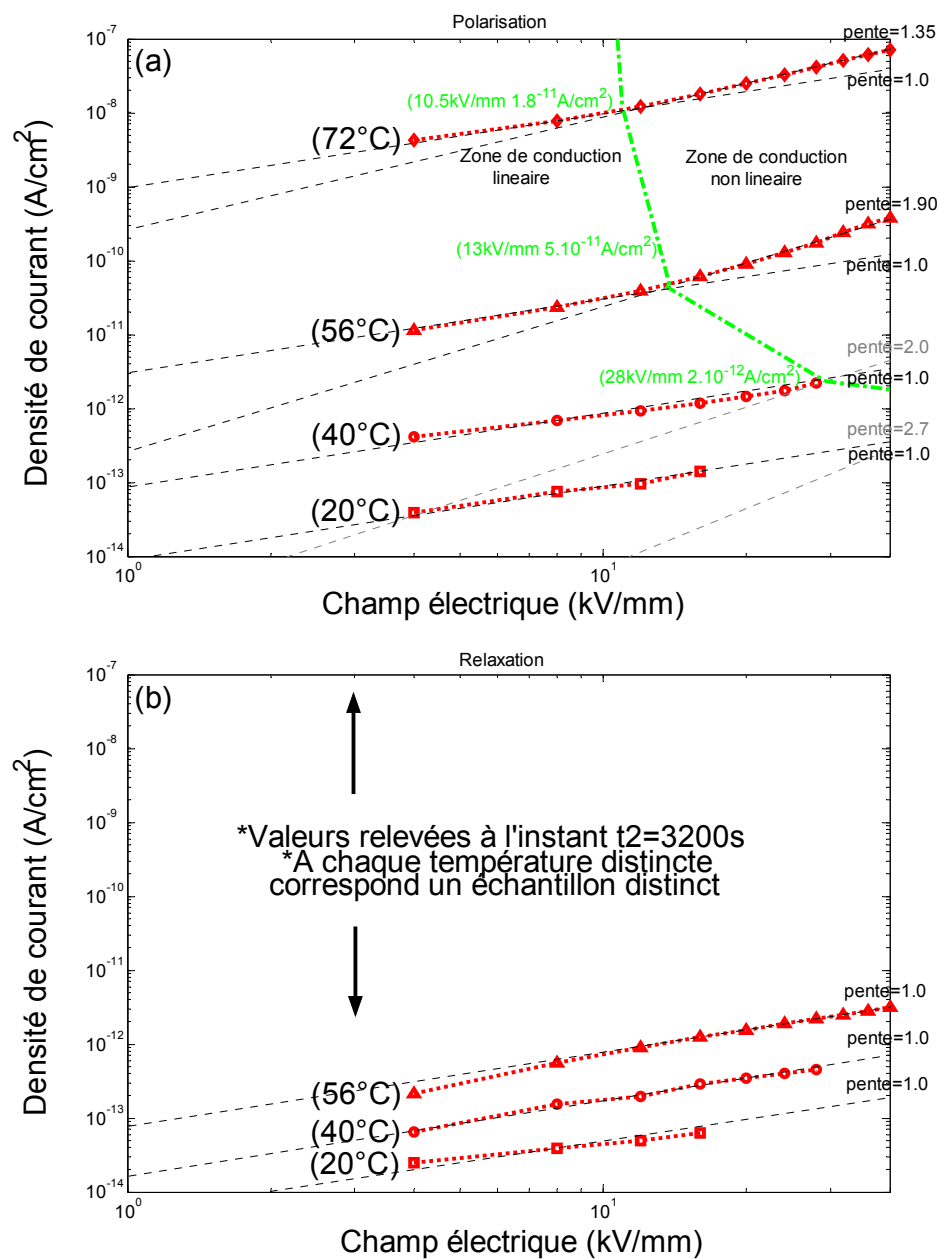


Figure V 8: (a) caractéristiques courant vs champ en fonction de la température, accompagnées d'une proposition phénoménologique sur les différentes zones de conduction, telles que la zone ohmique - située à la gauche du trait d'axe - et la zone de conduction limitée par la charge d'espace - située à la droite du trait d'axe. (b): relaxations consécutives aux courants de polarisation. Les mesures ont été réalisées sous azote (BG-BF-BK-BH)

Ainsi à gauche de cette limite nous supposons que le "courant de transport" suit un comportement ohmique, tandis qu'à droite nous observons un comportement non linéaire du courant de transport en fonction du champ électrique.

Seul, le comportement du courant à 56°C, semble conforme au comportement prévu par la théorie des courants limités par la charge d'espace (SCLC: Space Charge Limited Current). Ainsi nous retrouvons un premier régime de pente égale à 1, caractéristique du régime ohmique puis une pente égale à 1.90 que l'on approximerait à 2 ce qui conduit à un coefficient de distribution de piégeage unique et minimal $I=1$ (cf. Chapitre I). Nous proposons **Tableau V 1** l'estimation des paramètres associés à une SCLC et nous proposons une estimation de la mobilité des porteurs de charge dans la zone de conduction linéaire apparentée à une conduction ohmique en supposant la densité de porteur de charge égale à celle déduite par le calcul à 56°C.

T(°C)	E _{tr} (kV/mm)	$\mu(\text{cm}^2/\text{V.s})$	$n_0(\text{m}^{-3})$	v($\mu\text{m/s}$)
72	x	1.05×10^{-7}	x	x
56	13	4.24×10^{-10}	5.66×10^{18}	0.55 _(13kV/mm)
40	x	9.19×10^{-12}	x	x
20	x	9.19×10^{-13}	x	x

Tableau V 1: Résultats des équations du Tableau I 1 (5), où $\epsilon_r = 3.5$, $L = 0.5\text{mm}$ et $I = 1$

Concernant l'énergie d'activation de la conduction, le réseau de courants dont nous disposons nous permet d'en approcher la forme en mettant nos données sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius. C'est ainsi que la **Figure V 9** nous conduit à une valeur de l'énergie d'activation issue des coefficients directeurs des pentes compris entre les valeurs extrêmes, de 0.99 à 3.7eV, selon la température et le champ considéré. Les effets non linéaires du champ sont donc révélés en même temps que le caractère non Arrhenien du mécanisme de conduction (car plusieurs pentes). La représentation de la mobilité en fonction de la température, dont les données sont reportées au **Tableau V 1**, conduit au même type de comportement **Figure V 10**. Notons que ces données sont extraites de mesures dans la zone linéaire (bas champ) et supposent une densité constante de porteurs intrinsèques. La pente de la courbe donne une énergie d'activation passant de 0.99 à 3.7eV avec l'augmentation de la température. Il est probable que cette augmentation soit liée au phénomène de transition vitreuse de l'époxy (T_g). La transition vitreuse, et les mouvements moléculaires associés, pourraient favoriser le transport de site en site

des porteurs intrinsèques supposés présents à température ambiante. Elle pourrait également permettre d'autres mécanismes de transport, impliquant des espèces ioniques par exemple. Des mesures sur une gamme de température plus large seraient nécessaires pour déterminer si un changement particulier dans la forme de la courbe est observé autour de la T_g .

On retiendra ici une augmentation apparente de la conductivité de l'ordre de 5 décades sur un intervalle de température de près de 50°C, ce qui souligne d'une part la nécessité de bien contrôler la température pour rendre les mesures de courants comparables (forte sensibilité aux petits écarts de température) et qui d'autre part laisse présager des conséquences sur l'accumulation des charges d'espace.

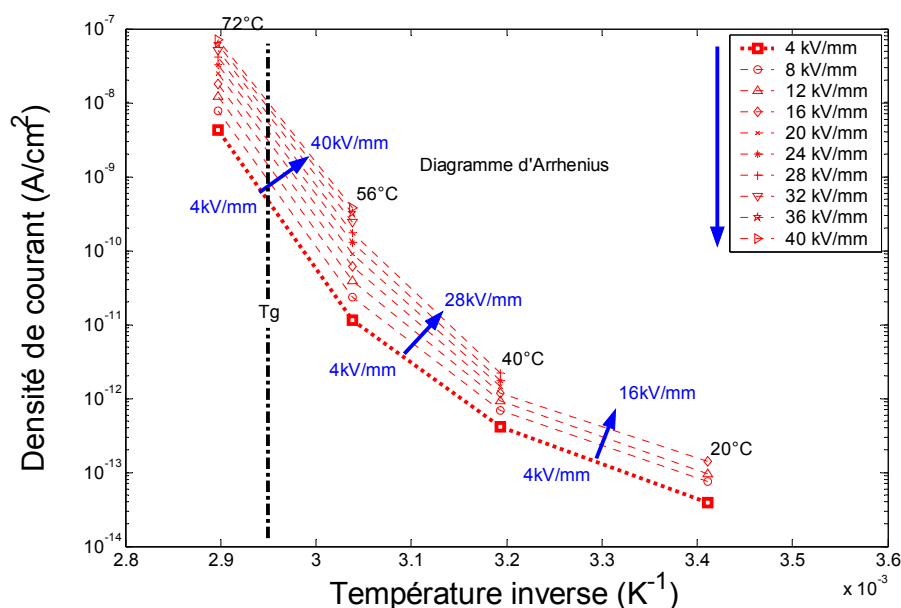


Figure V 9: Diagramme d'Arrhenius des courants de polarisation mesurés sous azote à différentes valeurs de champ électrique. $T_k = T^\circ\text{C} + 273.15$ et $I = I_0 \cdot \exp(Ea/kT) + Cte$ (BG-BF-BK-BH)

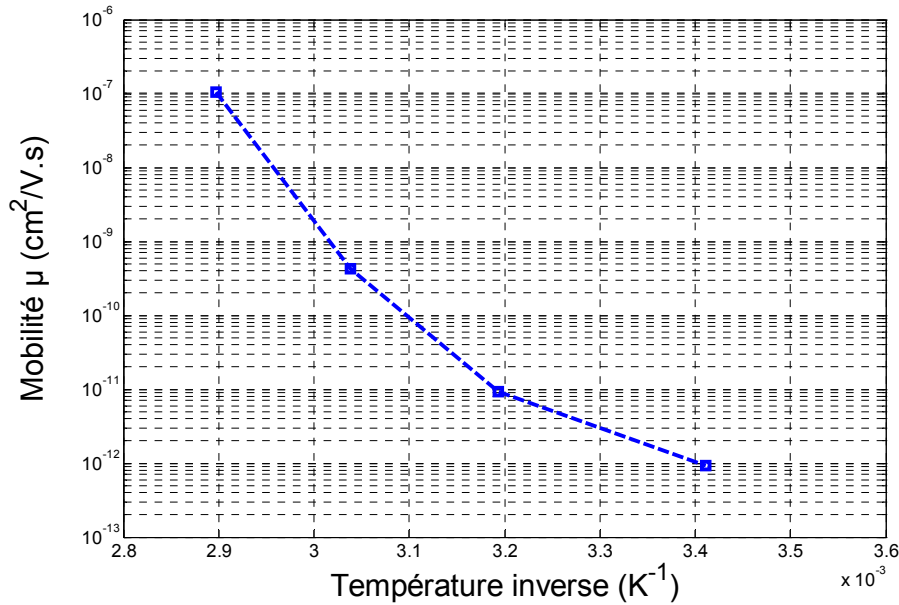


Figure V 10: Représentation de la mobilité des porteurs en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius

4. Comparaison du courant: époxy pur/époxy chargée SiO₂

Nous proposons **Figure V 11**, une comparaison entre les courants mesurés sur époxy pur et ceux mesurés sur disques époxy chargés à 60% de SiO₂. La **Figure V 11 (a)** nous donne une première appréciation de la supériorité des courants issus de disques chargés, tandis que la représentation donnée **Figure V 11 (b)** nous enseigne que le rapport des courant à 40kV/mm sous polarisation est d'environ 2 ordres de grandeur tandis que la différence est légèrement moins prononcée en relaxation. Nous observons une non linéarité des courants en fonction du champ électrique aux alentours d'un champ $E=15\text{kV/mm}$.

D'après le concept théorique de la SCLC un comportement conforme à celle ci peut être envisagé. Voici ce que vaudraient les paramètres de cette conduction **Tableau V 2** avec comme facteur de distribution de pièges $I=1.8$.

T(°C)	E _{tr} (kV/mm)	μ(cm ² /V.s)	n ₀ (m ⁻³)	v(μm/s)
20	15	6.621 x10 ⁻¹¹	6.52x10 ¹⁸	0.10 _(15kV/mm)

Tableau V 2: Résultats des équations du Tableau I 1 (5), où $\epsilon_r=3.5$, $L=0.5\text{mm}$ et $I=1.8$

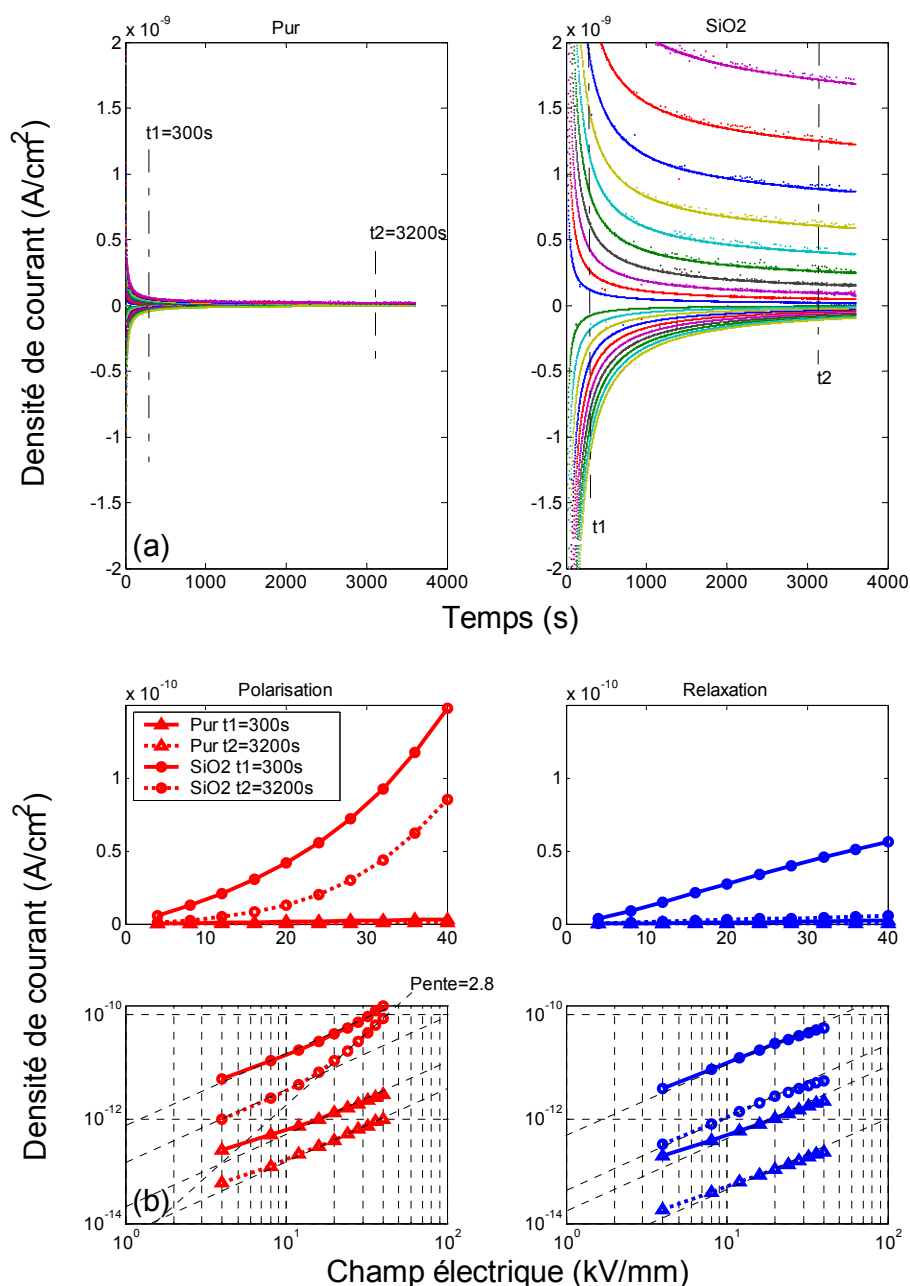


Figure V 11: (a) Courants de polarisation et de relaxation enregistres au cours du temps de polarisation (valeurs positives) et de relaxation (valeurs negatives) organises en creneaux increments de 4kV/mm, la valeur de champ electrique maximale appliquee etant de 40kV/mm (b): Courants de polarisation et de relaxation enregistres aux instants $t_1=300s$ (trait plein) et $t_2=3200s$ (pointille). Comparaison des courants enregistres sur epoxy charges en SiO2 sous azote (cercle) et epoxy pur sous vide (triangle) vers 20°C (AE3-CR)

5. Discussion

5.1. Absorption, résorption et courant de transport

L'analyse portée sur les courants de polarisation et de relaxation a permis de montrer (de 20 à 72°C et de 4 à 40kV/mm) que les courants de relaxation ne sont pas purement dipolaires, c'est à dire qu'en complément de la résorption, un autre courant vient s'ajouter sans que cette analyse ne nous permette de préciser lequel. Il est envisageable qu'un courant dû à une forme de relaxation de la charge d'espace, ait lieu, par un mécanisme de diffusion ou bien encore un mécanisme de conduction sous l'effet du champ induit par rémanence des dipôles permanents et/ou d'autres charges d'espace. Enfin le courant de transport estimé dépend du champ électrique, ce qui est cohérent avec les mécanismes de conduction 1 à 7 récapitulés dans le **Tableau I 1** qui forment par définition le dit "courant de transport".

Une analyse des courants transitoires a été tentée à partir de courants issus des mesures de charge d'espace. Elle a notamment permis d'illustrer la contribution d'une relaxation de charge d'espace sur le courant de relaxation. Ainsi une relaxation d'homocharges s'ajoute à la résorption et produit un courant de relaxation plus important que sans charge d'espace. Ceci est observé dans le cas d'échantillons non métallisés, où l'accumulation de charge d'espace est manifeste, en comparaison au cas d'échantillons métallisés.

5.2. Corrélation : mécanismes de conduction / charge d'espace

Des travaux d'analyse des courants ont récemment été reportés sur cette même résine époxy **[Guillermin-04]**. Il semblerait selon C. Guillermin que les courants permanents à 80°C (proche de nos 72°C) soient limités par l'injection de charges aux électrodes par le mécanisme Schottky. Concernant les courants à 55°C (proche de nos 56°C), les conclusions sont plus nuancées. Nous y apprenons que le courant est limité par l'écoulement des charges dans le volume, sans qu'il puisse être déterminé s'il s'agit d'une conduction ionique ou limitée par la charge d'espace, en tout état de cause le mécanisme reste celui d'une conduction par saut. Pour notre

part, une analyse sommaire des courants ne nous a permis de révéler qu'une conduction limitée par le volume apparentée à une SCLC à 56°C.

Nos expériences PEA ont montré qu'un phénomène de croissance de la charge d'espace était rendu possible à 72°C et indécélable à 20°C si l'on considère les expériences réalisées sur disques époxy métallisés. En conclusion, aucun élément dans les mesures de charge d'espace ne semble remettre en question le fait qu'une conduction contrôlée par le volume ait lieu dès 56°C.

5.3. Influence du renfort SiO₂

La présence de charge minérale à température ambiante semble conduire à une augmentation du courant mesuré, mais aussi à une modification du mode de conduction puisqu'une marque de conduction non linéaire est donnée par l'époxy composite.

Des mesures de courants ont été réalisées [Guillermin-04] sur les mêmes résines époxy chargée, mais elles témoignent d'un effet inverse à 55 et 80°C. L'éprouvette testée par C. Guillermin ont des électrodes encapsulées (type roues de roller) ce qui rend la confrontation quasi impossible en plus de l'absence de données à température ambiante...

5.4. Influence de la température

Une forte dépendance du courant de conduction en fonction de la température a été observée. Ainsi, à température ambiante une augmentation de 3°C conduit à une variation de courant d'un facteur 1.5 en considérant une énergie d'activation de 0.4eV. La dépendance en température du courant de conduction ne correspond pas à un processus activé simple puisque l'énergie d'activation estimée passe de 0.9 à 3.6eV entre 20 et 72°C. La présence de la température de transition vitreuse dans le gamme pourrait expliquer cette variation. Il est probable que la différence entre les courants mesurés sous vide et sous azote pour un même niveau de contrainte électrique, s'explique par une légère différence de température...



Chapitre VI Electroluminescence et vieillissement électrique

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés lumineuses de notre résine époxy vis-à-vis d'une contrainte électrique AC ou DC. S'ensuit une discussion de couplage avec les trois chapitres précédents, dont la finalité est une confrontation aux hypothèses initiales.

1. Mesures d'Electroluminescence	141
1.1. Contrainte alternative.....	142
1.2. EL sous contrainte continue	148
2. Mesures complémentaires: Photoluminescence d'échantillons vieillis	150
3. Discussion	153
3.1. Transport de charge.....	153
3.2. Mécanismes d'électroluminescence.....	154
3.3. Vieillissement et perspective	156

(Rappelons que) l'électroluminescence (EL), comme tout phénomène de luminescence, met en jeu des états moléculaires excités, par nature instables, et qui peuvent donc être à l'origine de réactions chimiques. Sous contrainte électrique, les états excités peuvent être créés par recombinaison de charges, dans des régions où espèces positives et négatives coexistent ou par impact de porteurs chauds auquel cas la présence d'une seule espèce est suffisante. On peut envisager essentiellement trois origines au signal mesuré : la relaxation directe de l'espèce excitée; celle d'une espèce à laquelle l'énergie a été transférée; et enfin la relaxation d'une espèce créée dans l'état excitée à l'étape finale ou intermédiaire d'une réaction chimique. Dans tous les cas et en s'appuyant sur le caractère critique de la présence d'états excités, les mesures d'EL, en particulier les caractéristiques EL-champ peuvent renseigner sur les régimes de contrainte dans lesquels des phénomènes irréversibles sont susceptibles de se produire dans le matériau. Nous présentons dans une première partie des mesures d'EL réalisées sous contraintes AC ou DC.

La nature des espèces émissives peut être approchée en s'appuyant sur le spectre d'émission de l'EL et en le comparant aux différentes composantes de photoluminescence que l'on a pu identifier. Cependant, dans le cas présent (comme dans d'autres), le niveau d'électroluminescence n'était pas suffisant pour rendre ces mesures possibles. Dans une deuxième partie nous présentons des mesures de photoluminescence réalisées sur échantillons vieillis sous contraintes électriques et thermiques, dans une approche diagnostic de la dégradation. Enfin, la dernière partie est une discussion générale de l'ensemble des informations produites dans ce travail.

1. Mesures d'Electroluminescence

Les échantillons étudiés au cours de ce chapitre sont uniquement des disques de résine époxy réticulés ex-situ, purs ou chargés à 60% de SiO₂. Les disques ont été conditionnés suivant le même protocole conduisant notamment à une pulvérisation d'électrodes d'or suivant une épaisseur de 300Å et une surface de 20cm². Toutes ces mesures (sauf précision contraire) ont été enregistrées après avoir effectué un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁶mbar. Consécutivement au vide secondaire, une introduction d'azote a été faite. Ainsi qu'il s'agisse d'une expérience

réalisée sous vide ou sous azote, le niveau d'assèchement de nos éprouvettes doit être considéré comme identique.

Le lecteur trouvera dans le Chapitre II les informations concernant les dispositifs expérimentaux mis en jeux. L'échantillon est régulé en température par conduction thermique avec son support qui est thermiquement contrôlé par la circulation d'un liquide.

Nous avons montré au Chapitre III que les échantillons étudiés émettent spontanément de la lumière lorsqu'ils sont chauffés. Chronologiquement, ce sont en fait les mesures d'EL en fonction de la température qui nous ont révélé ce phénomène, ce qui nous a conduit à en faire une étude spécifique, présentée au Chapitre III. Comme nous le verrons dans ce qui suit, le problème premier évident pour la mesure de l'EL est que les transitoires de luminescence spontanée (LS) viennent se superposer au signal dû à l'excitation par le champ électrique. La réponse ne se résume cependant pas à la somme de deux contributions indépendantes...

1.1. Contrainte alternative

Dans le cas des mesures d'EL AC, le cycle de contrainte électrique consistait en une application de créneaux de tension croissante allant de 0kV à 8kV par pas de 0.5kV avec, d'un palier de tension à l'autre, une rampe limitée à 300V/s. Les paliers duraient chacun 2min. Le temps global du cycle de contrainte est donc d'un peu plus de 30min. Les mesures en fonction de la température ont été enchaînées sur le même échantillon et la progression en température s'est faite avec une temporisation de 15mn avant l'application d'un nouveau cycle de contrainte électrique afin d'obtenir un bon équilibre thermique. Enfin, ces mesures ont été réalisées au travers d'un filtre IR coupant à 600nm, afin de s'affranchir de la présence dans certaines conditions d'un phénomène d'émission (plasmons) associé aux électrodes. Dans la cas de l'or, ce phénomène est favorisé lorsque ces électrodes ont une certaine rugosité et est situé vers 700nm [Gifford-02].

Voici résumé **Figure VI 1**, l'ensemble des comportements électroluminescents de nos disques époxy en fonction de la température et d'une contrainte AC. Les intensités d'électroluminescence rapportées en Coups par seconde (Cps) sont issues d'une moyenne sur 30 secondes.

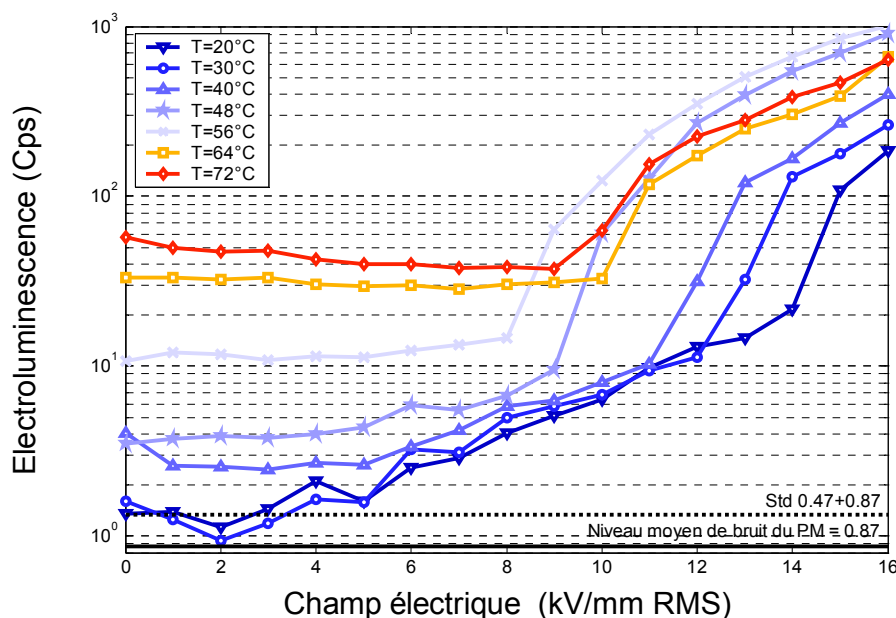


Figure VI 1: Caractéristique Electroluminescente vs le champ électrique AC enregistré consécutivement de 20°C à 72°C sur un disque époxy pur et sous atmosphère d'azote (BC)

Quatre principales observations méritent d'être faites: i/ une dépendance de la luminescence en fonction de la température est parfaitement visible à 0kV/mm, ii/ un premier régime d'EL peut être observé dès 5 à 6kV/mm, dans les limites de sensibilité du dispositif d'acquisition et tout particulièrement en focalisant sur la courbe exempte de LS à priori parasite (20°C), iii/ un deuxième régime d'EL marqué par une rupture de pente (seuil) qui débute entre 8kV/mm (à 56°C) et 14kV/mm (à 20°C), iv/ au delà de 56°C ce seuil est repoussé vers 10kV/mm puis semble à nouveau poursuivre sa décroissance.

Nous retrouvons dans le cas i/, le phénomène déjà observé au cours du Chapitre III, que nous avons qualifié de luminescence spontanée par thermostimulation. Nous avons expliqué ce phénomène en évoquant des réactions de vieillissement thermique impliquant des phénomènes d'oxydation et de post réticulation. A 64 et 72°C, on observe à bas champ une légère décroissance du signal luminescent, ce qui est un phénomène attendu pour des expériences de

luminescence spontanée réalisées en atmosphère neutre. Il semble toutefois que ce transitoire décroissant soit en partie compensé par le signal stimulé électriquement.

Concernant le cas ii/, le phénomène est particulièrement évident à 20°C et à 30°C voire jusqu'à 48°C. En effet, alors que ces températures (20°C et 30°C) peuvent être considérées comme neutres vis à vis du phénomène de luminescence spontanée, le signal semble croître avec le champ électrique dès 5kV/mm et jusqu'aux environs de 14 et 12kV/mm. Gardons à l'esprit que ce seuil d'EL dépend de la sensibilité de notre instrumentation et peut donc être bien inférieur à 5kV/mm.

Le cas iii/, semble témoigner d'un deuxième régime d'EL marqué d'un seuil qui diminue avec l'accroissement de la température.

La diminution de ce deuxième seuil est ponctuellement interrompue au passage du cas iii/ au cas iv/ (de 56 et 64°C). Nous pourrions peut être trouver un sens à ce phénomène en le rapprochant de la température de transition vitreuse de l'époxy (65°C) qui coïncide avec la température du début de ce phénomène. Nous pourrions ainsi évoquer une diminution des interactions entre les chaînes moléculaires, qui aurait pour conséquence de réduire le rendement luminescent de manière suffisamment importante pour que nous le constatons ainsi.

Mais une autre hypothèse consisterait à supposer que tout ou part de cette électroluminescence puisse s'épuiser. Dans l'expérience qui suit (**Figure VI 2**), nous avons donc voulu explorer cette hypothèse en amenant un nouvel échantillon directement à la température de 64°C, afin d'évaluer dans quelle mesure cette luminescence pouvait dépendre de l'histoire du matériau.

Nous observons à l'aide de cette double représentation, dont en filigrane les résultats précédents, une luminescence composée d'une LS et d'une EL globalement plus importante que son homologue à 64 et 72°C. Il semble que l'EL prend l'ascendance sur la LS dès 3kV/mm à 72°C et 5kV/mm à 64°C. Enfin, la pente à 64°C semble plus accentuée de 3 à 6kV/mm qu'après, il se peut donc que nous soyons déjà dans le deuxième régime d'EL, sans compter que cette croissance est en partie compensée par le transitoire décroissant de la LS.

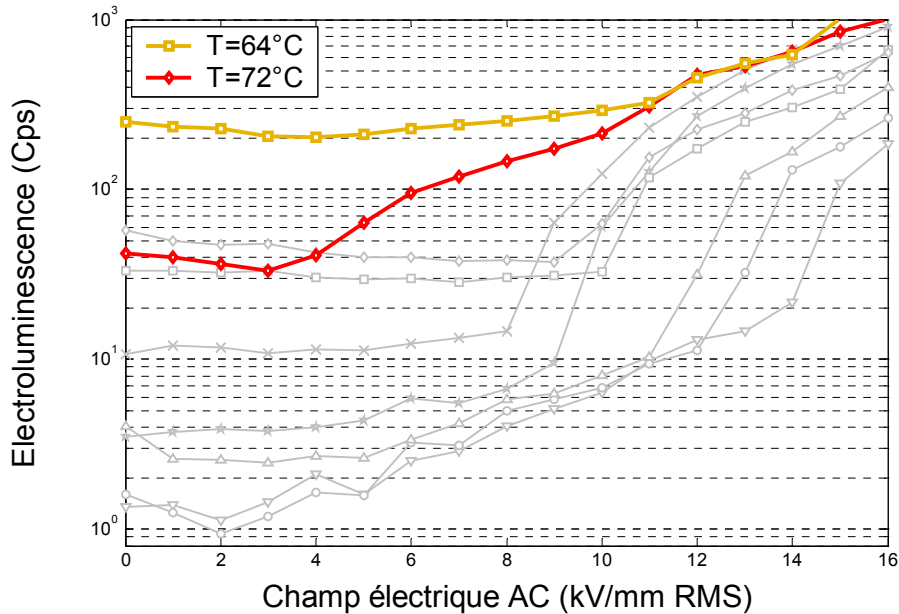


Figure VI 2: Caractéristique Electroluminescente vs le champ électrique AC établie consécutivement à 64°C puis 72°C sur un disque époxy pur et sous atmosphère d'azote superposé aux résultats de la Figure VI 1 (BV)

Afin d'évaluer précisément l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon sur la réponse à une excitation électrique, nous avons mené une autre expérience consistant à épuiser la luminescence spontanée à 72°C avant de procéder à une nouvelle caractérisation EL présentée **Figure VI 3**. Le traitement thermique a été effectué in-situ à 72°C, et les caractéristiques ont été enregistrées à partir de cette température et en descendant. Le problème ici est que l'échantillon s'est déformé au cours du refroidissement (par relaxation de contraintes résiduelles et/ou gradients thermiques) conduisant à des problèmes de contact électrique. Ainsi seulement deux caractéristiques ont pu être enregistrées consécutivement, à 72 puis à 56°C.

Le traitement thermique à 72°C pour l'exhaustion de la LS, semble avoir atteint le rendement de l'EL. Réciproquement nous avons observé qu'en réduisant le passé thermique de l'échantillon nous aboutissions à une EL beaucoup plus forte (**Figure VI 2**). Notons que le signal à bas champ apparaît plus élevé que le bruit de fond du PM, ce qui semble être relié au fait que la luminescence spontanée n'est pas totalement épuisée. Un seuil apparaît nettement à 12 et 10kV/mm, respectivement pour 56 et 72°C, tandis qu'une croissance du signal dès les plus bas champs semble perceptible et en particulier à 56°C.

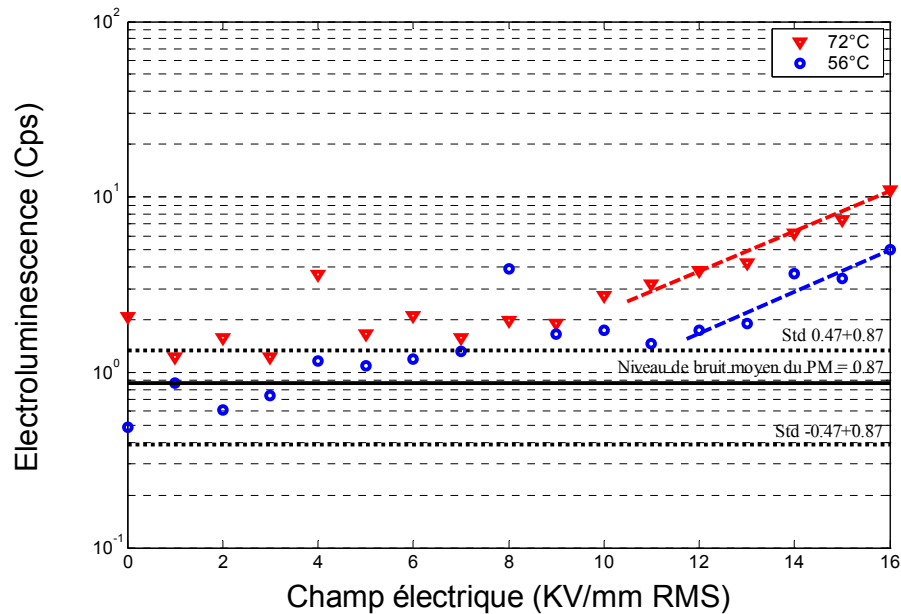


Figure VI 3: Caractéristique Electroluminescente vs le champ électrique AC enregistré consécutivement à 72°C et 56°C sur un disque époxy pur et sous atmosphère d'azote après épuisement de la luminescence thermostimulée à 72°C (BP)

En conclusion de cette tranche expérimentale, deux régimes d'EL ont été mis en évidence. Un premier régime est détecté dès les plus bas champs (3 à 5 kV/mm) et dans la limite de sensibilité de notre instrumentation. Le second régime serait quant à lui délimité par un seuil dépendant de la température et culminant à 14 kV/mm à 20°C. Enfin, un effet très important du préconditionnement thermique a été observé sur la réponse du matériau, ce traitement diminuant certainement l'intensité de luminescence spontanée, mais aussi la composante propre à l'excitation électrique.

Voyons à présent ce qu'il en est des résines époxy chargées à 60% en poids de SiO₂...

Nous présentons **Figure VI 4**, les résultats obtenus dans des conditions similaires à notre première expérience de caractérisation EL de la **Figure VI 1** ici rappelée en filigrane.

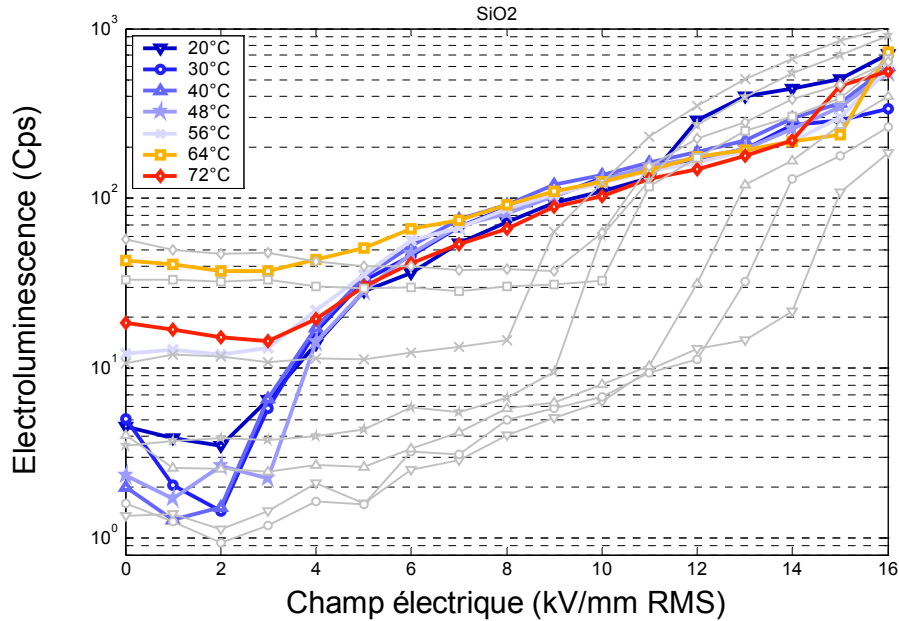


Figure VI 4: Caractéristique Electroluminescente vs le champ électrique AC enregistré consécutivement de 20 à 72°C sur un disque époxy chargée en SiO₂ et sous atmosphère d'azote avec en filigrane les mêmes enregistrements effectués sur époxy pur (CG)

Nous observons une LS qui se comporte de manière assez proche de celle d'une résine époxy non chargée et qui semble se superposer avec un signal d'EL dont le seuil est très bas (2 à 3kV/mm). Lorsque le signal n'est plus dominé par la LS, il semble exclusivement contrôlé par la contrainte électrique appliquée (indépendant de la température). Au delà de 11kV/mm, les progressions divergent, ce qui laisse penser que les phénomènes observés sur résine pure co-existent.

En conclusion des expériences d'EL AC, les disques chargés et purs affichent des comportements en partie distincts. Concernant les disques dépourvus de charge minérale, deux régimes de luminescence électriquement stimulés pourraient être identifiés. Le premier régime viendrait dominer la LS dès 3 et 5kV/mm, quelle que soit la température. La naissance du second régime serait marquée par un effet de seuil diminuant avec la température en partant de 14 kV/mm à 20°C. Enfin l'intensité de ces phénomènes est affectée par le passé exclusivement thermique de l'échantillon tout comme il avait été remarqué pour la LS dans le Chapitre III. Concernant les disques chargés, une LS similaire semble être dominée par un signal électriquement stimulé indépendant de la température dès 2 à 3kV/mm. Enfin il n'est pas exclu que les régimes d'EL observés sur résine pure aient aussi lieu.

1.2. EL sous contrainte continue

Les mesures d'EL sous contrainte continue ont été réalisées simultanément avec les mesures de courants (présentées Chapitre IV). Le cycle de contrainte électrique consistait en une application de créneaux de tension croissante allant de 2kV à 20kV par pas de 2kV avec relaxation à 0V entre chaque palier de tension. Les contraintes ou les relaxations duraient chacune 1h. Le temps global du cycle de contrainte est donc de 20h. Les intensités d'électroluminescence rapportées sont une moyenne effectuée sur les 20 dernières minutes de chaque palier.

Dans le cas d'échantillons purs, aucun phénomène d'électroluminescence n'a été détecté pour des champs allant jusqu'à 40kV/mm (sous azote). Bien entendu, la luminescence spontanée a été observée pour des mesures effectuées à des températures supérieures à l'ambiante. Ce comportement n'apparaît pas complètement surprenant compte tenu des seuils d'électroluminescence DC rapportés dans les travaux de Guillaume Tardieu pour d'autres polymères isolants **[Tardieu-04]**. En effet, des champs seuils de l'ordre de 400kV/mm ont été reportés pour le Polyéthylène téréphtalate (PET) par exemple, et pour la famille des Polyéthylènes réticulés chimiquement (PRC), ils se situent généralement autour de 60kV/mm. Sous vide, nous avons cependant observé un phénomène d'électroluminescence parfaitement reproductible, avec un seuil de l'ordre de 28kV/mm. Puisqu'il est difficile de concevoir, pour un matériau solide, un mécanisme physique conduisant à l'inhibition par l'azote d'un phénomène de luminescence que l'on a pu observer sous vide, notre hypothèse est que pour des échantillons relativement épais, susceptibles de dégazer lentement, la pression au voisinage (sous) les électrodes déposées peut être supérieure à celle de l'enceinte et permettre ainsi à des micro décharges de se produire. En conséquence, le résultat essentiel que nous retiendrons est que sous contrainte continue et sous atmosphère d'azote, aucune électroluminescence n'est détectée dans l'époxy pur, jusqu'à 40kV/mm, et ce indépendamment de la température.

Dans le cas d'échantillons chargés (60% SiO_2), un phénomène d'électroluminescence a été détecté (à 20°C). La **Figure VI 5** représente un florilège de signaux enregistrés en fonction du temps à différents paliers de contrainte électrique. Nous observons des transitoires dans les premiers instants de la polarisation, suivis d'une rapide stabilisation du signal.

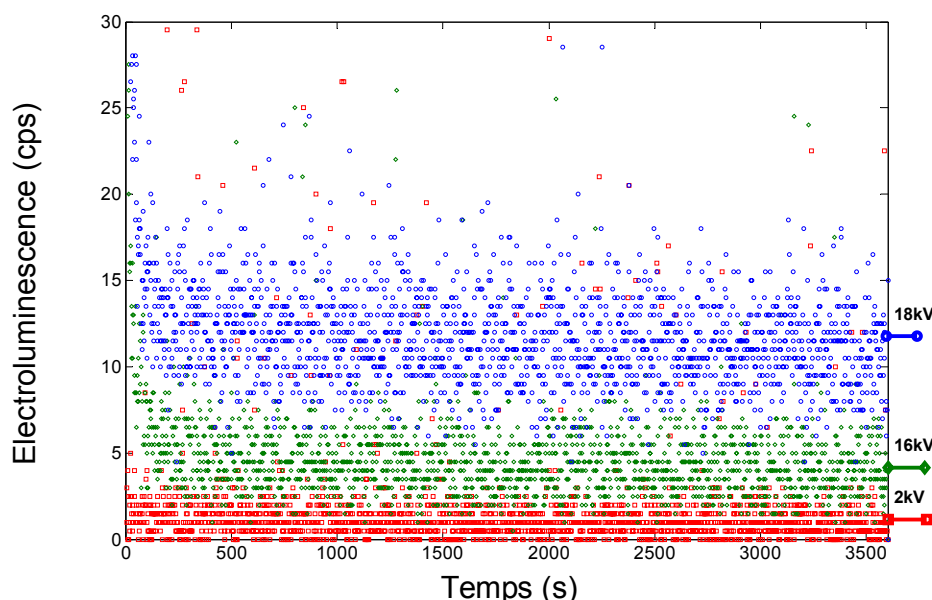


Figure VI 5: Electroluminescence d'un disque de résine époxy chargé à 60% de SiO_2 , enregistré aux cours du temps et à différents niveaux de contrainte DC appliquée selon un cycle de polarisation/relaxation d'1h/1h à 20°C sous atmosphère d'azote (CR)

Enfin nous présentons **Figure VI 6** l'EL en fonction du champ électrique DC permettant de révéler un seuil par critère asymptotique proche de 18kV/mm DC. Une progression sensible de l'EL est cependant remarquable dès les plus bas champs.

En conclusion des expériences d'EL DC sous atmosphère d'azote et à 20°C, nous rappellerons qu'aucun signal d'EL sur époxy pur n'a été remarqué pour des champs allant jusqu'à 40kV/mm, tandis que sur époxy chargé à 60% en poids de SiO_2 on a pu estimer un seuil d'EL à 18kV/mm.

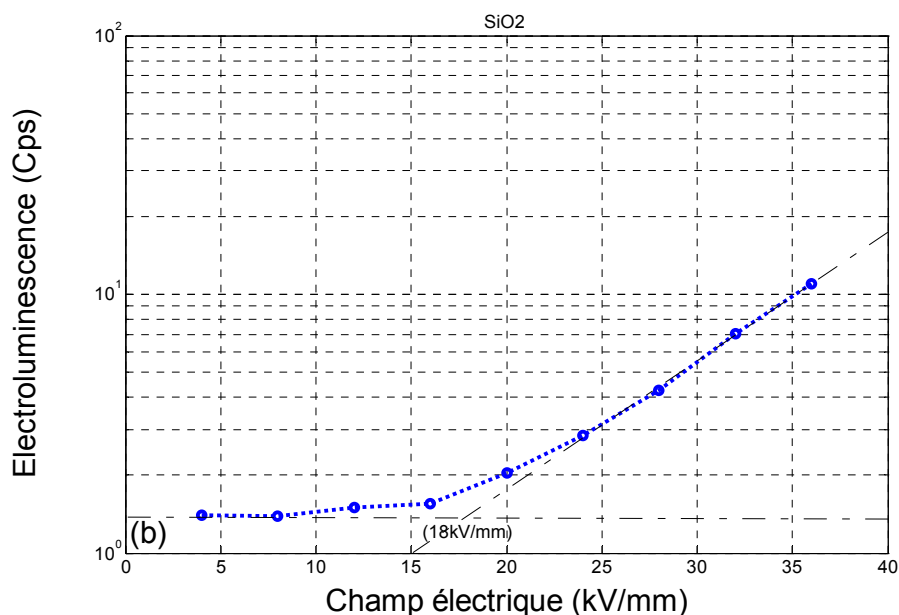


Figure VI 6: Seuil d'électroluminescence d'un disque de résine époxy chargé à 60% de SiO₂ enregistré sous contrainte DC suivant le cycle de polarisation/relaxation d'1h/1h à 20°C et sous atmosphère d'Azote (CR)

2. Mesures complémentaires: Photoluminescence d'échantillons vieillis

Nous avons entrepris de vieillir durant 1 à 2 mois une vingtaine de disques époxy purs et chargés en SiO₂, sous contrainte électro-thermique (2 et 16kV/mm RMS AC 50Hz, température de 72°C). Le but est d'étudier l'impact de ces vieillissements sur les propriétés photoluminescentes déjà étudiées au cours du Chapitre III. Les essais à 16kV/mm ont été effectués dans une huile silicone afin d'éviter d'éventuelles décharges de surface et de contournement (**Figure VI 7**).

Les seules tendances significatives ont été observées suivant la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc.}=290\text{nm}$ qui correspond typiquement au pic d'excitation de la résine de base. La synthèse en est présentée **Tableau VI 1** et **Figure VI 8**.

La température semble intensifier le pic d'émission $\lambda_{émi.}=410\text{nm}$ ($\lambda_{émi.}=393\text{nm}$ **Tableau VI 1**) que l'on avait attribué à la présence du durcisseur. Dans le même temps le pic de la résine de base $\lambda_{émi.}=310\text{nm}$ semble faiblir. Concernant l'échantillon conditionné dans l'huile, il semble qu'un nouveau centre

luminescent se soit constitué autour de $\lambda_{\text{émi.}}=393\text{nm}$, qui pourrait être le fait d'une réaction huile/époxy, ou de l'huile isolément...

Enfin la durée de vieillissement électrique semble induire une très légère diminution du pic $\lambda_{\text{émi.}}=410\text{nm}$ associé au durcisseur, tandis qu'une forte diminution est observable sur l'époxy immergée dans l'huile, dont on rappelle que le pic $\lambda_{\text{émi.}}=393\text{nm}$ n'est vraisemblablement pas significatif de l'époxy.



Figure VI 7: Photographie du dispositif de vieillissement électrique (AC) et thermique (72°C) à deux niveaux de champ. (a) 16kV/mm dans l'huile. (b) 2kV/mm à l'air

Disque époxy pur					
Vieillissement		Air		Huile	
Thermo.	Electrique	$\lambda_{ém.}=393$	$\lambda_{ém.}=312$		$\lambda_{ém.}=393$
(24°C)	Réf.	34	67	x	x
800h	0kV/mm	44	27	0V/mm	377
72°C	2kV/mm	43	24	16kV/mm	347
2184h	0kV/mm	68	22	0V/mm	504
72°C	2kV/mm	56	21	16kV/mm	287

Disque époxy pur					
Vieillissement		Air		Huile	
Thermo.	Electrique	$\lambda_{ém.}=393$	$\lambda_{ém.}=312$		$\lambda_{ém.}=393$
(24°C)	Réf.	40	52	x	x
800h	0kV/mm	83	32	0V/mm	443
72°C	2kV/mm	63	33	16kV/mm	383
2184h	0kV/mm	87	24	0V/mm	x
72°C	2kV/mm	80	25	16kV/mm	668

Tableau VI 1: Intensité de PL en fonction du vieillissement électrothermique de disques époxy chargés et purs suivant l'excitation significative à 290nm

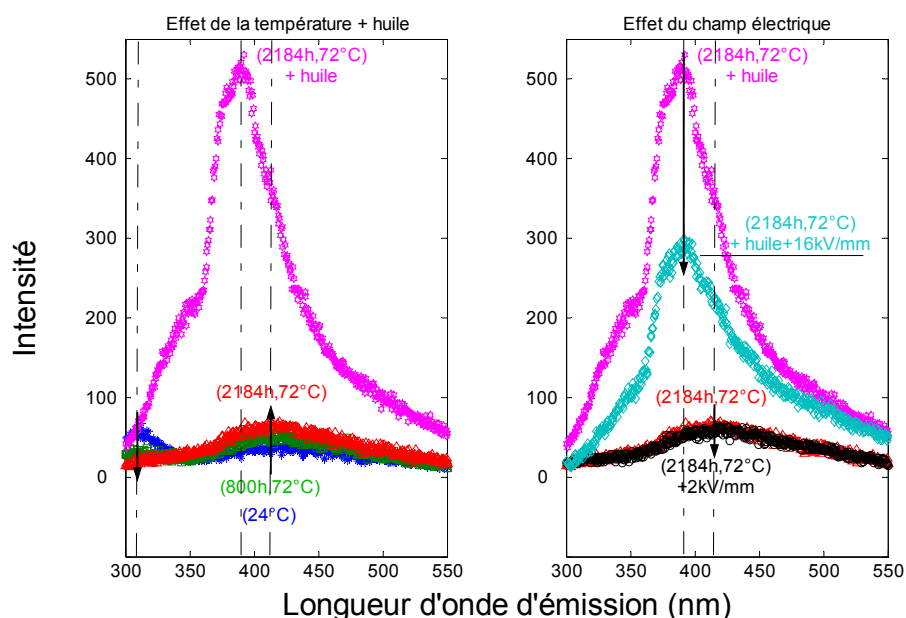


Figure VI 8: Spectres de photoluminescence en fonction des conditions de vieillissement par contrainte électrothermique (AC 50Hz / 72°C) de disques de résine époxy purs (227*-249*-2410*-247*-242*-243*, *:290)

3. Discussion

3.1. Transport de charge

L'étude de la charge d'espace a permis de révéler un scénario d'apparition et de transport de charge d'espace, consistant en substance en une croissance d'homocharge dont l'origine reste indéfinie, suivie d'une migration de ces charges ou d'autres charges, vers les électrodes opposées pour ainsi donner naissance à des hétérocharges. Dans certains cas (époxy chargée + 72°C) nous avons constaté qu'une croissance d'hétérocharges advenait brutalement et ce dans les derniers instants de vie de l'isolant. Nous avons par ailleurs observé sur les disques chargés, une forme d'accumulation de charge d'espace de signes opposés dans des zones préférentielles, à l'image d'une accumulation de charge autour de grains de silice.

La croissance d'homocharge en fonction du champ électrique semble se faire suivant un premier régime dès les plus bas champs puis un deuxième régime marqué d'un seuil situé autour de 10kV/mm. Il semble qu'il y ait moins de piégeage d'homocharge à 72°C qu'à 24°C, ce qui pourrait correspondre à un transport en volume de la charge injectée, galvanisé par la stimulation thermique. L'étude des courants nous apprend d'ailleurs que la conduction semble contrôlée par le volume à 56°C, en n'excluant pas qu'il s'agisse d'une limitation par la charge d'espace, puis par l'interface par effet Schottky en augmentant la température vers 80°C. Dans le cas de l'époxy chargée et thermostatée à 72°C la croissance d'homocharge est à peine perceptible, ce qui peut à nouveau être corrélé aux courants qui sont encore plus importants et précocement non linéaires.

Enfin l'étude des transitoires de courant couplée à ceux de la charge d'espace, a permis de faire clairement apparaître l'existence d'un courant de transport au côté des courants purement dipolaires d'absorption et de la résorption. Ces courants de transport englobent tous les mécanismes de transport de charge à des distances supérieures aux distances dipolaires, et englobent ainsi les autres mécanismes de conduction (**1 à 7 Tableau I 1**) ainsi que les courants de diffusion. Une évaluation de la contribution de la charge d'espace à ce courant de transport a notamment permis de montrer que ce courant de charge d'espace se forme et se relaxe suivant une loi

semblable à celle de la polarisation dipolaire, illustrant ainsi la difficulté de discerner un courant de résorption ou d'absorption, d'un courant de charge d'espace par la seule analyse des courants. Enfin, il nous est apparu que des charges non piégées participaient au courant de relaxation avec une plus forte dynamique qu'en polarisation.

3.2. Mécanismes d'électroluminescence

Dans le cas de contraintes AC, et pour des matériaux homogènes, il est vraisemblable que l'excitation de l'EL soit contrôlée par la recombinaison de charges positives et négatives alternativement injectées aux électrodes. Le phénomène est donc très dépendant du comportement des charges électriques au voisinage des interfaces. Sous contrainte DC, l'EL peut provenir d'impact d'électrons chauds sur la structure si les champs électriques sont suffisamment importants, mais généralement l'EL peut être aussi observée lorsque des régions où des charges de polarité opposée coexistent et recombinent en continu. Il est vraisemblable que ce phénomène se produise plus en volume de l'isolant [Teyssède-01].

Dans le cas de l'époxy pure, l'absence d'EL DC s'expliquerait par le fait que ces zones de cohabitation de charges ne se forment pas (dans nos conditions de mesure) ou en tous cas sont insuffisantes pour donner lieu à un taux de recombinaison suffisamment stable pour détecter un signal. L'étude de la charge d'espace nous a d'ailleurs enseigné qu'une cohabitation de charges de signes opposées pouvait se faire au cours de la contrainte électrique, mais dans une mécanique à priori discontinue (croisement ponctuel de charges complémentaires). L'EL AC est quant à elle détectée et décelée dès 3 à 5 kV/mm; avec semble-t-il 2 régimes différents, dont le deuxième est marqué par un seuil dépendant de la température et culminant à 14kV/mm à 20°C. L'étude de la charge d'espace nous a conduit à déceler deux régime de croissance de l'homocharge dont un premier régime de croissance mineur dès les plus bas champs et un deuxième régime de croissance plus prononcé à l'alentour de 10kV/mm. Par ailleurs l'étude dynamique nous apprend que la croissance et la relaxation de ces charges peut se faire d'autant plus rapidement que la stimulation thermique est grande. Il est donc vraisemblable que des charges complémentaires soient alternativement créées sous contrainte AC,

ce qui permet d'envisager ainsi leur recombinaison radiative. Par ailleurs les courants deviennent non linéaires d'autant plus bas en champs que la température est grande, et la charge d'espace détectée devient d'autant plus faible que la température est grande; ce qui peut expliquer que les recombinaisons radiatives soient favorisées par la stimulation thermique (diminution du seuil d'EL AC). Une très forte particularité de cette EL tient en sa sensibilité à l'histoire thermique du matériau. D'une part, ceci peut nous convaincre d'avantage qu'il s'agit d'un processus d'émission propre à la résine époxy et d'autre part il peut nous renseigner sur l'espèce à l'origine de cette EL. Il est apparu que le rendement de cette EL était affecté par un pré traitement thermique qui correspond aussi à une exhaustion de l'oxydation potentielle. N'ayant pas pu obtenir le spectre de cette EL, il est difficile de se prononcer de manière exacte sur le processus à l'origine de cette émission. Les recombinaisons engendreraient un transfert d'énergie sur les intermédiaires réactionnels de l'oxydation, sujets à se relaxer radiativement, mais une exhaustion de l'oxydation, n'implique pas forcément une absence de recombinaison dissipative et donc une absence de vieillissement, mais seulement une absence de témoin.

Pour les époxy chargées: l'EL DC pourrait s'expliquer par l'introduction de nouvelles interfaces, qui peuvent être propices à l'accumulation de charges. Le phénomène d'EL AC apparaît indépendant de la température, ce qui montre que le processus d'excitation, comparé à celui des non chargés, est différent et que les propriétés de l'époxy en elles-mêmes sont peu importantes. Nous voyons 2 possibilités pour l'interprétation: soit il s'agit d'un signal lié aux électrodes métalliques, sur des sites avec des injections localisées importantes - qui pourraient correspondre par exemple à des grains de silice proches de la surface - dans la mesure où le filtrage des plasmons ne serait pas parfait, soit il y a accumulation de charges à la surface des grains de silice, et les émissions se produisent dans ces régions. La PEA nous indique d'ailleurs que des charges semblent s'accumuler dans des zones préférentielles que l'on pourrait attribuer aux grains de silice. Enfin, il est parfaitement envisageable qu'une EL impliquant l'époxy comme cela semble être le cas dans nos disques époxy purs, puisse exister aussi, mais être dissimulée par les émissions indépendantes de l'époxy qui semblent dominer. Les courants montrent d'ailleurs que la charge minérale tend à décupler les intensités et à rendre

précocement non linéaire le courant, ce qui rejoint l'idée qu'un fort taux de recombinaison puisse être encouragé par la présence des grains de silice.

3.3. Vieillissement et perspective

L'étude des propriétés de la photoluminescence et de la luminescence spontanée, nous a permis de révéler l'instabilité chimique des époxy. Nous avons ensuite appris des travaux de Huong Mai Le Huy que cette formulation impliquait des irrégularités structurales liées en particulier à une réticulation incomplète et à l'existence de processus d'éthérification compétitifs de l'estérification dont les effets semblent visibles en photoluminescence et notamment par l'étude de celle ci durant la réticulation du mélange (Chapitre III). D'autre part, selon le mécanisme standard d'oxydation en chaîne des structures hydrocarbonées, l'attaque de ces sites conduit souvent à la formation d'anhydrides, ce qui s'accompagne d'une perte de masse et dans le cas de l'anhydride méthyltétrahydrophthalique, d'une post-réticulation très importante qui a été attribuée à l'attaque radicalaire de la double liaison du motif cyclohexène. Sur le plan du comportement mécanique, l'oxydation joue un rôle majeur en fragilisant le polymère. Ce vieillissement oxydant, se traduit aussi par une forte augmentation de l'hydrophilie superficielle, ce qui n'est pas étonnant compte tenu de l'accumulation d'anhydrides **[Le Huy-90]**. Enfin les résultats portant sur le vieillissement électrothermique de disques époxy, sont une autre illustration de l'évolution structurale de l'époxy, puisqu'une influence du temps de vieillissement thermique sur l'intensité d'un centre luminescent associé à la présence du durcisseur (qui contient l'anhydride méthyltétrahydrophthalique) est remarquée sur les disques maintenus à l'air à 72°C. Par ailleurs l'huile silicone qui conditionnait une partie des échantillons de l'expérience de vieillissement, semble avoir donné naissance à un nouveau centre luminescent qui pourrait être le témoignage d'une association structurale huile/époxy, ce qui en tout état de cause rend l'analyse très complexe.

L'observation des phénomènes d'électroluminescence et de charge d'espace, sont en soit le témoignage qu'un vieillissement électrique puisse avoir lieu. En effet à l'image du schéma de vieillissement électrique établi au premier chapitre **Figure I 6**, l'existence d'états excités critiques (effet de seuil) peut rendre des espèces fortement réactives et induire ainsi une réorganisation de la structure chimique du matériau,

conduisant à la naissance de vacuoles ou à une augmentation de la conductivité par un raccourcissement des macromolécules. Parallèlement, les charges électriques piégées en quantité suffisamment importante (effet de seuil) peuvent donner lieu à des déformations électromécaniques favorisant la création de vacuoles, comme elles peuvent aussi modifier les propriétés électriques, ayant pour conséquence l'augmentation de la conductivité, à l'image du streamer précédant le phénomène de foudre. D'autre part un témoignage encore plus critique de la charge d'espace vis à vis du vieillissement électrique a pu être constaté: un claquage électrique sur résine époxy chargée en silice a donné lieu de façon reproductible, à une accélération du scénario de la charge d'espace, dont en particulier l'arrivée précoce d'hétérocharges dans les derniers instants de vie précédant la rupture...cause ou conséquence ?

Dans ce travail nous nous sommes appliqués à définir l'existence de phénomènes potentiellement précurseurs d'un vieillissement électrique, et en considérant particulièrement la charge d'espace et l'électroluminescence. Par détour nous avons illustré - ainsi qu'il a déjà largement été fait auparavant - que ces époxy étaient chimiquement très instables, ce qui peut aussi conduire à une apparition de vacuoles ou une augmentation de la conductivité. Ainsi - au stade actuel - il nous manque la preuve de la création de vacuoles ou d'augmentation de la conductivité, comme une conséquence de la charge d'espace et des phénomènes collatéraux à l'EL (**Figure I 6**). C'est pourquoi nous proposons en perspective de ces travaux d'infirmer ou de confirmer ce schéma. Nous proposons pour cela qu'une étude des décharges partielles soit faite dans les conditions où l'EL et/ou la charge d'espace ont pu être révélées, comme révélateur de vacuoles. Nous proposons enfin d'approcher la question du stade initial de développement de ces vacuoles par des techniques d'imagerie par tomographie, ou par utilisation de colorants luminescents susceptibles de diffuser vers d'hypothétiques vacuoles naissantes (**Figure VI 9**).



Figure VI 9: Positionnement des perspectives

Enfin la proposition d'outils de diagnostic pourrait sembler à ce stade bien précoce. En effet, il semble que le problème industriel doit être approché d'un point de vue système alors que la question que nous nous sommes posée et les éclaircissements auxquels nous espérons avoir contribué sont de l'ordre de la physique. D'un point de vue système, plusieurs facteurs peuvent jouer sur le disfonctionnement du transformateur Trihal. Par exemple, il nous semble envisageable que le processus de vieillissement chimique de l'époxy puisse avoir des conséquences plus critiques que celles d'un vieillissement électrique, certes encore mal connu. Un autre facteur important semble être celui du défaut de mise en oeuvre. En effet, il est concevable que l'état de surface des éléments conducteurs ne soit pas totalement maîtrisé, ce qui pourrait engendrer des champs électriques anormaux, pouvant être critiques du point de vue vieillissement électrique.

Enfin il nous semble que le marqueur optique comme révélateur de phénomène chimique et électrique puisse être une bonne voie dans le domaine des outils de diagnostics à développer. Par ailleurs l'intérêt d'observer la charge d'espace en temps réel est non négligeable, vu le comportement sensible de celle ci lors des derniers instants de vie de l'isolant. Dans cette optique, la PEA a connu de grandes améliorations **[Foukunaga-02]**...



Conclusion

Dans une problématique de compréhension du processus de vieillissement des résines époxy sous contrainte thermo-électrique, nous nous sommes proposés d'en approcher les mécanismes physiques originels et de définir s'il existait une base scientifique pour la limitation à *quelques kV/mm (Confidentialité Schneider Electric)* du champ électrique de dimensionnement.

Dans le cadre de notre scénario de vieillissement électrique étayé au début de cette thèse, nous avons situé nos efforts de recherche dans la phase "amont": étude de la charge d'espace et de l'électroluminescence comme marqueurs du vieillissement électrique dans notre résine époxy.

Les principales techniques mises en œuvre ont été la mesure spatio-temporelle des charges d'espace par technique PEA, et la détection de l'électroluminescence. Ces deux techniques permettent d'évaluer l'existence et le comportement des marqueurs du vieillissement électrique tels que scénarisé en début de cette thèse. Notons que les informations disponibles à ce jour dans le domaine public et concernant ces phénomènes sont quasi-inexistantes.

Des densités critiques de charges d'espace ont été révélées, conduisant à un processus unique : création d'homocharge puis disparition au profit d'hétérocharge impliquant un renforcement du champ à l'interface. Il s'ensuit selon les conditions thermiques ou la présence ou non de charges minérales, un phénomène de claquage et d'autres phénomènes complexes. Une corrélation avec les courants a pu être faite, et a notamment permis de discuter la dynamique des charges non piégées. Nous avons à ce titre observé un fort phénomène de courant de transport dans les premiers instants de la relaxation ($U=0V$).

Sous contrainte alternative, nous avons mis en évidence un phénomène d'électroluminescence, dans la résine époxy pure, suivant un comportement à deux régimes, dont un régime principal marqué par un effet de seuil diminuant avec la température. L'analyse de cette électroluminescence est rendue complexe de par la cohabitation d'une luminescence spontanée dépendant au même titre que l'électroluminescence du potentiel oxydable de l'échantillon.

Au détour, il est apparu que cette résine était le siège de mécanismes de vieillissement chimique, par oxydation. Nous avons ainsi mis en évidence la modification de l'intensité d'une signature spectrale propre au durcisseur, après avoir imposé un vieillissement thermique. Par stimulation thermique, une forte luminescence spontanée de la résine époxy a été observée. Nous avons montré que ce phénomène nécessitait la présence d'oxygène, et qu'il avait pour origine essentiellement le composant durcisseur à anhydride. Il s'agit donc d'un phénomène d'oxyluminescence associé au durcisseur.

Nous avons aussi observé qu'aucun nouveau centre luminescent de la résine époxy réticulée ne semble être apparu en rapport avec son comportement durant et avant réticulation. En sorte, les centres luminescents des macro composants que sont la résine de base et le durcisseur sont inchangés par la réticulation. Enfin, un indicateur de réticulation semble avoir été trouvé au travers de légères dérives des signatures des centres luminescents et de leur changement prononcé d'intensité.

Dans les termes du projet initial qui a donné naissance à cette thèse, nous montrons finalement que les phénomènes de charge d'espace et d'électroluminescence sont clairement révélés dans cette résine époxy, avec une forte accélération des processus au-delà de 10kV/mm. [...] (*Confidentialité Schneider Electric*). Il reste à valider la phase en aval de notre modèle de vieillissement, à savoir: l'implication de la charge d'espace et de phénomènes collatéraux à l'électroluminescence dans la formation de vacuoles et/ou dans la modification critique des propriétés électriques, point sur lequel nous avons donné des perspectives.



Références

[Ahmed-97]

N. H. Ahmed and N. N. Srinivas, "Review of space charge measurements in dielectrics," *IEEE Trans. Dielect. & Elec. Insul.*, vol. 4, pp. 644-56, 1997.

[Allen-82]

N. S. Allen, J. P. Binkley, B. J. Parsons, G. O. Phillips, and N. H. Tennent, "Phosphorescence from Epoxy Resins: Evidence for an associated ground-state aggregate and triplet excimer," *Polym. Photochem.*, vol. 2, pp. 389-93, 1982.

[Alison-98]

J. M. Alison, "The pulsed electro-acoustic method for the measurement of the dynamic space charge profile within insulators," in *Space charge in solid dielectrics*, J. C. Fothergill and L. A. Dissado, Eds. Leicester: The Dielectrics Society, 1998, pp. 93-121.

[Bowen-68]

E. J. Bowen, *Luminescence in Chemistry*, D. Van Nostrand Company LTD. ed. London: The Camelot press LTD., 1968.

[Bui Ai-84]

Bui-Ai, Hoang-the-Giam, P. Destruel, M. Bendaoud, and M. Saidi, "Hydrostatic pressure effect on the electrical conductivity of low density polyethylene," presented at Conference-on-Electrical-Insulation-and-Dielectric-Phenomena, New York, pp. 448-54, 1984.

[Ciba-98]

Ciba, "Système de résine de coulée araldite," Ciba, Rueil-Malmaison 1998.

[Ciba-Geigy-95]

Ciba-Geigy, "Fiche de données de sécurité," Ciba-Geigy, Rueil-Malmaison 1995.

[Coelho-93]

R. Coelho and B. Aladenize, *Les diélectriques - Propriétés diélectriques des matériaux isolants*, Hermes ed. Paris, 1993.

[Crine-97]

J. P. Crine, "A molecular model to evaluate the impact of aging on space charges in polymer dielectrics," *Trans. Dielect. & Elec. Insul.*, vol. 4, pp. 487-95, 1997.

[Dissado-92]

L. A. Dissado and J. C. Fothergill, "Electrical degradation and breakdown in polymers," P. P. Ltd, Ed. London: IEEE, 1992.

[Dissado-97]

L. A. Dissado, G. Mazzanti, and G. C. Montanari, "The role of trapped space charges in the electrical ageing of insulating materials," *IEEE Trans. Dielect. & Elec. Insul.*, vol. 4, pp. 496-506, 1997.

[Fauvarque-93]

J.-F. Fauvarque, "Polymères pour isolants électriques." Paris: CNAM, 1993, pp. 273-318.

[Fischer-60]

R. F. Fischer, "Polyesters from epoxides and anhydrides," *J. Polym. Sci.*, vol. 44, pp. 155-72, 1960.

[Gallot-Lavallee-01]

O. Gallot-Lavallee, "Mesure des charges d'espace par la méthode électro-acoustique pulsée," *DEA Génie Electrique*. Toulouse: Université Paul Sabatier, 2001, pp. 1-29.

[Gallot-Lavallee-04a]

O. Gallot-Lavallee and G. Teyssède, "Space charge measurement in solid dielectrics by the pulsed electro-acoustic technique," presented at 8th International Conference on Solid Dielectrics, pp. 268-271, 2004.

[Gallot-Lavallee-04b]

O. Gallot-Lavallee, V. Griseri, G. Teyssède, and C. Laurent, "The pulsed electro-acoustic technique in research on dielectrics for electrical engineering: today's achievements and perspectives for the future," *Revue Internationale de Génie Electrique*, soumise, 2004.

[Gifford-02]

D. K. Gifford and D. G. Hall, "Emission through one of two metal electrodes of an organic light-emitting diode via surface-plasmon cross coupling," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 4315-7, 2002.

[Griseri-00]

V. Griseri, "The effects of high electric fields on an epoxy resin," *Thesis in Electrical Engineering*. Leicester: University of Leicester, 2000, pp. 1-205.

[Griseri-01]

V. Griseri, L. A. Dissado, J. C. Fothergill, C. Laurent, and G. Teyssède, "Photoluminescence, recombination induced luminescence and electroluminescence in epoxy resin," *J. Phys. D: Applied Physics*, vol. 34, pp. 2534-40, 2001.

[Griseri-02]

V. Griseri, L. Levy, D. Payan, T. Maeno, K. Fukunaga, and C. Laurent, "Space charge behaviour in electron irradiated polymers," presented at Conference-on-Electrical-Insulation-and-Dielectric-Phenomena, Cancun, pp. 922-5, 2002.

[Guillermin-04]

C. Guillermin, "Vieillissement électrique et thermique d'un composite résine époxy-silice : étude des charges d'espace et de la conduction," *Thèse en Physique*. Grenoble: Joseph Fourier Grenoble I, 2004, pp. 1-189.

[Holé-04]

S. Holé, A. Sylvestre, and S. Rowe, "The influence of filler particles on space charge measurements," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 37, pp. 1869-76, 2004.

[Houtmeyers-03]

J. Houtmeyers, *Livre blanc du chlore*, BelgoChlor c/o Fedichem ed. Bruxelles: BelgoChlor, 2003.

[Iizuka-99]

T. Iizuka, K. Yoshimoto, H. Takai, K. Fukunaga, and T. Maeno, "Measurement of space charge distribution in epoxy resin," *Elec. Eng. in Japan*, vol. 129, pp. 129-34, 1999.

[Jeroense-97]

M. Jeroense, *Charges and discharges in HVDC cables*. Delft: Delft University Press, 1997.

[Jonscher-84]

A. K. Jonscher and R. Lacoste, "On a cumulative model of dielectric breakdown in solids," *IEEE Trans. Elec. Insul*, vol. 19, pp. 567-77, 1984.

[Laurent-98]

C. Laurent, "Diélectriques solides et charges d'espace," *Traité de Génie Electrique - Techniques de l'ingénieur*, vol. D2, pp. 305-13, 1998.

[Lee-67]

H. Lee and K. Neville, *Handbook of epoxy resins*. New York: McGraw-Hill, 1967.

[Le Huy-90]

H. M. Le Huy, "Vieillissement d'un réseau époxy - anhydride," *Thèse en Mécanique et matériaux*. Paris: Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 1990, pp. 1-185.

[Le Huy-92a]

H. M. Le Huy, V. Bellenger, M. Paris, and J. Verdu, "Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. II- Depth distribution of oxidation products," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 35, pp. 171-9, 1992.

[Le Huy-92b]

H. M. Le Huy, V. Bellenger, and J. Verdu, "Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. I- mechanistic aspects," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 35, pp. 77-86, 1992.

[Li-95]

Y. Li, M. Aihara, K. Murata, Y. Tanaka, and T. Takada, "Space charge measurement in thick dielectric materials by pulsed electroacoustic method," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 66, pp. 3909-16, 1995.

[Maeno-99]

T. Maeno, "Calibration of pulsed electroacoustic method for measuring space charge density," *T. IEE Japan*, vol. 119-A, pp. 1114-9, 1999.

[Maeno-02]

T. Maeno and K. Fukunaga, "Portable space charge measurement system for space environment monitoring," presented at Conference-on-Electrical-Insulation-and-Dielectric-Phenomena, Cancun, pp. 853-5, 2002.

[Matsui-02]

K. Matsui, Y. Tanaka, T. Fukao, T. Takada, and T. Maeno, "Short-duration space charge observation," presented at Conference-on-Electrical-Insulation-and-Dielectric-Phenomena, Cancun, pp. 598-601, 2002.

[Mikes-02]

F. Mikes, F. Gonzales-Benito, B. Serrano, J. Bravo, and J. Baselga, "Fluorescence monitoring of polymerization reaction. A new method for treating fluorescence experimental data," *Polymer*, vol. 43, pp. 4331-9, 2002.

[Ollier-Durault-95]

V. Ollier-Durault, "Vieillissement de surfaces d'isolateurs en résine époxy-anhydride: rôles respectifs des UV et du champ électrique," in *Thèse en Physique option science et génie des matériaux*. Grenoble: Université Joseph Fourier, 1995, pp. 1-192.

[Piper-55]

W. W. Piper and F. E. Williams, "Theory of electroluminescence," *Phys. Rev.*, vol. 98, pp. 1809-13, 1955.

[Sanche-97]

L. Sanche, "Nanoscopic aspects of electronic aging in dielectrics," *IEEE Trans. Dielect. & Elec. Insul.*, vol. 4, pp. 507-49, 1997.

[Segui-00]

Y. Segui, "Diélectriques - Courants de conduction," in *Techniques de l'ingénieur*, vol. 301, 2000, pp. 1-12.

[Stevens-81]

G. C. Stevens, "Cure kinetics of Low epoxide/hydroxyl group ratio bisphenol A epoxy resin-anhydride system by infrared absorption spectroscopy," *Journal of applied polymer science*, vol. 26, pp. 4258-78, 1981.

[Stöcker-99]

H. Stöcker, F. Jundt, and G. Guillaume, *Toute la physique*, STEDI ed. Paris: Dunod, 1999.

[Sung-93]

C. S. P. Sung and N. H. Sung, "Fluorescence characterization of cure and water uptake in polymers and composites," *Materials Sci. Engineering*, vol. 162, pp. 241-7, 1993.

[Suzuki-02]

T. Suzuki, T. Sunose, I. Amasaki, and T. Ozawa, "Chimiluminescence of epoxy resin," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 77, pp. 87-91, 2002.

[Teyssède-01]

G. Teyssède, G. Tardieu, D. Mary, and C. Laurent, "Ac and dc electroluminescence in insulating polymers and implication for electrical ageing," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, pp. 2220-9, 2001.

[Xu-02]

Y. E. Xu and C. S. P. Sung, "UV, Luminescence, and FTIR characterization of cure reaction in bisphenol A diacyanate ester resin," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 9044-8, 2002.

[Zeller-84]

H. R. Zeller and W. R. Schneider, "Electrofracture mechanics of dielectric aging," *J. of Appl. Phys.*, vol. 56, pp. 455-9, 1984.

[Zeller-85]

H. R. Zeller, T. H. Baumann, and F. Stucki, "Microscopic models for aging in solid dielectrics," presented at International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Xi'ian (Chine), pp. 13-5, 1985.

[Zlatkevich-89]

L. Zlatkevich, *Luminescence techniques in solid state polymer research*, VIBO research, Inc. Pennsauken, New Jersey ed. New York and Basel, USA: Marcel Dekker, Inc., 1989.

NB: Un couple de lettres majuscules en bas de chaque figure, tient pour la référence de l'échantillon soumis à l'expérience et archivé suivant la même notation. Ex: (AA).



Index

Accélérateur (DY062).....	29
Arborescence	12
Charge de polarisation (dipolaire et déplacement électrique absolu)	18
Charge d'espace	18-91
Charge d'influence	18
Charge image.....	18
Charge minérale (SiO ₂).....	31
Chromophore	54
Conduction	15-121
Courant	57-121
CPG	29
DGEBA.....	29
Durcisseur (HY227).....	29
Electroluminescence	24-57-139
Epoxy (ou époque-ci)	7
Eprouvettes	34
FFT.....	40
Fluorescence.....	22
Gauss (ex. Poisson).....	21
Green Ostrogradski	21
Hétérocharge.....	20
Homocharge.....	20
IRTF	29
Luminescence	22-59
Luminescence spontanée	25-59
MTHPA.....	29
PEA	39-91
Phosphorescence.....	22
Photoluminescence	24-55-59
Résine de base (CY225).....	29
Réticulation.....	32
Rupture diélectrique	10-14-141
Spectre d'émission	54
Spectre d'excitation	54
Spectre moléculaire.....	23
Température de transition vitreuse (Tv=65°C, alias Tg)	29
Totale influence	21
Trihal	7
Vieillissement électrique.....	10-14-141



Table des notations pour la conduction

Notation	Signification	Unité
q	Charge électrique élémentaire	(1.602×10^{-19} C)
l	Distance moyenne entre les extremums du puits de potentiel	(m)
E	Champ électrique appliqué	(V/m)
k	Constante de Boltzmann	(1.380×10^{-23} J/K)
T	Température	(K)
J	Densité surfacique de courant	(A/m ²)
J_0	Densité surfacique du courant porteur	(A/m ²)
ϕ'	Profondeur du puits de potentiel que voit un ion sans champ électrique appliqué	(eV)
ϕ	Hauteur de barrière que doit franchir un porteur issu de l'électrode métallique ou notion de puits dans le volume	(eV)
$\phi_0 = E_c - E_F$	Hauteur de barrière en l'absence de champ électrique appliqué	(eV)
E_c	Niveau de bande de conduction du diélectrique	(eV)
E_F	Niveau de Fermi du métal	(eV)
$A = 4\pi mk^2 / h^3$	Constante de Richardson-Schottky	(A/m ²)
m	Masse de l'électron	(Kg)
h	Constante de Planck	(6.626×10^{-34} J.s)
$\beta_s = (q^3 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2}$	Constante de Schottky	(SUI)
ϵ_0 et ϵ_r	Respectivement la permittivité absolue et relative	$\epsilon_0 : 8.854 \times 10^{-12}$ (A.s/V.m)
$A' = q^3 / 8\pi\hbar\phi_0$	Constante de l'effet tunnel	(SUI)
$A'' = 4(2m)^{1/2}\phi_0^{3/2}$	Constante de l'effet tunnel	(SUI)
V_u et V_{yl}	Tension de transition (électrons/ trou injectés, constituent l'espèce dominante; tension (traped filled limit) (saturation du piégeage)	(V)
$\mu = v' / E$	Mobilité du porteur de charge électrique	(m ² /V.s)
v'	Vitesse moyenne du porteur de charge électrique	(m/s)
$\frac{n}{n_t}$	Fraction de porteurs injectés libres par rapport aux porteurs piégés	(sans dimension)
l	Nombre variant entre 0 et 3, fonction de la distribution des pièges en énergie	(sans dimension)
L	Epaisseur du diélectrique	(m)
$\beta_{PF} = (q^3 / \pi\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2}$	Constante de Poole-Frenkel	(SUI)
$\tau = \tau_0 \exp[\frac{Ea}{kT}]$	Temps de relaxation d'un dipôle	(s)
Ea	Energie d'activation liée à l'environnement du dipôle	(e.V)



Olivier Gallot-Lavallée, "Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension," *Thèse en Génie électrique*. Toulouse III: Université Paul Sabatier, 03 décembre 2004, pp.1-194

Résumé: La résine époxy dont ce travail fait l'objet, trouve son application dans les transformateurs moyenne et haute tension. Sa particularité est d'être renforcée par des particules métalliques et minérales et d'être utilisée au dessus de sa température de transition vitreuse ($T_g=65^\circ\text{C}$). La durée de vie de cette résine - comme celle de tout isolant organique de type polymère - peut être conditionnée par la contrainte électrique et notamment par des mécanismes de dégradation et de rupture diélectrique. En amont de cela il y a le vieillissement électrique dont aucun mécanisme physique n'est à ce jour démontré. Une hypothèse cependant est avancée : la charge d'espace et l'électroluminescence seraient des marqueurs de vieillissement électrique. Dans les termes de cette hypothèse, nous avons voulu comprendre le comportement de cette résine vis-à-vis de la charge d'espace, de l'électroluminescence, du courant, et de la photoluminescence. Nous avons notamment révélé que des phénomènes de charge d'espace et d'électroluminescence tiennent place dans cette résine époxy, avec une forte accélération des processus au-delà de 10kV/mm. Il reste à valider la phase en aval de notre modèle de vieillissement, à savoir : l'implication de la charge d'espace et de phénomènes collatéraux à l'électroluminescence dans la formation de vacuoles et/ou dans la modification critique des propriétés électriques, phénoménologie usuellement associée à la question du vieillissement électrique.

Mots clés: Polymère, Résine époxy, Luminescence, Electroluminescence, Charge d'espace, PEA

Abstract: The epoxy resin on which this work is based finds its application in transformers for low and high voltage. Its characteristic is to be reinforced by metal and mineral particles and to have a working temperature above its glass transition temperature ($T_g=65^\circ\text{C}$). The life time of the resin - like that of any organic insulator of polymeric type - is conditioned by the electric stress and in particular by degradation mechanisms and dielectric breakdown. Upstream from that there is the mechanism of electric ageing on which no physical description exists to date. However, an assumption is put forward: space charge accumulation and electroluminescence would constitute markers of electric ageing. Following this assumption, we undertook to bring understanding on the behaviour of this resin with respect to space charge, electroluminescence, current and photoluminescence. We have especially revealed that electroluminescence and space charge accumulation phenomena are active in this epoxy resin, with a strong acceleration of the processes beyond 10kV/mm. The steps downstream to the ageing model remains to be validated, namely: the implication of space charge and of side phenomena to electroluminescence in the formation of voids and/or in the critical modification of electric properties, that are phenomenologies usually associated to the question of electric ageing.

Keys words: Polymer, Epoxy resin, Luminescence, Electroluminescence, Space charge, PEA

Directeur de thèse: Christian LAURENT

Laboratoire d'accueil: Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse UMR5003 (UPS/CNRS), 118 Route de Narbonne, 31062, Toulouse Cedex 4